



HAL
open science

Étude des supercondensateurs par dynamique moléculaire : un modèle tout-atome et polarisable de l'électrolyte

Camille Bacon

► **To cite this version:**

Camille Bacon. Étude des supercondensateurs par dynamique moléculaire : un modèle tout-atome et polarisable de l'électrolyte. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS301 . tel-03882039

HAL Id: tel-03882039

<https://theses.hal.science/tel-03882039>

Submitted on 2 Dec 2022

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 de doctorat

Pour l'obtention du grade de
Docteur de Sorbonne Université

École doctorale Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre (ED388)

Étude des supercondensateurs par dynamique moléculaire : un modèle tout-atome et polarisable de l'électrolyte

présentée par

Camille BACON

Sous la direction de Mathieu SALANNE et Patrice SIMON

Soutenue le *20 Septembre 2022* devant un jury composé de :

Mme. Simona ISPAS Rapporteure
M. Jean-Marc LEYSSALE Rapporteur
Mme. Monica CALATAYUD-ANTONINO Examinatrice
Mme. Encarnacion RAYMUNDO-PIÑERO Examinatrice
M. Mathieu SALANNE Directeur de thèse
M. Patrice SIMON Co-directeur de thèse

Remerciements

Pour certains, un travail de thèse de trois ans peut sembler durer une éternité. Cependant, mon doctorat au sein du laboratoire PHENIX a été l'occasion de faire de nombreuses rencontres professionnellement et humainement enrichissantes. Grâce à elles, mes trois années sont passées très rapidement, comme les calculs d'un code bien parallélisé. Voici quelques mots pour remercier ceux qui ont participé, de près ou de loin, à ce travail.

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Mathieu Salanne, pour m'avoir transmis la passion de la recherche et de la simulation. Son expertise, son optimisme, sa patience et la grande confiance qu'il m'a accordée, m'ont permis de m'épanouir dans ce travail de thèse. Merci également à mon co-encadrant, Patrice Simon, du laboratoire CIRIMAT pour m'avoir suivi durant ces trois années ainsi que pour m'avoir rappelé que la réalité expérimentale n'est pas aussi idéale que les modèles théoriques. Evidemment, ce travail de recherche ne se serait pas aussi bien déroulé sans l'aide de mon encadrante officieuse, Alessandra Serva, et son soutien sans faille sur tous les aspects de la thèse : technique, scientifique et humain. *Grazie mille!* Enfin, j'ai eu la chance de bénéficier du suivi et des précieux conseils de Céline Merlet tout au long de mon doctorat, je l'en remercie.

Je souhaite remercier Alessandro Coretti pour l'agréable collaboration qui a permis d'améliorer le modèle polarisable de Metalwalls. Merci également, à Benjamin Rotenberg pour les multiples échanges scientifiques que j'ai eu avec lui, Pierre Ilien pour avoir répondu avec pédagogie et patience à mes questions de physique statistique, Guillaume Jeanmairet pour son aide avec l'outil PLUMED et les nombreux bugs informatiques et enfin Marie Jardat pour m'avoir accompagné dans ma mission d'enseignement et plus largement pour avoir rendu la vie au laboratoire conviviale.

Merci aussi à Gérard Guillard et à la cellule administrative, ainsi qu'à Laurent Michot pour la gestion administrative de cette thèse.

Je remercie l'équipe pédagogique et l'équipe de la plateforme TP qui m'ont permis d'enseigner dans d'excellentes conditions.

Un grand merci à Jeanne, Roxanne et Tsu-Yao avec qui j'ai partagé les diverses étapes de la thèse, les bons moments : molsim, conférences, formations ainsi que les moments plus intenses que sont la rédaction ou la soutenance.

Merci également à tous les non permanents avec qui j'ai partagé ces trois années au laboratoire ou autour d'un verre : Minh-Thé, Etienne, Sébastien, Jeongmin, Dominika, Jesse, Nidhal, Thomas, Iurii, Giovanni, Samuel, Loïc, Laura, Claire, Sarrah, Pierre, Sivagen, Ousmane, Andris, Thiago, Kyle, Lydia, Sirine, Katya, Sheng, Xiliang, Antonio, Alice, Alexandros, Mesut, Anthony, Stella, Ali, Floriane.

Je tiens à exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres du laboratoire PHENIX pour m'avoir accueilli avec bienveillance. J'y ai passé de très bons moments.

Enfin, je termine ces quelques mots en remerciant Laura pour son soutien de tous les jours et la fastidieuse relecture de cette thèse, ainsi qu'à ma famille pour m'avoir soutenu durant ces trois années.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 2 |
| 1 Problématique | 6 |
| 1.1 Introduction aux supercondensateurs | 7 |
| 1.2 Quelques notions théoriques | 15 |
| 1.3 Propriétés des électrolytes et des électrodes | 18 |
| 1.4 Caractérisations expérimentales des supercondensateurs | 25 |
| 1.5 Conclusion | 29 |
| 2 Méthodologie | 32 |
| 2.1 Principes généraux de la dynamique moléculaire | 33 |
| 2.2 Modélisation et calcul des interactions | 36 |
| 2.3 Calcul des propriétés issues des simulations | 42 |
| 2.4 Objectif de la thèse et systèmes étudiés | 45 |
| 2.5 Conclusion | 49 |
| 3 L'interface graphite / liquide ionique : modèle tout-atome | 54 |
| 3.1 Charge des électrodes au cours du temps | 55 |
| 3.2 La double couche électrochimique | 56 |
| 3.3 Adsorption des ions | 61 |
| 3.4 Absence de surécantage | 70 |
| 3.5 Capacité | 73 |
| 3.6 Conclusion | 76 |
| 4 L'interface graphite / liquide ionique : influence des interactions de van der Waals | 78 |
| 4.1 Interactions à courte portée et systèmes électrochimiques | 79 |
| 4.2 Densité d'énergie | 81 |
| 4.3 Structure en couches | 84 |
| 4.4 La première couche, en détail | 86 |
| 4.5 Propriétés dynamiques | 90 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.6 | Energies de van der Waals et coulombienne | 93 |
| 4.7 | Conclusion | 96 |
| 5 | L'interface graphite / liquide ionique : polarisation de l'électrolyte | 98 |
| 5.1 | Phénomène de polarisation et modèles | 99 |
| 5.2 | Implémentation dans MetalWalls | 102 |
| 5.3 | Polarisation des ions de la double couche électrochimique | 107 |
| 5.4 | Influence de la polarisation sur la première couche | 114 |
| 5.5 | Atténuation de la structure en couche | 116 |
| 5.6 | Dynamique de charge accélérée | 118 |
| 5.7 | Conclusion | 119 |
| 6 | Mécanismes de charge dans des électrodes nanoporeuses | 122 |
| 6.1 | Liquide ionique pur | 124 |
| 6.2 | Mélange acétonitrile / EMIM-TFSI | 130 |
| 6.3 | Temps de charge et capacité | 136 |
| 6.4 | Conclusion | 138 |
| | Conclusion et perspectives | 140 |
| | Annexe A | 144 |
| | Bibliographie | 160 |

Introduction

Le GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) alerte depuis des décennies de l'impact du réchauffement climatique sur la stabilité mondiale[1]. Or, le réchauffement est très largement dû à l'utilisation d'énergies émettrices de CO₂, principalement le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Limiter l'impact du réchauffement climatique implique une réduction drastique, urgente et pérenne de l'utilisation de ces énergies carbonées.

En 2015, plus de 80% de l'énergie consommée dans le monde était issue d'énergies fossiles [2]. A consommation constante, les réserves disponibles étaient estimées : en 2017 à 50 ans pour le gaz naturel, à 132 ans pour le charbon et à 50 ans pour le pétrole en 2019 [3, 4]. Cependant, pour respecter les objectifs de l'accords de Paris et limiter la hausse des températures "nettement en dessous de 2°C par rapport aux niveaux préindustriels" d'ici à 2100, une grande partie de ces réserves ne doit pas être extraite. Selon une étude [5], 30% des réserves de pétrole, 50% des réserves de gaz et 80% des réserves de charbon doivent rester sous terre. Si des quantités plus importantes sont extraites cela signifie que la quantité de CO₂ relâchée dans l'atmosphère est plus grande que la limite fixée par le GIEC pour atteindre les objectifs de l'accord de Paris. Par ailleurs, la France a pris des engagements importants afin de limiter le réchauffement climatique qui ont conduit à différentes propositions politiques ambitieuses. La proposition la plus récente est d'atteindre une émission nette de zéro CO₂ d'ici 2050 en France [6]. Seul, le progrès technique et scientifique ne permettra pas de répondre à ces défis. La solution viendra principalement d'un profond changement économique, sociétal et comportemental. Néanmoins, trouver des technologies plus vertueuses pour l'environnement pourrait faciliter la transition du système actuel.

Selon l'ADEME (Agence française de l'énergie et de l'environnement), le secteur des transports était responsable de 39% des émissions de gaz à effet de serre en France en 2015 [7]. Pour décarboner ce secteur, il est nécessaire de trouver des alternatives aux carburants fossiles. Actuellement, le remplacement du parc de véhicule par l'équivalent électrique est la seule solution techniquement et économiquement viable, comme en témoigne l'augmentation de nouvelles immatriculations de voitures électriques en France depuis quelques années [8]. Il s'agit de produire l'électricité à partir de sources non ou peu émettrices de CO₂, l'électricité est alors sto-

ckée, généralement dans des batteries, puis restituée lors de l'utilisation du véhicule. Cependant, les problématiques liées à la recharge, à l'autonomie et à la durée de vie de ces dispositifs de stockage électrique sont des freins importants au déploiement des véhicules électriques.

Le stockage électrique est également un enjeu important dans le domaine des appareils électriques mobiles tel que les téléphones, ordinateurs portables ou appareils photos. En France, en 2018, le tonnage des batteries mises sur le marché, hors utilisation pour l'automobile et l'industrie, correspond à plus de 10 000 tonnes avec une augmentation de 2% par rapport à 2017. Il y a en moyenne 21 piles et batteries par habitant en France [9]. Pour autant, des problématiques liées à la sécurité, la durée de vie et la recyclabilité de ces appareils demeurent.

Pour ces raisons, la recherche dans le domaine du stockage électrique est très actif. Actuellement, qu'il s'agisse du transport ou des appareils électriques mobiles, le moyen de stockage électrique le plus mature est l'utilisation du stockage électrochimique [10]. Ce terme regroupe, principalement, deux types de dispositifs : la batterie et le supercondensateur. Ils présentent des similitudes dans leur fonctionnement, mais leurs performances les rendent plutôt complémentaires. En effet, la batterie stocke une quantité d'énergie plus importante que le supercondensateur tandis que celui-ci peut délivrer une plus grande puissance et fonctionner sur un bien plus grand nombre de cycles de charge/décharge sans diminution de ses performances. Le supercondensateur affiche également des rendements plus élevés que la batterie. Pour autant, la batterie reste la solution utilisée majoritairement à l'heure actuelle. En effet, bien que de nombreuses applications ont recours aux supercondensateurs, la faible quantité d'énergie stockée limite leurs utilisations. Ainsi, d'importants efforts de recherche sont entrepris afin d'augmenter la quantité d'énergie stockée. La suite de ce travail se concentre sur l'étude des supercondensateurs.

Les supercondensateurs sont constitués de deux électrodes qui baignent dans une solution, appelée l'électrolyte qui est constituée d'espèces chargées électriquement, les ions. L'énergie stockée provient de l'adsorption des ions à la surface des électrodes. Ce phénomène, bien que déjà étudié d'un point de vue expérimental et théorique, n'est pas encore totalement compris [11] et il reste de nombreuses questions à élucider. Quelle géométrie et matériaux d'électrodes permet de maximiser l'énergie stockée ? Comment diffusent les ions au sein des électrodes ? Quelle combinaison électrolyte/électrode choisir ? L'étude expérimentale de ces dispositifs permet d'obtenir de nombreuses informations, comme par exemple la quantité d'énergie stockée ou la durée de vie. Cependant, seul, certains résultats sont difficiles à interpréter. Dans ce cadre, l'étude par simulation est complémentaire à l'étude expérimentale et permet d'éclairer le fonctionnement des supercondensateurs.

L'étude par simulation des supercondensateurs consiste à modéliser les phénomènes physico-chimiques qui ont lieu. Il existe de nombreuses méthodes pour modéliser ces phénomènes. La

dynamique moléculaire permet d'étudier l'évolution dans le temps, et à l'échelle atomique, d'atomes ou de molécules. Lors de ce travail, la dynamique moléculaire classique est utilisée car elle permet de simuler des systèmes de taille et de durée suffisamment grandes pour étudier les phénomènes d'adsorptions des ions sur les électrodes. Modéliser le fonctionnement des supercondensateurs n'est pas nouveau et depuis le début des années 2000 de nombreuses études ont été réalisées avec cette méthode. Cependant, pour des questions de temps de calcul ou de simplification des modèles, des approximations sont souvent faites. Par exemple, les molécules ne sont pas représentées à l'échelle atomique mais sous forme de grains plus grossiers [12, 13], les effets de polarisation des ions ne sont pas pris en compte ou encore la géométrie des électrodes est grandement simplifiée. Grâce à l'augmentation des ressources informatiques disponibles, de l'utilisation d'algorithmes plus efficaces et du développement de modèles plus réalistes pour représenter ces systèmes, il est désormais possible de simuler plus fidèlement les supercondensateurs.

L'objectif de cette thèse est d'étudier des modèles de supercondensateurs plus complexes et réalistes afin de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption des ions sur les électrodes. Le premier chapitre introduit les supercondensateurs. Dans le deuxième chapitre, nous rappelons les principes généraux de la dynamique moléculaire. Le troisième chapitre se concentre sur l'étude d'un système modèle avec une géométrie d'électrode simple (graphite) mais en utilisant une description tout-atome des molécules de l'électrolyte : un liquide ionique. Le quatrième chapitre analyse l'impact des interactions de van der Waals entre les ions et les électrodes sur les performances du système. Le cinquième chapitre s'intéresse à l'ajout des phénomènes de polarisation de l'électrolyte dans le modèle. Enfin, dans le dernier chapitre, un système avec une géométrie d'électrode plus réaliste sera étudié : des électrodes de carbones nanoporeux.

Chapitre 1

Problématique

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1.1 | Introduction aux supercondensateurs | 7 |
| 1.1.1 | Du condensateur au supercondensateur et à la batterie | 7 |
| 1.1.2 | Le supercondensateur en détail | 10 |
| 1.1.3 | Fabrication | 11 |
| 1.1.4 | Les différents types de supercondensateurs | 12 |
| 1.1.5 | Performances et utilisations | 13 |
| 1.2 | Quelques notions théoriques | 15 |
| 1.2.1 | Premiers principes sur le stockage d'énergie | 15 |
| 1.2.2 | La double couche électrochimique | 16 |
| 1.3 | Propriétés des électrolytes et des électrodes | 18 |
| 1.3.1 | L'électrolyte | 18 |
| 1.3.2 | L'électrode | 22 |
| 1.4 | Caractérisations expérimentales des supercondensateurs | 25 |
| 1.4.1 | Caractérisations électrochimiques | 25 |
| 1.4.2 | Microbalance à quartz | 27 |
| 1.4.3 | Isothermes d'adsorption | 28 |
| 1.5 | Conclusion | 29 |

1.1 Introduction aux supercondensateurs

Les supercondensateurs (SCs) sont des dispositifs de stockage de l'énergie basés sur le phénomène physico-chimique de l'adsorption d'ions à l'interface avec des électrodes chargées. Ils ont pour avantage de se charger ou décharger sur des temps très courts (quelques secondes). Ils peuvent donc fournir de fortes puissances. Le premier brevet de SC a été déposé en 1957 par General Electric, mais c'est la Nippon Electric Corporation qui en premier a utilisé la dénomination "supercapacitor". C'est elle aussi qui est à l'origine des premiers succès commerciaux de ces dispositifs qui étaient alors principalement utilisés dans des systèmes de secours de mémoire pour l'électronique. Depuis, cette technologie a atteint une maturité technico-économique dans de nombreux domaines [14].

1.1.1 Du condensateur au supercondensateur et à la batterie

Etant donné que le principe d'un SC est assez similaire au condensateur, dans ce paragraphe le fonctionnement du condensateur est détaillé dans un premier temps puis, sont expliquées les différences avec un SC. Enfin, une comparaison avec le fonctionnement des batteries est aussi faite.

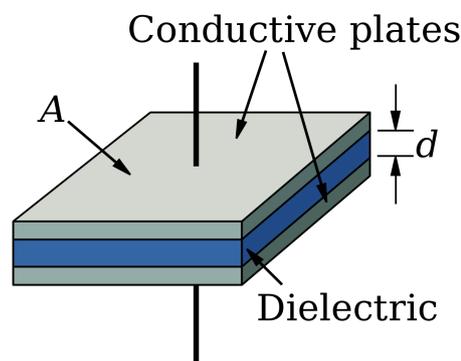


FIGURE 1.1 – Schéma simplifié d'un condensateur.

Dans un condensateur, le stockage de l'électricité est basé sur l'électrostatique. Comme montré dans la Figure 1.1, le condensateur est composé de deux plaques métalliques planes qui se font face, appelées électrodes. Elles sont séparées par un milieu diélectrique isolant, qui empêche le passage de charges électriques entre elles. Enfin, les électrodes sont reliées entre elles par un conducteur qui est connecté au reste du circuit électrique.

Pour charger le condensateur, un générateur de tension ou de courant impose une différence de potentiel entre les électrodes. Un courant électrique s'amorce et des charges positives d'un côté et négative de l'autre apparaissent sur les électrodes. A chaque charge positive, une charge

négative lui fait face sur l'autre électrode. C'est de cette façon que l'énergie électrique est stockée. Lorsque le condensateur est déchargé, la différence de potentiel disparaît et les charges stockées sur l'électrode négative se déplacent vers les charges positives pour les annuler. Le déplacement de charges crée un courant électrique de sens opposé à celui de la charge. Ce courant vient alimenter électriquement le circuit auquel est connecté le condensateur.

Ce processus extrêmement réversible fonctionne sur un nombre de cycles charge/décharge quasi illimité sans diminution des performances, la durée de vie de ces dispositifs étant très importante. Par ailleurs, l'apparition des charges sur les électrodes a lieu en un temps très court, ce qui permet d'obtenir des puissances très élevées. En revanche, la quantité d'énergie stockée est limitée.

La quantité d'énergie est proportionnelle à sa capacité, elle-même proportionnelle à la surface des électrodes et à la distance qui les sépare :

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}CU^2 \\ C &= \varepsilon \frac{A}{d} \end{aligned} \tag{1.1}$$

avec C la capacité en farad (F), U la différence de potentiel appliquée entre les électrodes, appelée aussi tension, en Volt (V), ε la permittivité du diélectrique, A la surface de l'électrode (m^2) et d , la distance qui sépare les électrodes (m). La quantité d'énergie stockée est donc limitée, d'une part, par la surface utile des électrodes qui se fait face, et d'autre part, par la distance séparant les électrodes. Cette distance ne peut être indéfiniment réduite, car l'épaisseur du diélectrique doit être suffisante pour éviter la circulation des charges entre les électrodes.

La puissance délivrée est liée à la tension appliquée et à la résistance électrique du système R :

$$P = \frac{U^2}{4R} \tag{1.2}$$

Pour augmenter la quantité d'énergie stockée, il est possible d'introduire un électrolyte à la place du diélectrique et ainsi de former un SC. Un électrolyte est un matériau, souvent liquide, mais aussi solide, constitué en partie ou totalité d'ions. Lorsque les électrodes se chargent, les ions, de charges opposées à l'électrode, présents dans l'électrolyte migrent vers les électrodes et s'adsorbent à la surface pour compenser l'apparition des charges sur celle-ci.

L'ajout de l'électrolyte a principalement deux conséquences. Premièrement, une augmentation de la quantité d'énergie stockée. En effet, les électrodes n'ayant plus à se faire face, la surface utile sur laquelle les ions peuvent s'adsorber, appelée surface spécifique, peut être beaucoup plus grande. Généralement, des électrodes poreuses sont utilisées dans les SCs. Par ailleurs, en plus des interactions électrostatiques, des interactions inter-moléculaires sont éga-



FIGURE 1.2 – Un SC de la marque Maxwell, ici nommé “ultracapacitors”.

lement mises en jeu. Enfin, la distance séparant les ions adsorbés et l’électrode est très faible, ce qui impacte positivement la quantité d’énergie stockée (cf équation 1.1) du système. En revanche, la résistance de l’électrolyte diminue sa puissance [15]. De plus, l’ajout d’un électrolyte n’a que peu d’impact sur la réversibilité du processus, en conséquence, la durée de vie des SCs reste très importante ($> 10^6$ cycles sans diminution de performances) [16]. Un exemple de SC commercialisé est affiché sur la Figure 1.2.

Pour augmenter encore la quantité d’énergie, il est possible d’utiliser des matériaux qui permettent des réactions chimiques d’oxydo-réduction réversibles et donc réaliser une batterie. La Figure 1.3 détaille les composants d’une batterie Li-ion. Le principe de fonctionnement est le suivant : les ions présents dans l’électrolyte réagissent au contact des électrodes et transfèrent des charges. En plus de l’augmentation de la quantité d’énergie stockée, cela a plusieurs conséquences. Tout d’abord, les réactions d’oxydoréduction ont lieu dans le volume de l’électrode ce qui permet un grand nombre de réactions. La deuxième conséquence est que les ions doivent s’insérer dans le volume de l’électrode avant de réagir. Or, ils ont plus de difficulté à diffuser que dans le bulk (la partie de l’électrolyte suffisamment éloignée des électrodes pour ne pas en ressentir leurs effets), cela signifie que la résistance du système augmente et la puissance diminue. Enfin, les réactions ne sont pas totalement réversibles ce qui limite la durée de vie des batteries ($\sim 500 - 3\,000$ cycles) [17, 18].

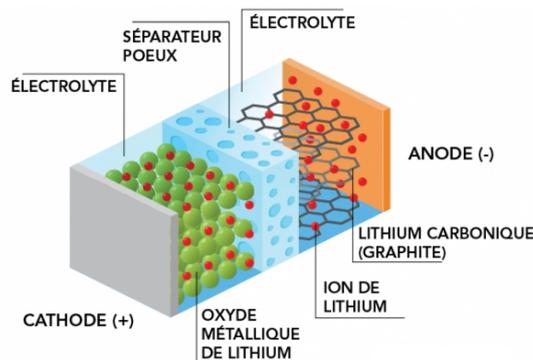


FIGURE 1.3 – Schéma d’une batterie Li-ion.

1.1.2 Le supercondensateur en détail

La Figure 1.4 schématise un SC. Celui-ci est constitué principalement de quatre composants : le collecteur de courant et la matière active qui, ensemble, forment une électrode, le séparateur et l'électrolyte.

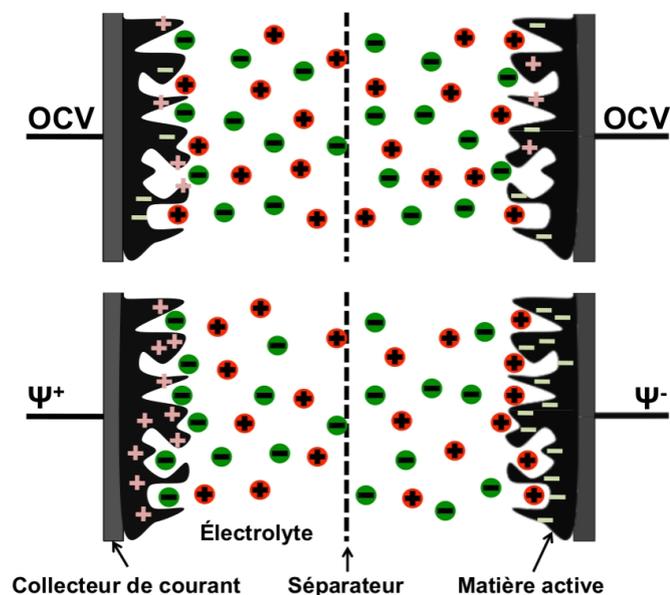


FIGURE 1.4 – Schéma décrivant un SC à double couche électrochimique. Les sphères vertes représentent les anions, les sphères rouges les cations constituant l'électrolyte, les - blancs et les + roses représentent les charges qui s'accumulent sur les électrodes. L'image du haut représente le SC lorsqu'aucune tension n'est appliquée (open circuit voltage - OCV). Il est alors déchargé. L'image du bas représente le système lorsqu'une tension est appliquée (égale à $\psi^+ - \psi^-$), il est alors chargé. Tiré de la référence [12].

- La matière active est la partie de l'électrode en contact avec l'électrolyte. Elle joue un rôle clé dans le processus de stockage de la charge. Elle doit offrir une bonne conductivité électronique et une surface en contact avec l'électrolyte la plus grande possible.
- Le collecteur de courant relie la matière active au circuit externe. Il doit conduire efficacement les électrons pour limiter la résistance interne et être stable chimiquement avec l'électrolyte.
- Le séparateur trempe dans l'électrolyte. Il doit empêcher le contact des électrodes, qui amènerait à un court-circuit et à un risque d'embrasement. Cependant, il doit permettre le passage des ions. Il doit être également stable chimiquement avec l'électrolyte.
- Enfin, l'électrolyte est composé d'ions, éventuellement dissous dans un solvant, ou dans un solide. Lors de la charge du système, les ions viennent s'adsorber à la surface de la matière active. Il doit afficher une bonne conductivité ionique, une faible viscosité et être stable chimiquement et thermiquement.

1.1.3 Fabrication

Les manières de concevoir des SCs sont variées et dépendent des marchés commerciaux ciblés : de taille réduite pour l'électronique, des systèmes plus grands pour l'amélioration de la stabilité des réseaux électriques, et enfin, les plus gros appareils sont réservés au stockage d'énergie.

Pour fabriquer un SC, cinq étapes sont nécessaires :

- Fabrication de l'électrode
- Mise en place du séparateur
- Assemblage de l'électrode avec les collecteurs de courant et les connexions externes
- Imprégner les électrodes par l'électrolyte
- Insertion dans le boîtier

La fabrication de l'électrode consiste, généralement, à venir enrober un mélange de matière active et de liant sur le collecteur de courant. C'est une étape importante car si la matière active vient à se séparer du collecteur, la résistance du système augmente et les performances du dispositif diminuent. Le liant est utilisé pour assurer une bonne cohésion entre les différentes particules de la matière active ainsi qu'entre la matière active et le collecteur de courant. La quantité de liant utilisée doit être la plus faible possible pour permettre à l'électrolyte de s'imprégner sur l'électrode, de limiter la résistance du système (car il s'agit souvent d'un isolant électrique) et, enfin, ne pas augmenter la masse du système inutilement. Le liant le plus utilisé est le polytetrafluoroéthylène (PTFE) car il est stable chimiquement. Le liant est en proportion 3-5% par rapport à la matière active. Pour les systèmes avec un électrolyte organique (un sel dissous dans un solvant organique) le collecteur de courant est souvent une feuille d'aluminium. Lorsqu'un électrolyte aqueux (un sel dissous dans de l'eau) est utilisé, l'aluminium ne peut pas être employé car il réagit avec l'eau, c'est donc principalement un mélange de nickel et d'acier inoxydable qui est utilisé.

Le séparateur est mis en place en l'intercalant entre les deux électrodes. Les principales caractéristiques sont : une faible masse et faciliter le passage des ions (être poreux à 50-80%) pour limiter l'impact sur la résistance du système (le séparateur participe à environ 30% de la résistance totale du système). L'épaisseur du séparateur est déterminée à partir de ses propriétés mécaniques, car généralement, dans le processus de fabrication, les électrodes sont enroulées autour du séparateur. En conséquence, l'épaisseur de celui-ci doit être suffisante pour résister aux contraintes mécaniques lors de l'assemblage. L'épaisseur est, habituellement, comprise entre 15 et 50 μm . La plupart des SCs utilisent les fibres de cellulose comme matériaux de séparateur, mais d'autres polymères sont également utilisés.

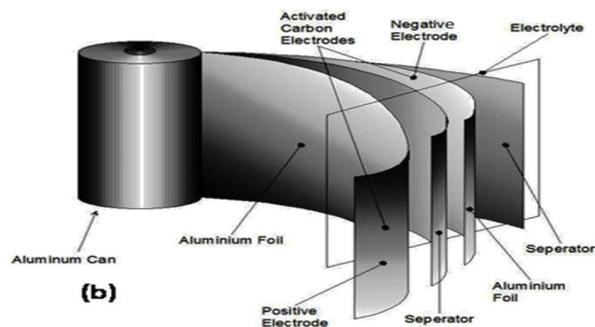


FIGURE 1.5 – Schéma d'assemblage d'un SC. Tiré de la référence [19].

Les électrodes et le séparateur sont imprégnés par l'électrolyte, avant d'être assemblés dans le boîtier. En fonction du type de conception du SC, l'assemblage final est différent. Pour les dispositifs de stockage d'énergie qui sont les plus volumineux, l'assemblage est réalisé par enroulage des électrodes et du boîtier. Un joint est intercalé entre le boîtier et les électrodes pour assurer l'étanchéité et éviter les courts-circuits. La Figure 1.5 schématise l'assemblage [14].

1.1.4 Les différents types de supercondensateurs

Il existe trois classes de SCs, chacune faisant appel à différents phénomènes pour stocker l'énergie [10, 11, 17, 20]. La Figure 1.6 schématise le fonctionnement pour les deux premières technologies.

- Le SC à double couche électrochimique (Electrical Double Layer Capacitor, EDLC) stocke l'énergie à partir de l'adsorption des ions à la surface de l'électrode. Il s'agit du type de SCs qui délivre les puissances les plus importantes et dont la cyclabilité est la plus grande.
- Le SC pseudo-capacitif stocke l'énergie via des réactions d'oxydoréduction en plus de l'adsorption des ions à l'interface. A la différence des batteries, les réactions ont lieu uniquement à la surface de l'électrode. Ces réactions sont rapides et relativement réversibles. Leurs caractéristiques se situent à mi-chemin entre la batterie et le EDLC. La puissance délivrée est plus importante que pour les batteries, mais plus faible que pour les EDLC, à l'inverse la quantité d'énergie est plus faible que pour les batteries mais plus grande que pour les EDLC. Enfin, le nombre de cycles se situe aussi entre les deux technologies.
- Le SC hybride combine, une électrode de type EDLC, et une électrode de type batterie. L'électrode de type batterie permet de stocker une grande quantité d'énergie tandis que l'électrode type SC permet de délivrer de fortes puissances. Ce système offre donc les avantages des deux systèmes. Cependant, sa faible cyclabilité limite son utilisation.

| | EDLC | Pseudo-capacitif | Hybride |
|----------------------|------|------------------|---------|
| Densité d'énergie | - | + | ++ |
| Densité de puissance | ++ | + | + |
| Cyclabilité | ++ | - | -- |

TABLEAU 1.1 – Récapitulatif des forces et faiblesses des différentes technologies de SCs.

Les forces et faiblesses des trois classes de SC sont récapitulées dans le tableau 1.1. Dans la suite de ce travail, lorsque le terme SC sera utilisé sans précision, il s'agira du type EDLC.

1.1.5 Performances et utilisations

Lorsque les SCs sont utilisés pour des applications mobiles, ce sont les densités (massique) d'énergies en Wh/kg et densités (massique) de puissances en W/kg qui sont les caractéristiques les plus importantes. Elles sont calculées en divisant la quantité d'énergie stockée ou la puissance délivrée par la masse du dispositif. Les densités volumétrique d'énergie ou de puissance, respectivement en Wh/L ou W/L, sont aussi parfois utilisées pour comparer les différentes technologies.

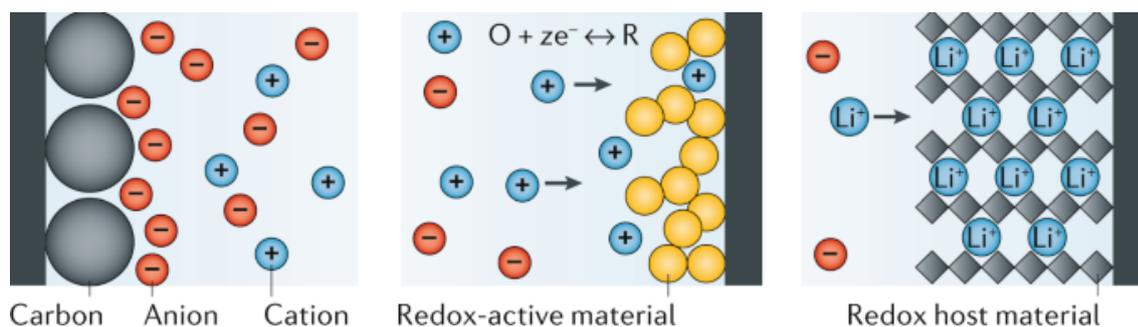


FIGURE 1.6 – Schéma décrivant les phénomènes à l'interface avec l'électrode. La Figure de gauche représente le fonctionnement pour un SC EDLC, au milieu et à droite pour un pseudo-capacitif. Tiré de la référence [21].

De nos jours, la batterie reste la solution très majoritairement utilisée dans le cadre du stockage électrochimique, comme en témoignent les marchés. En effet, bien que le marché du SC soit en constante augmentation (passant d'environ 0.5 milliard de dollars en 2019 à environ 1.5 milliards de dollars d'ici 2025), il reste très inférieur au marché de la batterie (qui lui passera de 92 milliards de dollars en 2020 à plus de 150 milliards de dollars en 2025) [22, 23]. La principale raison réside dans la quantité d'énergie disponible, qui est généralement la caractéristique centrale dans le choix du dispositif. Alors que celle-ci est limitée à 5-10 Wh/kg pour les SCs, les batteries Li-ion offrent des densités bien supérieures, autour de 70-250 Wh/kg [15, 17, 18]. En conséquence, les batteries Li-ion répondent plus efficacement aux besoins actuels, malgré certains désavantages comme leur durée de vie.

Le tableau 1.2 résume les principales caractéristiques des condensateurs, des SCs et des batteries [24, 25]. Ainsi, la Figure 1.7 (diagramme de Ragone) permet de situer ces systèmes en fonction de leurs densités de puissance et d'énergie. Au vu de leurs caractéristiques, ces technologies sont plutôt complémentaires que concurrentes. Par exemple, certains véhicules électriques associent les batteries et les SCs : la forte densité d'énergie de la batterie permet d'alimenter le moteur lorsque celui-ci roule, tandis que la forte densité de puissance du SC assure l'allumage du moteur, les phases d'accélération ou la récupération de l'énergie lors des freinages.

| | Condensateur | SC | Batterie |
|-----------------------------|--------------|-------------------|--------------|
| Densité d'énergie (Wh/kg) | 10^{-1} | 10^1 | 10^2 |
| Densité de puissance (W/kg) | 10^5 | 10^4 | 10^3 |
| Temps de charge/décharge | ns - ms | s - min | min - heures |
| Efficacité (%) | ~ 100 | 75-95 | 50-90 |
| Cyclabilité | $+\infty$ | $5-10 \cdot 10^5$ | 10^3 |

TABLEAU 1.2 – Principales caractéristiques des trois technologies de stockage de l'électricité.

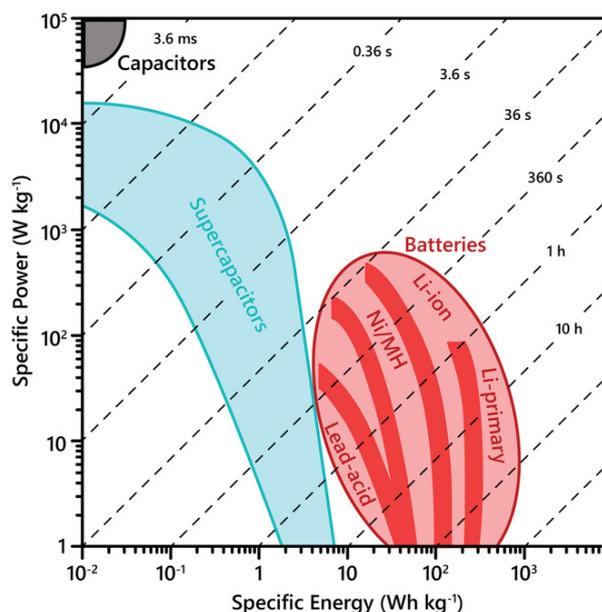


FIGURE 1.7 – Diagramme de Ragone qui permet de classer les condensateurs, SCs et batteries en fonction de leurs caractéristiques : densité d'énergie et densité de puissance. Tiré de la référence [26].

Pour autant, de nombreuses applications fonctionnent à partir de SCs uniquement. En particulier, les systèmes qui nécessitent de fréquents cycles de charge/décharge, comme par exemple, les grues portuaires, les outils de bricolage, les flashes des appareils photo. En Chine, certains

bus fonctionnent uniquement à partir de SCs. Comme le montre la Figure 1.8, des bornes de recharge sont installées à chaque arrêt, permettant une recharge rapide durant la montée/descente des passagers. Les arrêts sont suffisamment rapprochés pour des recharges fréquentes. Des camions de ramassage d’ordures ou de livraison utilisent aussi des SCs. Enfin, ces systèmes peuvent aussi être employés comme système de récupération de l’énergie de freinage (dans les tramways) [15, 27].

1.2 Quelques notions théoriques

1.2.1 Premiers principes sur le stockage d’énergie

Nous avons vu dans les sections précédentes que la densité d’énergie est une limitation majeure pour l’utilisation des SCs dans les applications de stockage de l’énergie mobiles. D’après l’équation 1.1, il est possible de jouer sur deux paramètres pour augmenter la densité d’énergie : appliquer une tension plus importante entre les électrodes, ou trouver des couples matériaux/électrolytes affichant de plus grandes capacités. Notamment, la tension de fonctionnement est limitée par la fenêtre électrochimique des composants du système. Il s’agit de la gamme de potentiel pour laquelle le couple électrode/électrolyte est stable chimiquement. Au-delà, les réactions chimiques vont réduire la durée de vie du système. Pour augmenter la densité d’énergie, il est possible de choisir un électrolyte disposant d’une large fenêtre électrochimique.



FIGURE 1.8 – Bus fonctionnant uniquement à partir de SCs.

La capacité représente la quantité de charges stockées sur l’électrode pour une différence de potentiel donnée. Elle peut être calculée selon l’équation 1.3. Elle varie en fonction du couple électrode/électrolyte choisi.

$$C = \frac{Q}{U} \quad (1.3)$$

avec Q la charge en Coulombs (C) portée par une électrode et U la différence de potentiel appliquée.

Par ailleurs, les SCs disposent de deux interfaces entre l'électrolyte et les électrodes. Cela correspond à deux condensateurs montés en série, et la capacité totale peut être calculée selon :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C^+} + \frac{1}{C^-} \quad (1.4)$$

avec C , C^+ et C^- respectivement la capacité totale, de l'électrode positive et de l'électrode négative.

La capacité définie précédemment est aussi appelée capacité intégrale pour la différencier de la capacité différentielle. La capacité différentielle est la variation de la charge stockée avec la variation de la différence de potentiel, elle est calculée selon l'équation 1.5. Si la charge totale sur les électrodes se comporte comme une fonction affine du potentiel, la capacité intégrale et différentielle sont identiques.

$$C_{\text{diff}} = \frac{\delta Q}{\delta U} \quad (1.5)$$

La capacité est généralement exprimé en unités massique ou surfacique afin de comparer à masse ou surface d'électrode égale. Elles sont obtenues selon les équations suivantes :

$$\begin{aligned} C_m &= \frac{1}{m} \frac{Q}{U} \\ C_S &= \frac{1}{S} \frac{Q}{U} \end{aligned} \quad (1.6)$$

avec m , la masse de matière active d'une électrode et S , la surface de l'électrode accessible aux ions. C_m est exprimé en F/g et C_S en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Une autre caractéristique importante des SCs est la densité de puissance, qu'il est possible de calculer selon l'équation 1.2. Elle dépend du potentiel appliqué ainsi que de la résistance totale du système qui doit être la plus faible possible. La résistance totale correspond à la somme de toutes les résistances en série. Parmi ces résistances, les plus importantes sont : la résistance de l'électrode, la résistance de l'électrolyte au sein de l'électrode, et la résistance dans la porosité du séparateur.

1.2.2 La double couche électrochimique

Afin de décrire l'interface entre une surface chargée et un électrolyte, plusieurs modèles analytiques ont été proposés dans la littérature. Le premier à introduire le concept de double couche électrochimique est Helmholtz [28]. Dans ce modèle, représenté sur la Figure 1.9, les charges de l'électrode sont compensées par une couche d'ions de charges opposées adsorbés à la surface (appelés contre-ions, tandis que l'ion de même charge que l'électrode est appelé co-ion). La capacité est obtenue selon l'équation 1.7.

$$C = \frac{A\epsilon_0\epsilon}{d} \quad (1.7)$$

avec A l'aire de la surface chargée, ϵ_0 la permittivité absolue du vide, ϵ la permittivité de l'électrolyte relative à la permittivité du vide et d la distance entre le centre de masse des ions adsorbés et la surface. Plusieurs hypothèses sont faites dans ce modèle : les charges ioniques sont supposées ponctuelles, le solvant est représenté implicitement par la permittivité de l'électrolyte, aucun contre-ion n'est présent à l'interface, les phénomènes thermiques sont négligés et la géométrie de l'électrode est supposée plane.

Gouy et Chapman ont adapté le modèle d'Helmholtz pour prendre en compte l'agitation thermique et la présence de contre-ions à l'interface [29, 30]. La variation de potentiel entre l'électrode et la couche d'ions n'est plus linéaire (modèle d'Helmholtz) mais exponentielle.

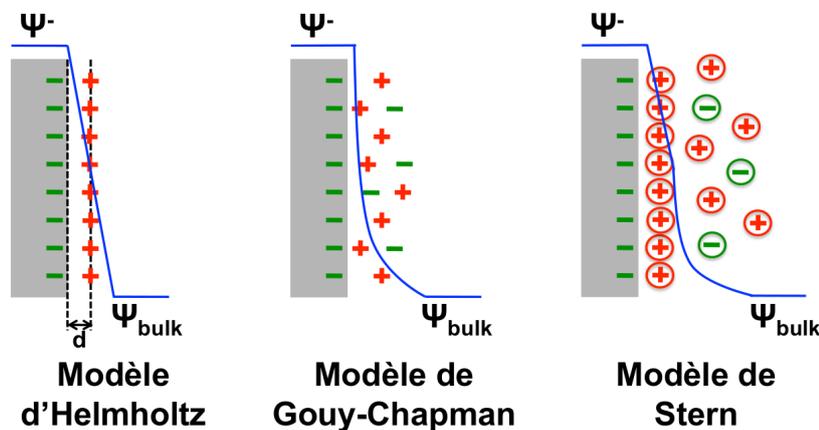


FIGURE 1.9 – Représentation de l'interface électrode/électrolyte pour les modèles d'Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern, et du potentiel électrostatique. Ψ représente le potentiel. Tiré de la référence [12].

Le modèle de Stern, quant à lui, combine les deux modèles précédents [31]. L'interface est constituée d'une couche d'ions de charges opposées adsorbés et une seconde couche plus diffuse similaire au modèle de Gouy-Chapman. La capacité obtenue correspond à la capacité en série de la couche d'Helmholtz et de Gouy-Chapman :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (1.8)$$

avec C_H la capacité issue du modèle d'Helmholtz et C_{GC} la capacité issue du modèle de Gouy-Chapman.

Tous ces modèles sont adaptés à l'étude d'électrolytes peu concentrés et à l'interface avec une surface uniformément plane. Ils ne parviennent donc pas à reproduire l'organisation à l'in-

terface avec un électrolyte concentré comme, par exemple, un liquide ionique, ni lorsque la surface de l'électrode est complexe tel que dans le cas des électrodes poreuses.

Récemment, Kornyshev a proposé un nouveau modèle issu de la théorie de champ moyen pour décrire les électrolytes concentrés [32]. En particulier, le volume des ions est pris en compte dans ce modèle, les phénomènes stériques y sont donc reproduits. Alors que dans les modèles précédents, les capacités différentielles obtenues étaient constantes, les résultats du modèle proposé par Kornyshev prévoient deux types de courbes pour la capacité différentielle en fonction du potentiel. La Figure 1.10 reproduit ces courbes, avec une courbe en forme de "bell-shape" lorsque le système est concentré en charge (par exemple les liquides ioniques), et une autre courbe en forme de "camel-shape" si l'électrolyte est plus dilué.

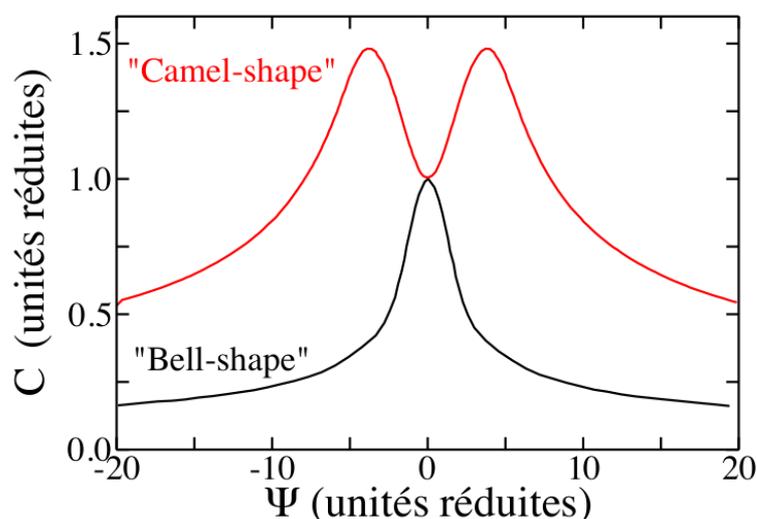


FIGURE 1.10 – Courbes de capacités différentielles en fonction du potentiel issues du modèle proposé par Kornyshev. Deux formes apparaissent, "Camel-shape" pour des électrolytes dilués et "bell-shape" pour des électrolytes plus concentrés en ions. Tiré de la référence [12].

Néanmoins, ce modèle a plusieurs limites. Tout d'abord, les corrélations entre ions ne sont toujours pas prises en compte, ni les fluctuations locales, ce qui peut être important dans le cas des liquides ioniques. De plus, dans le cas de géométrie d'électrode plus complexe, comme des pores, le modèle ne fonctionne pas.

1.3 Propriétés des électrolytes et des électrodes

1.3.1 L'électrolyte

Le choix de l'électrolyte est crucial pour obtenir de bonnes performances. Ses principales caractéristiques doivent être : être stable sur une large fenêtre électrochimique, avoir une faible

viscosité et une forte conductivité ionique sur sa gamme de température de fonctionnement. La première caractéristique impacte la densité de puissance et d'énergie, tandis que la seconde influence la résistivité du système, qui, elle-même impacte aussi la densité de puissance. L'électrolyte doit pouvoir être utilisé sur une gamme de températures qui dépend des applications visées, idéalement entre -60°C et $+100^{\circ}\text{C}$. Sur cette gamme de température, l'électrolyte ne doit pas se solidifier, ni bouillir. Il doit aussi avoir une température d'auto-inflammation et d'inflammabilité plus élevée. Enfin, l'électrolyte doit avoir un impact environnemental réduit : être recyclable, avoir une faible volatilité et une faible toxicité. Le coût est également une caractéristique essentielle.

Actuellement, les SCs commercialisés utilisent deux types d'électrolytes différents : les électrolytes aqueux et organiques. Les premiers consistent en la présence d'ions dans l'eau (H_2SO_4 ou KOH), tandis que dans les seconds, l'eau est remplacée par un solvant organique et d'autres ions sont utilisés (TEA-BF_4). La concentration en ions est généralement autour de 1 mol/L . Enfin, il existe un troisième type d'électrolyte susceptible d'être utilisé : les liquides ioniques. Ils font l'objet de nombreuses recherches, mais pour l'instant leurs coûts restent prohibitifs. Les liquides ioniques sont des sels purs et liquides à basse température. Les liquides ioniques dont le point de fusion est inférieur à 100°C sont appelés "Room Temperature Ionic liquids". Ce sont ces liquides ioniques qui sont étudiés pour les SCs.

Les électrolytes aqueux ont l'avantage de présenter une forte conductivité ionique ($\sim 1\text{ S/cm}$), et ainsi afficher d'importantes densités de puissance. Les électrolytes utilisés sont généralement H_2SO_4 ou KOH pour des solutions respectivement acides ou basiques dans l'eau. Le désavantage de ces électrolytes est une faible densité d'énergie à cause de l'étroite fenêtre électrochimique de l'eau (1.23 V). La stabilité chimique étant liée aussi au matériau de l'électrode, une étude a montré que l'utilisation d'électrodes négatives et positives différentes permet d'obtenir des différences de potentiel de fonctionnement plus importante, jusqu'à 1.6 V [33]. Enfin, des potentiels encore plus élevés (2 V) ont été obtenus en utilisant des solutions à pH neutre (Na_2SO_4 ou Li_2SO_4). Les électrolytes aqueux ont aussi pour avantage d'être produits facilement.

Contrairement aux solutions aqueuses, les électrolytes organiques ont pour inconvénient une plus faible conductivité ionique (20 à 50 fois) et un coût plus important. Cependant, ils sont plus stables chimiquement, permettant d'être utilisés à des différences de potentiel plus élevées, jusqu'à 2.8 V . Grâce à cet avantage, leur densité d'énergie est plus élevée que celle des électrolytes aqueux. En conséquence, la plupart des dispositifs commerciaux utilisent des solutions organiques, généralement l'acétonitrile ou le carbonate de propylène. Le carbonate de propylène a une large fenêtre électrochimique comparé à l'acétonitrile, mais sa plus forte viscosité limite ses performances à basse température. Le sel employé est principalement le tetraethylammonium

tetrafluoroborate (TEA-BF₄). La conductivité étant liée à la concentration en sel, celle-ci doit être optimisée afin d'obtenir les meilleures performances. D'autres électrolytes ont été étudiés dans le but d'augmenter la fenêtre électrochimique. Cependant, le gain en terme de stabilité chimique se fait au détriment de la viscosité, limitant la densité de puissance. Au global, les résultats n'ont pas montré d'augmentation significative des performances par rapport aux deux électrolytes habituellement utilisés.

Dans le but d'augmenter la densité d'énergie, une forte attention a été portée aux électrolytes qui disposent d'une fenêtre électrochimique plus large encore que les solvants organiques. Les liquides ioniques sont, comme mentionné précédemment, de bons candidats, car leur tension de fonctionnement se situe autour de 4V. Ils ont également d'autres avantages, par exemple, ils sont stables chimiquement à haute température (au-delà de 80°C), peu combustibles et faiblement volatiles. Cependant, leurs principaux défauts sont : une forte viscosité et une faible conductivité ionique (< 10mS/cm), ce qui diminue leur densité de puissance. Leur coût est aussi très important, à l'heure actuelle, leur utilisation commerciale se limite au rôle de solvant pour des réactions organiques [34]. Néanmoins, les liquides ioniques offrent une large variété de caractéristiques. Etant constitué d'un cation et d'un anion, il est possible d'adapter les performances en modifiant uniquement l'un des deux ions, leurs propriétés pouvant être distinctes.

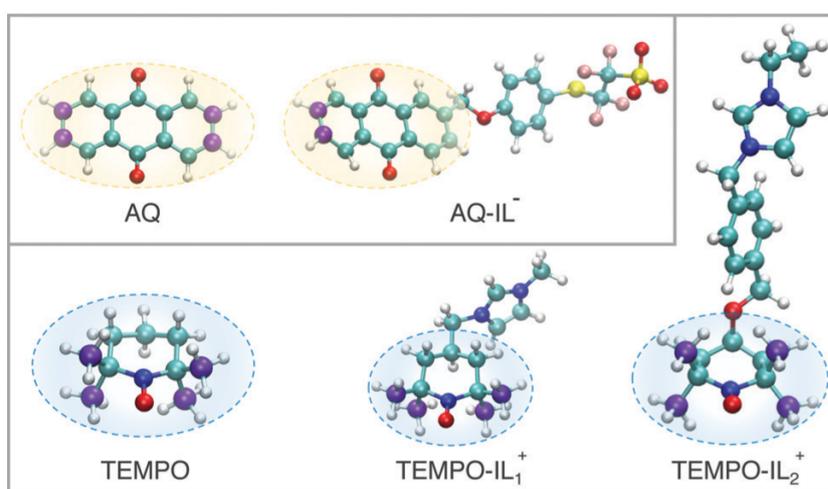


FIGURE 1.11 – Molécule d'anthraquinone (AQ), 2-methyloxaphenylperfluorosulfonate-anthraquinone (AQ-IL⁻), 2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxyl (TEMPO), methylimidazolium-TEMPO (TEMPO-IL₁⁺) et methylimidazolium-p-xylyloxa-TEMPO (TEMPO-IL₂⁺). Ces molécules sont appelées “Biredox Ionic Liquids”. Tiré de la référence [35].

Récemment, une nouvelle classe de liquide ionique a attiré l'attention, il s'agit d'ions fonctionnalisés avec des espèces “redox”, c'est-à-dire permettant des réactions d'oxydo-réduction rapides et réversibles. Un exemple de ce type de molécules est détaillé dans les références [36, 35], et les molécules sont schématisées sur la Figure 1.11. Enfin, des électrolytes solides à base

de liquides ioniques ont été aussi étudiés, en particulier les liquides ioniques polymères et les ionogels, cependant ils affichent de faible conductivité ioniques [37, 17, 25]. Les caractéristiques des différents électrolytes sont résumées dans le tableau 1.3.

| | Solvants Aqueux | Solvants organiques | Liquides ioniques |
|-------------------------|-----------------|---------------------|-------------------|
| Conductivité | ++ | + | - |
| Fenêtre électrochimique | - | + | ++ |
| Coût | + | - | -- |

TABLEAU 1.3 – Récapitulatif des forces et faiblesses des différentes familles d'électrolytes.

Certaines propriétés sont comparées pour différents électrolytes sur la Figure 1.12. Les solvants alternatifs font référence à des électrolytes avec des solvants différents du carbonate de propylène ou de l'acétonitrile et le sel TEA-BF₄. Les sels alternatifs font référence à des électrolytes avec un sel autre que le TEA-BF₄ dissous dans le carbonate de propylène ou de l'acétonitrile. D'un point de vue global, l'augmentation de l'énergie se fait au détriment de la puissance.

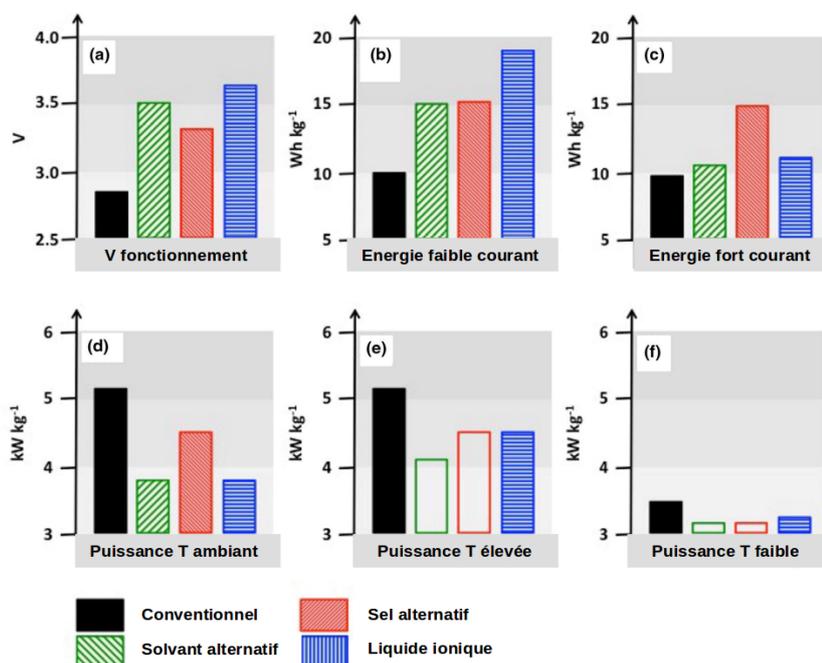


FIGURE 1.12 – Comparaison de la différence de potentiel de fonctionnement (a), la densité d'énergie pour un faible courant (0.1 A/g) (b), pour un fort courant (> 0.1 A/g) (c), la densité de puissance à température ambiante (d), à haute température (e) et à faible température (f). Les colonnes rouge et bleue pour les graphiques e) et f) sont des projections car aucune valeur n'est disponible dans la littérature. Les solvants conventionnels sont l'acétonitrile et le carbonate de propylène. Le sel conventionnel est TEA-BF₄. Adapté de la référence [38].

1.3.2 L'électrode

Dans la suite de ce paragraphe, l'électrode fera référence à la matière active.

L'électrode est le deuxième élément qui joue un rôle clé dans les performances. Elle doit satisfaire plusieurs critères, dont les principaux sont : être bon conducteur électronique, offrir une grande surface d'adsorption, appelée surface spécifique (Specific Surface Area : SSA) et avoir un coût limité [39]. Au vu de ces contraintes, le carbone est un bon candidat comme matériau d'électrode. Son processus de production est déjà bien établi, il peut offrir une large surface et est stable chimiquement.

Dans le cas des SCs pseudo-capacitifs, les électrodes doivent également favoriser des réactions d'oxydoréductions réversibles. Les principaux types de matériaux utilisés sont les oxydes métalliques et les polymères conducteurs. Ce sont les électrodes à base d'oxyde de ruthénium qui affichent les meilleures performances en terme de densité d'énergie et de puissance ainsi qu'en terme de nombre de cycles. En revanche, leur coût reste prohibitif.

En ce qui concerne les électrodes de carbone, il existe une large variété. Elles se différencient par le coût et l'abondance du matériau brut, par le coût et l'impact environnemental du processus de production, la géométrie et les performances énergétiques. La pureté du matériau est aussi importante. Une grande pureté permet de conserver de bonnes performances sur un plus grand nombre de cycles [40, 41]. Afin d'offrir une SSA élevée, les carbones nanoporeux sont particulièrement intéressants. Ils sont définis par la taille moyenne et la distribution des pores. Les pores sont classés en trois types selon la nomenclature IUPAC : les macropores, qui ont une taille supérieure à 50 nm, les mésopores qui sont compris entre 50 et 2 nm et les micropores qui ont une taille inférieure à 2 nm. Il a été montré que les SC dont les électrodes ont une taille de pore similaire à la taille des ions (les micropores) offrent les capacités les plus grandes [42, 43, 44] (Figure 1.13). Pour maximiser la capacité, il est possible d'adapter l'électrode en fonction des ions de l'électrolyte. Il a été montré également que la présence de mésopores à proximité des micropores améliorent les performances en facilitant l'accès des ions dans les micropores [45].

Parmi les carbones nanoporeux, les carbones activés sont les matériaux les plus utilisés commercialement, car ils ont l'avantage d'avoir une assez grande surface spécifique pour un coût relativement modeste [46]. Leurs structures désordonnées sont obtenues par activation à haute température physique, chimique ou physico-chimique de précurseurs organiques telles que la coque de la noix de coco, le bambou, la fibre de banane, les tiges de coton, de pailles de millet, le bois, le charbon, les algues ou des matériaux synthétiques. En fonction du précurseur utilisé et de la méthode d'activation, la taille de pore moyenne est différente, et peut être contrôlée en faisant varier la durée, la température ou la méthode d'activation [39]. Les valeurs

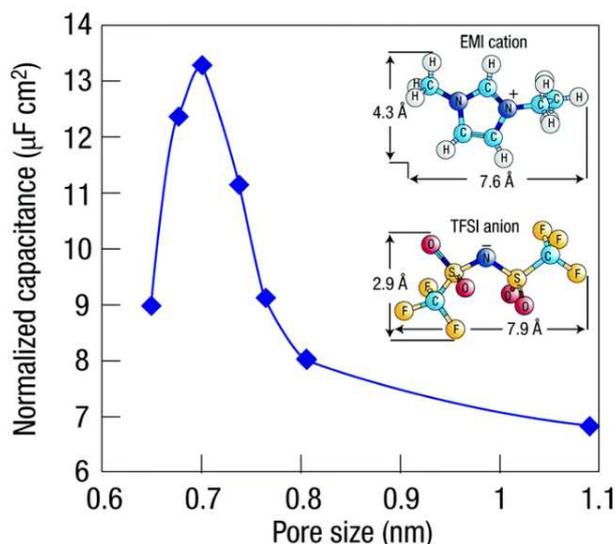


FIGURE 1.13 – Capacité en fonction de la taille moyenne des pores avec le liquide ionique EMIM-TFSI. Issue de la référence [43].

de capacité et de SSA obtenues se situent autour de 100 - 200F/g et 2000m²/g respectivement. La Figure 1.14 est un exemple des différentes étapes de préparation d'électrodes de carbones activés.

Les carbones dérivés de carbures (CDC) sont également utilisés commercialement, bien que de façon moins répandus que les carbones activés du fait de leur coût. Les carbures sont des composés chimiques où le carbone se mélange avec un autre élément, ici, un métal ou un métalloïde. Par un traitement chimique ou physique, ces atomes sont extraits. En fonction du carbure utilisé et du choix du traitement, les structures obtenues sont très diverses : de hautement désordonné à très ordonné (graphène, nanotube de carbone...). Pour obtenir un carbone nanoporeux, il existe trois principaux processus de production. Il est possible d'utiliser un traitement par chlore à haute température (> 600°C), la réaction est alors $MC + nCl_2 \rightarrow MCl_{2n} + C(s)$, avec M l'atome de métal ou métalloïde. La durée du traitement ainsi que la température ont un impact sur la taille moyenne des pores et permettent donc d'adapter l'électrode. La seconde méthode de production consiste à faire réagir le carbure avec une eau à haute température (200-1000°C) et à haute pression (~ 100MPa) souvent supercritique. Enfin, la dernière méthode consiste à décomposer le matériau dans le vide ou dans une atmosphère inerte à haute température, le point de fusion du carbone étant généralement supérieur à la plupart des métaux. Les CDC offrent de meilleures performances que les carbones activés (140F/g pour les CDC par rapport à 100F/g pour les carbones activés dans les mêmes conditions) grâce à une grande surface spécifique (1000 - 3000m²/g) et une faible distribution de tailles de pores, ce qui permet de cibler la taille de pores offrant les meilleures performances avec l'électrolyte utilisées [48].



FIGURE 1.14 – Différentes étapes de préparation pour obtenir des électrodes de carbones activés issues de pailles de millet ou de charbon. Tiré de la référence [47].

Les nanotubes de carbones sont obtenus lorsque des feuillets de graphite s'enroulent pour former des cylindres creux, synthétisés par croissance. Leurs avantages sont une faible distribution de tailles de pore, de l'ordre du nanomètre, une grande surface spécifique ($1000 - 3000 \text{ m}^2/\text{g}$), une faible résistivité et une grande stabilité chimique et mécanique. Néanmoins, le mauvais contact entre les nanotubes et le collecteur de courant réduit fortement la conductivité électronique. Ils affichent également une capacité limitée ($50-70 \text{ F/g}$ [49]). Il a été montré que des carbones activés, mélangés en faible proportion avec des nanotubes de carbones ($< 15\%$ massique), permettent d'augmenter la densité d'énergie en améliorant la diffusion des ions dans les pores. Cependant, les nanotubes de carbones qui offrent une grande surface spécifique restent coûteux [50, 51, 52].

Les oignons de carbones sont des nanoparticules quasi-sphériques dont la totalité de la surface est accessible. Ils permettent une grande densité de puissance, car les ions y accèdent facilement. Leur surface spécifique est assez faible ($500-600 \text{ m}^2/\text{g}$), ce qui limite leur capacité ($20-100 \text{ F/g}$). Ils sont généralement produits par recuit de poudre de nanodiamant [49].

Le graphène consiste en quelques feuillets de carbones issus du graphite. Du fait de sa géométrie, le graphène affiche une SSA théorique de $2670 \text{ m}^2/\text{g}$. Cependant, il est difficile d'obtenir de telles valeurs à cause de l'empilement de feuillets durant le processus de fabrication. Un des avantages du graphène est une grande conductivité électronique (10^6 S/cm). Les capacités obtenues sont de l'ordre de $100-200 \text{ F/g}$. Plusieurs méthodes ont été développées pour obtenir une unique couche de graphène. Deux semblent prometteuses : par exfoliation mécanique ou par oxydation puis réduction du graphite. Néanmoins, à l'heure actuelle, l'utilisation du graphène est limitée par l'absence de moyen de production bien établie.

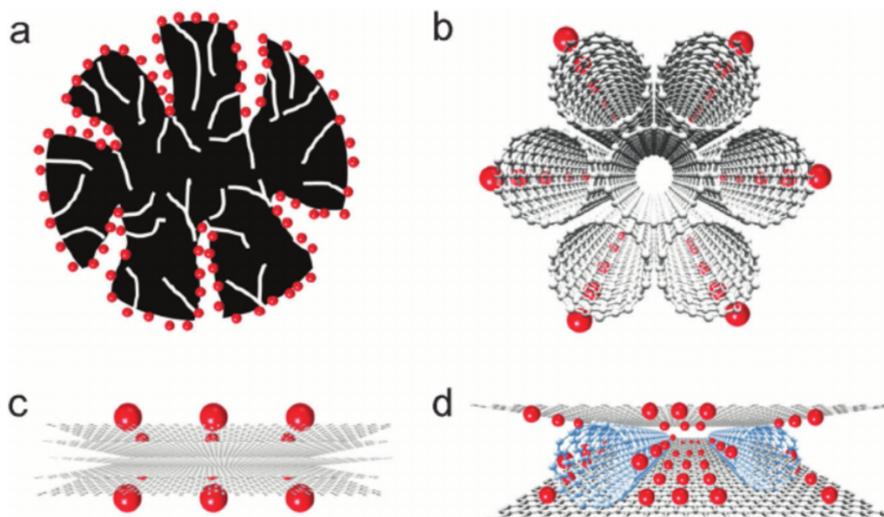


FIGURE 1.15 – Schéma de différents types d'électrodes : a) carbone activé, b) nanotubes de carbones, c) plans de graphène, d) nanotubes de carbone insérés dans des plans de graphène. Les boules rouges représentent des ions. Adapté de la référence [53].

Les carbones matriciels sont obtenus par la carbonisation de matériaux organiques de matrices sacrificielles inorganiques et poreuses. Ce procédé permet d'obtenir une taille de pore extrêmement précise, et une distribution très faible, voir une taille de pores unique. Par exemple, l'utilisation de zéolite comme matrice sacrificielle a permis d'obtenir un carbone poreux ordonné dont la capacité se situe autour de 140 - 190F/g [54], voire même 340F/g [55]. Ce type de matériau reste pour l'instant à l'étape de prototype et semble difficilement industrialisable à grande échelle. La Figure 1.15 schématise plusieurs types d'électrode.

Enfin, que ce soit comme électrode pour les EDLC, ou bien pseudo-capacitif, d'autres matériaux sont étudiés. Certains sont prometteurs, comme par exemple les MXenes [39, 49].

1.4 Caractérisations expérimentales des supercondensateurs

En fonction des différentes propriétés à caractériser, différentes méthodes expérimentales sont employées. Ici, deux aspects sont détaillés : d'une part, la détermination de la surface spécifique d'adsorption des électrodes et les phénomènes d'adsorption et de désorption de l'électrolyte au cours de la charge, et d'autre part, les valeurs de capacité, résistance et cyclabilité du SC.

1.4.1 Caractérisations électrochimiques

Pour connaître les performances d'un SC, principalement la densité d'énergie et de puissance, il est nécessaire de connaître la capacité et la résistance du système. Ces grandeurs

peuvent être obtenues grâce à différentes caractérisations électrochimiques [56] qui sont décrites dans ce paragraphe.

Voltammétrie cyclique

Le principe de la voltammétrie cyclique est d'appliquer une tension variant linéairement (rampe) sur les électrodes et de mesurer la réponse en courant (voir Figure 1.16). Les tensions maximales et minimales, U_1 et U_2 , sont les limites de la fenêtre électrochimique du système. La forme de la courbe I-U obtenue est carrée dans le cas des SCs.

A partir de l'équation 1.9, il est possible de calculer la capacité à une tension donnée [14].

$$Q_i = \left| \int idt \right|_{U_i} \quad (1.9)$$

avec Q_i la capacité à la tension $U = U_i$. La capacité totale est généralement calculée lors de la décharge du système, elle est obtenue selon l'équation suivante :

$$C = \frac{\int_{U_1}^{U_2} idt}{\int_{U_1}^{U_2} U dt} \quad (1.10)$$

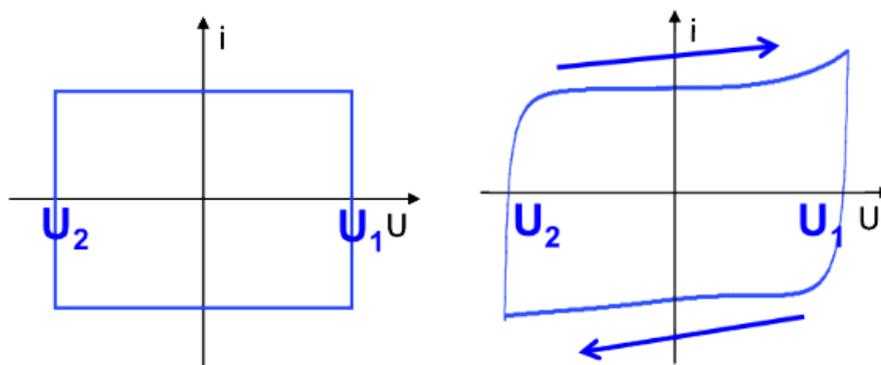


FIGURE 1.16 – Courbes intensité-potential obtenues lors d'une expérience de voltammétrie cyclique. Si le SC est idéal, on a un rectangle parfait (gauche). Les bords non droits du voltammogramme (droite) traduisent les résistances du système non idéal. Adapté de [57].

Cyclage galvanostatique

Le cyclage galvanostatique, ou chronopotentiométrie, consiste cette fois à imposer le courant et à mesurer la tension résultante. Cette technique permet d'obtenir principalement trois informations : la capacité, la résistance et la cyclabilité [58].

En imposant le courant, la variation de tension est obtenue selon l'équation :

$$U(t) = Ri + \frac{t}{C}i(U) \quad (1.11)$$

avec R la résistance du système en Ohm (Σ) et t le temps en seconde (s). La capacité peut donc être calculée en intégrant le courant sur la durée de la charge ou décharge :

$$C = I \frac{\Delta t}{\Delta U} \quad (1.12)$$

avec I le courant fixé, Δt le temps de charge ou décharge et ΔU la tension maximale. La résistance est obtenue à partir de la chute de tension qui a lieu lors de l'inversion de courant.

$$R = \frac{U_{\text{Chute}}}{\Delta I} \quad (1.13)$$

En réalisant de nouveaux cycles charge/décharge, la variation de la capacité et de la résistance est mesuré, et permet de déterminer la cyclabilité du SC.

1.4.2 Microbalance à quartz

La microbalance à quartz est une technique qui exploite les propriétés piézo-électriques du quartz. Il a été montré qu'en appliquant différent potentiel sur une électrode déposée sur le quartz, il est possible d'étudier les variations de masses en fonction du potentiel [59, 60] en mesurant la variation de la fréquence de résonance du quartz. Cette technique est appelée Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM). L'équation de Sauerbrey relie la variation de masse avec la fréquence de résonance du quartz définie selon :

$$\Delta m = -C_f \Delta f = -\frac{\sqrt{\rho \mu}}{2f_0^2} \Delta f \quad (1.14)$$

avec Δm la variation de masse, C_f la constante de calibration, ρ la densité du quartz, μ son module de cisaillement, f_0 la fréquence de résonance fondamentale du quartz et Δf la variation de la fréquence de résonance.

L'équipe de Patrice Simon, au laboratoire CIRIMAT à Toulouse, a réalisé plusieurs expériences d'EQCM pour étudier la cinétique de charge et décharge de SCs. Lors de ces expériences, une électrode d'or est déposée sur le quartz. Un second matériau est ensuite déposé sur l'électrode d'or. En fonction de l'électrode testée, le matériau déposé peut être un feuillet de graphite ou du carbone nanoporeux. L'électrode est ensuite imprégnée de l'électrolyte. Enfin, différent potentiels sont appliqués à l'ensemble du système afin de charger l'électrode. La courbe $f(Q) = \Delta m$ est ensuite tracée, avec Q la charge totale sur l'électrode. A partir des masses molaires des ions et du solvant constituant l'électrolyte, et suivant la loi de Faraday, il est pos-

sible d'estimer la proportion de contre-ions ou de co-ions qui viennent s'adsorber ou se désorber lors de la charge ou de la décharge.

Trois types d'électrodes différents ont été étudiés avec deux électrolytes différents. Une première série d'expériences a été réalisée pour étudier des électrodes nanoporeuses, avec deux tailles de pores moyens de 0.65 nm et 1 nm. Pour chacune de ces électrodes, deux électrolytes ont été testés : le liquide ionique pur 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) (EMIM-TFSI) et le mélange EMIM-TFSI à 2M dans l'acétonitrile [61]. Une deuxième série d'expérience a été réalisé par la suite. Cette fois, les mêmes électrolytes ont été utilisés, mais avec comme électrode un unique plan de graphite [62, 63]. Pour chacune de ces expériences, le système est dans un premier temps caractérisé électrochimiquement au moyen de la voltamétrie cyclique. Puis, pour une gamme de potentiels située dans la fenêtre électrochimique du système, la variation de masse est mesurée. La Figure 1.17 montre les résultats obtenus pour le système EMIM-TFSI pur / CDC, avec des pores moyens de 1 nm.

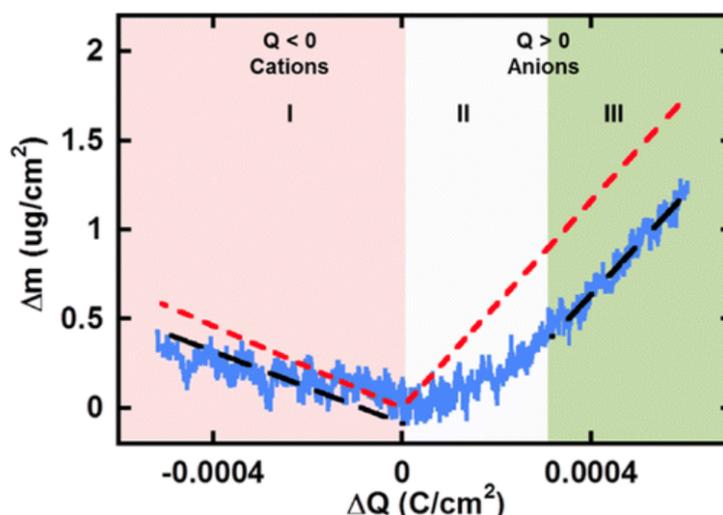


FIGURE 1.17 – Résultats obtenus pour une expérience d'EQCM avec des électrodes CDC nanoporeuses et le liquide ionique pur EMIM-TFSI. L'ordonnée correspond à la différence de masse entre l'électrode en OCV et différents potentiels. La différence de masse est exprimée en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, avec comme surface celle de l'électrode d'or. L'abscisse correspond à la variation de charge, exprimée en C/cm^2 . La courbe bleue correspond aux résultats de l'expérience et les courbes noires aux approximations linéaires. Les lignes rouges sont les variations de masse théoriques calculées à partir de la loi de Faraday. Tiré de la référence [61].

1.4.3 Isothermes d'adsorption

La géométrie, et en particulier la porosité, des électrodes a un impact sur les performances des SCs. Afin de mieux comprendre l'effet de la topographie sur la capacité, il est nécessaire de déterminer les propriétés structurales : le volume accessible ou la SSA, ainsi que la taille

moyenne et la distribution des pores. Bien qu'il soit impossible de décrire totalement la géométrie des électrodes nanoporeuses, des techniques permettent d'obtenir les principales informations sur la structure.

Parmi les techniques possibles, l'étude des isothermes d'adsorption gazeux est celle la plus utilisée. Lors de cette technique, un gaz sonde qui ne réagit pas avec le matériau de l'électrode est injecté dans l'électrode à différentes pressions. En fonction de la pression appliquée, les pores d'une certaine taille sont remplis. Le choix du gaz est particulièrement important pour l'étude des micropores. Généralement, le diazote à température d'ébullition (77 K) est utilisé. Néanmoins, il a été montré que le diazote a un accès limité aux pores. Comme alternative, l'argon de plus petite taille peut être utilisé à 87 K.

A partir des mesures d'isothermes d'adsorption obtenues et l'utilisation d'un modèle, il est possible de déterminer la taille moyenne et la distribution des pores ainsi que le volume et la SSA de l'électrode. Le choix du modèle est aussi important, car il impact les résultats obtenus. Le modèle Brunauer–Emmett–Teller considéré comme standard n'est pas très performant dans le cadre d'électrodes nanoporeuses. Des méthodes basés sur des variations de la théorie de la fonctionnelle de la densité peuvent être employé [64, 65, 66, 67], telle que la "Non-local density functional theory" [68] ou plus récemment la "Quenched solid density functional theory" [69].

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que les SCs, dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie, font partie des solutions aux remplacements des moteurs thermiques. Au vu de leurs performances, ils sont complémentaires aux batteries, notamment pour des applications qui nécessitent de forte puissance. Néanmoins, leur faible densité d'énergie limite leur utilisation.

Les SCs stockent l'énergie à partir des phénomènes d'adsorption des ions sur les électrodes. Pour obtenir de meilleures performances deux méthodes sont envisagées ici : l'utilisation d'un électrolyte avec une large fenêtre électrochimique, comme les liquides ioniques, et l'emploi d'électrodes qui offrent une grande surface d'adsorption, comme les carbones nanoporeux.

De plus, il a été montré expérimentalement [43], par simulations [70] et par la théorie [71] que la capacité est maximisé lorsque la taille des pores est similaire à celle des ions.

Or, les modèles théoriques précédemment développés ne parviennent pas à expliquer les mécanismes d'adsorption d'un électrolyte fortement concentré en ions dans des milieux fortement confinés. L'étude de ces systèmes peut permettre de déterminer les propriétés qui influencent la quantité d'énergie stockée, afin de cibler la combinaison électrolyte/électrode qui garantit les meilleures performances.

Il existe de nombreuses méthodes expérimentales permettant de caractériser ces phénomènes. Cependant, l'interprétation des résultats expérimentaux est difficile, car il s'agit d'un phénomène microscopique et donc difficilement observable. Dans le chapitre suivant nous verrons que l'utilisation de la modélisation par dynamique moléculaire permet d'apporter des informations complémentaires.

Chapitre 2

Méthodologie

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.1 | Principes généraux de la dynamique moléculaire | 33 |
| 2.1.1 | Deuxième loi de la mécanique classique | 33 |
| 2.1.2 | Quelques notions de physique statistique | 34 |
| 2.1.3 | Conditions aux limites périodiques | 35 |
| 2.2 | Modélisation et calcul des interactions | 36 |
| 2.2.1 | Interactions au sein de l'électrolyte | 36 |
| 2.2.2 | Modélisation des électrodes à potentiel constant | 39 |
| 2.2.3 | Interactions à courte et longue portées et sommation d'Ewald | 41 |
| 2.3 | Calcul des propriétés issues des simulations | 42 |
| 2.4 | Objectif de la thèse et systèmes étudiés | 45 |
| 2.4.1 | Description des systèmes | 46 |
| 2.4.2 | Construction des systèmes et initialisation | 48 |
| 2.4.3 | Détails des simulations | 48 |
| 2.5 | Conclusion | 49 |

2.1 Principes généraux de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (DM) permet de simuler le mouvement de particules d'un système sur un intervalle de temps donné. En fonction de l'étude, et des ressources informatiques disponibles, un niveau de détails du système est choisi. En DM *ab initio*, les calculs reposent sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et les atomes et leurs électrons sont traités explicitement. Ce niveau de détails permet d'obtenir des résultats très précis, cependant la taille du système étudié est limitée à la centaine de molécules pour des temps de simulations de l'ordre de la centaine de picosecondes, en raison du coût de calcul important. En DM classique, les électrons ne sont pas directement traités. Des paramètres empiriques sont utilisés pour décrire les interactions entre particules, souvent des atomes. Procéder de cette façon est moins précis, mais donne la possibilité de simuler des systèmes avec un plus grand nombre de particules (jusqu'à la centaine de milliers) sur des durées plus longues (de l'ordre de la centaine de nanosecondes), que pour la DM *ab initio*. La simulation de SCs nécessite de simuler environ une dizaine de milliers d'atomes sur des temps de simulations de la centaine de nanosecondes. Ainsi, pour ces systèmes, la DM classique est le moyen le plus pertinent.

Dans ce travail, les simulations sont réalisées à partir du code de DM classique MetalWalls qui a été en partie développé au sein du laboratoire PHENIX [72]. MetalWalls est en libre accès et téléchargeable en suivant le lien suivant : <https://gitlab.com/ampere2/metalwalls>.

Par la suite, la DM fera référence à la DM classique. Son fonctionnement est brièvement décrit.

2.1.1 Deuxième loi de la mécanique classique

En DM, la trajectoire des atomes est obtenue à partir de la deuxième loi de Newton, appelé aussi l'équation du mouvement. Mathématiquement, cela correspond à résoudre le système d'équations suivant :

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

où \mathbf{F}_i , m_i et \mathbf{a}_i sont respectivement, les forces externes agissant sur la particule d'indice i , la masse et l'accélération de cette particule.

Pour obtenir les positions et les vitesses au cours du temps, il est nécessaire d'intégrer l'équation du mouvement. Différents algorithmes peuvent être utilisés. Ils doivent conserver les principales propriétés de l'équation de Newton : la conservation de l'énergie, du moment cinétique et du moment angulaire ainsi que la réversibilité du temps. De plus, ils doivent être efficaces, c'est-à-dire, minimiser le temps de calcul nécessaire [73]. Dans la suite de cette thèse, nous utilisons l'algorithmique Velocity-Verlet dont le système d'équations est le suivant [74] :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_i(t + \delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \cdot \frac{\delta t^2}{2} + o(\delta t^4) \\
 \mathbf{v}_i(t + \delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \delta t)}{2m_i} \delta t + o(\delta t^4)
 \end{aligned}
 \tag{2.2}$$

où \mathbf{v}_i et δt sont respectivement les coordonnées de la i^{eme} particule et le pas de temps.

La précision des résultats dépend du pas de temps choisi. Celui-ci doit être le plus grand possible afin de réduire les temps de calculs, mais il doit aussi conserver les propriétés de l'équation du mouvement, et donc ne pas être trop grand.

2.1.2 Quelques notions de physique statistique

La physique statistique a pour but d'expliquer les propriétés macroscopiques de la matière à partir du comportement microscopique des atomes et molécules. Elle s'articule autour de deux notions. La première, le micro-état, correspond à une configuration du système, ou plus simplement, à l'ensemble des coordonnées et des vitesses de toutes les particules à un moment donné. La deuxième notion, le macro-état fait référence aux propriétés macroscopiques, basé sur un grand nombre de particules, telles que la pression ou la température. Il est obtenu par une distribution de probabilité sur un ensemble de micro-états. Les propriétés du macro-état peuvent être mesurées expérimentalement.

Observables macroscopiques

En DM, à partir de l'intégration de l'équation du mouvement, nous obtenons une trajectoire, c'est-à-dire un ensemble de micro-états pour le système étudié. Les grandeurs thermodynamiques correspondent à la moyenne de l'ensemble des micro-états d'une grandeur appelé observable. Par exemple, l'énergie interne d'un système est définie comme la moyenne macroscopique de l'énergie $U = \langle E \rangle$. En DM, l'hypothèse d'ergodicité est supposée vraie, c'est-à-dire, que les configurations obtenues au cours du temps sont équivalentes à un grand nombre de configurations indépendantes. C'est une condition nécessaire pour calculer les observables macroscopiques.

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= \sum_{i=1}^S p_i E_i \\
 &= \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{t} \int_0^t E(t') dt'
 \end{aligned}$$

où p_i est la probabilité d'observer le micro-état i , d'énergie E_i .

Comme la grandeur macroscopique est obtenue à partir de la moyenne de la valeur de l'observable pour chaque micro-état visité, il est important de bien échantillonner notre système. En d'autres termes, plus les trajectoires sont longues, plus la valeur de l'observable obtenue est précise.

Ensembles statistiques et thermostats

Afin de réaliser des simulations les plus proches possibles de la réalité certaines contraintes physiques sont nécessaires. Il peut s'agir, par exemple, d'étudier un système dont le volume est fixe, ou dont le nombre de particules est constant. Ces contraintes macroscopiques sont appelées "ensembles statistiques".

Trois ensembles statistiques sont généralement utilisés :

- L'ensemble microcanonique ou NVE, où le nombre de particules (N), le volume (V) et l'énergie (E) du système sont fixés.
- L'ensemble canonique ou NVT. Ici, la température est fixée au lieu de l'énergie.
- L'ensemble isotherme-isobare ou NPT est également utilisé. Dans ce cas, c'est la pression et non le volume qui est fixé. Généralement, les expériences sont réalisées dans cet ensemble.

Dans la suite, les simulations sont réalisées dans l'ensemble canonique, car cela correspond bien au fonctionnement des SCs. Pour maintenir la température fixe, différentes méthodes existent. Ici, l'algorithme de Nosé-Hoover [75] est utilisé car il conserve les propriétés de l'équation du mouvement. Il s'agit alors de coupler de le système étudié à une chaîne de thermostat. Pour y parvenir les équations 2.2 sont modifiées afin de prendre en compte la contrainte de température.

2.1.3 Conditions aux limites périodiques

La DM est très gourmande en temps de calcul. Or, celui-ci dépend directement du nombre d'atomes simulés. Les systèmes sont donc fortement réduits par rapport à la réalité (une mole contient 10^{23} atomes à comparer aux $10^4 - 10^5$ simulés). Les effets de bords deviennent alors non négligeables. Pour limiter cet inconvénient, le système est dupliqué à l'infini dans les dimensions de l'espace. La Figure 2.1 schématise le fonctionnement des conditions aux limites périodiques. Lorsqu'une particule sort du système par l'un des bords, elle est immédiatement réintroduite artificiellement par le côté opposé. Si le système n'a pas de rupture de symétrie, il est répliqué dans les trois dimensions (système "3D"). Si des ruptures de symétrie sont présentes, comme ça peut être le cas en présence de deux électrodes, le système n'est alors répliqué que dans 1 ou 2 dimensions.

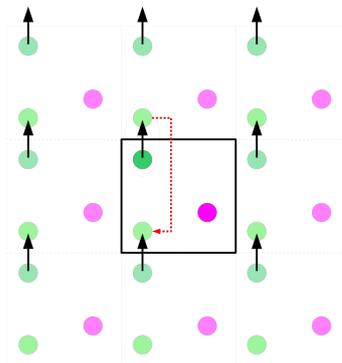


FIGURE 2.1 – Conditions aux limites périodiques.

2.2 Modélisation et calcul des interactions

L'intégration des équations du mouvement est obtenue à partir des forces, qui dérivent du potentiel d'interaction, et s'appliquent sur les particules du système. La suite de cette section décrit les différentes interactions qui sont prises en compte dans le cadre de ce travail.

2.2.1 Interactions au sein de l'électrolyte

La force est obtenue à partir du potentiel, selon l'équation :

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U_{\text{potentiel}} \quad (2.3)$$

où \mathbf{F}_i est la somme des forces qui s'exercent sur l'atome i , ∇ le gradient et $U_{\text{potentiel}}$ le potentiel.

En DM, les interactions sont obtenues à partir de calculs *ab initio* et de grandeurs expérimentales. Une distinction est faite entre deux types d'interactions : intramoléculaire et intermoléculaire. Les interactions intramoléculaires résultent des liaisons covalentes entre atomes. Les interactions intermoléculaires sont issues des forces de Van der Waals et Coulombienne et tous les atomes du système subissent ces forces.

Interactions intramoléculaires

Les interactions intramoléculaires sont généralement constituées de trois termes, ils sont représentés sur la Figure 2.2.

- Le premier correspond aux liaisons chimiques entre deux atomes. Il est modélisé par un oscillateur harmonique.

$$U_{\text{liaison}}(r_{ij}) = \sum_{\text{liaison}} k_r (r_{ij} - r_0)^2 \quad (2.4)$$

avec r_{ij} la distance entre les atomes i et j , k_r la constante de raideur, et r_0 la distance d'équilibre.

- Le deuxième terme est dû aux angles formés par trois atomes issus de deux liaisons chimiques. Il est aussi modélisé par un oscillateur harmonique.

$$U_{\text{angles}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \sum_{\text{angles}} k_{\theta} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (2.5)$$

avec $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k$ les coordonnées des atomes i, j et k , k_{θ} la constante de raideur, et θ_0 l'angle d'équilibre.

- Enfin, le troisième terme correspond à la torsion et est calculé à partir de l'angle dièdre formé par l'intersection des deux plans obtenus à partir de quatre atomes issus de trois liaisons chimiques.

$$U_{\text{dièdre}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l) = \sum_{\text{dièdre}} 0.5 \times (v_1 (1 + \cos(\phi_{ijkl})) + v_2 (1 - \cos(2\phi_{ijkl})) + v_3 (1 + \cos(3\phi_{ijkl})) + v_4 (1 - \cos(4\phi_{ijkl})))$$

avec \mathbf{r}_l les coordonnées de l'atome l , ϕ_{ijkl} l'angle que forme l'intersection des deux plans, v_1, v_2, v_3 et v_4 les paramètres angulaires. Pour les atomes des cycles aromatiques, des liaisons impropres sont utilisées et permettent de maintenir les atomes sur le même plan. Ces interactions utilisent la même expression que les dièdres.

Les liaisons impliquant un atome d'hydrogène ont des dynamiques rapides. Afin d'augmenter le pas de temps et d'accélérer les simulations, ces liaisons sont contraintes en utilisant l'algorithme "Rattle" [76]. Dans la suite de ce travail, un pas de temps de 2 femtosecondes est utilisé, car il permet de reproduire la dynamique des autres liaisons.

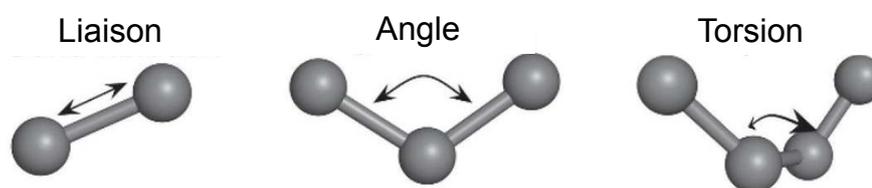


FIGURE 2.2 – Les potentiels intramoléculaires.

Interactions intermoléculaires

Les interactions intermoléculaires comprennent quatre contributions, dont les deux premières constituent les forces de van der Waals (vdW) :

- Une composante répulsive résultant du principe d'exclusion de Pauli.
- La dispersion, qui est l'interaction attractive entre toutes les particules, provenant de dipôles instantanés.
- Pour les atomes chargés, une composante coulombienne.
- Enfin, l'induction, ou polarisation, qui est due à la déformation du nuage électronique en présence d'un champ électrique. Elle est modélisée dans les modèles polarisables par un dipôle induit (μ), dont le signe et l'intensité varie au cours du temps.

En général, les termes répulsif et dispersif sont regroupés au sein d'une seule équation. Pour modéliser mathématiquement ces interactions, il existe différents modèles. Ici, le potentiel de Lennard-Jones est présenté.

$$U_{\text{Lennard-Jones}}(ij) = 4 \sum_{\text{pairs}(ij)} \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.6)$$

où ϵ_{ij} correspond à l'intensité minimum du potentiel et σ_{ij} la distance pour laquelle le potentiel est égal à zéro. Ce sont les paramètres d'interaction croisés entre l'atome i et l'atome j (voir Figure 2.3).

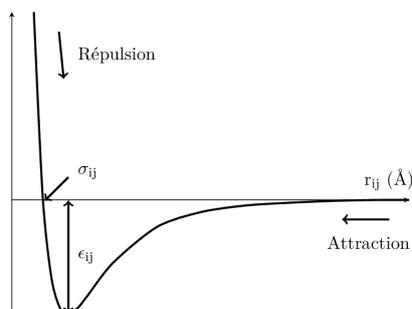


FIGURE 2.3 – Potentiel de Lennard-Jones.

Les paramètres d'interaction croisée sont calculés à partir des termes atome-atome grâce aux règles de combinaison de Lorentz-Berthelot selon le système d'équation suivant :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \\ \epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

La composante coulombienne est issue de la loi de Coulomb. Dans le cas d'un modèle non polarisable, seul le terme charge-charge est pris en compte :

$$U(q_i, q_j) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\text{pairs}(ij)} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

où q_i est la charge portée par l'atome i , r_{ij} la distance entre les atomes i et j et ϵ_0 la permittivité du vide.

Si le modèle est polarisable, deux autres termes sont à prendre en compte, le terme dipôle-dipôle $U(\mu_i, \mu_j)$ et le terme dipôle-charge $U(\mu_i, q_j)$, tel que :

$$\begin{aligned} U(\mu_i, \mu_j) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\text{pairs}(ij)} -\mu_i \mu_j \mathbf{T}_{ij}^{(2)} \\ U(\mu_i, q_j) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \left[q_j \mu_i g_{ij}(r_{ij}) - (q_j \mu_i g_{ij}(r_{ij})) \mathbf{T}^{(1)}(r_{ij}) \right] \end{aligned} \quad (2.9)$$

où $\mathbf{T}_{\alpha\beta}^{(2)}(r_{ij}) = (3r_\alpha r_\beta - r_{ij}^2 \delta_{\alpha\beta}) / r_{ij}^5$, $\mathbf{T}_\alpha^{(1)}(r_{ij}) = -r_\alpha / r_{ij}^3$.

Enfin il est nécessaire de prendre en compte l'énergie nécessaire pour déformer le nuage électronique de l'atome pour créer un dipôle :

$$U(\mu_i) = \sum_i \frac{1}{2\alpha_i} \mu_i^2 \quad (2.10)$$

avec α_i la polarisabilité de l'atome i .

Des fonctions de Tang-Tonnes ($g_{ij}(r_{ij})$) sont utilisées pour prendre en compte les effets d'amortissement à courtes portées. Elles sont définies selon :

$$g_{ij}^n(r_{ij}) = 1 - c_{ij}^n \exp(-b_{ij}^n r_{ij}) \sum_{k=0}^n \frac{(b_{ij}^n r_{ij})^k}{k!} \quad (2.11)$$

Avec $n = 4$, $b_{ij}^4 = 3.8 \text{Å}^{-1}$ et $c_{ij}^4 = 1.9 \text{Å}^{-1}$.

2.2.2 Modélisation des électrodes à potentiel constant

Il existe plusieurs façons de modéliser la charge des électrodes lorsqu'une différence de potentiel y est appliquée. Une première méthode est d'utiliser une charge constante et uniforme sur chaque atome des électrodes, mais ce n'est pas conforme à la réalité. Une méthode plus précise [77] a été développée [78, 79], il s'agit d'appliquer une différence de potentiel constante entre les électrodes, et, pour y parvenir, la charge de chaque atome des électrodes est libre de varier afin de respecter la différence de potentiel.

Le potentiel des électrodes est fixée de façon à respecter la différence de potentiel appliquée tel que :

$$U(r_{\text{electrode}}) = U_{\text{electrode}} = \Psi_{\pm} \quad (2.12)$$

avec $U(r_{\text{electrode}})$ le potentiel électrique au sein de l'électrode et Ψ_{\pm} la condition à respecter sur l'électrode négative ou positive.

Cette condition peut être reformulé en terme de charge sur l'électrode :

$$\frac{\partial U_{\text{electrode}}}{\partial Q_i} = \Psi_{\pm} \quad (2.13)$$

En l'absence de dipôle, la solution est obtenue en minimisant $U_{\text{electrode}} - \sum_{i=1}^N Q_i \Psi_{\pm}$, où N est le nombre d'atome des électrodes et Q_i la charge de l'atome de l'électrode i .

Afin de permettre aux calculs de converger, les charges sur les atomes sont représentées par des densités de charges gaussiennes, centrées sur les atomes. En faisant varier la largeur de la gaussienne, il a été montré récemment qu'il est possible de prendre en compte la conductivité du matériau de l'électrode. Dans la suite de ce travail, nous prendrons une largeur de distribution gaussienne égale à 0.4 \AA , ce qui correspond à un matériau qui présente un caractère peu métallique [80].

La Figure 2.4 montre deux exemples d'ions adsorbés sur des électrodes de graphites et les charges des atomes d'électrodes obtenues en utilisant la méthode à potentiel constant.

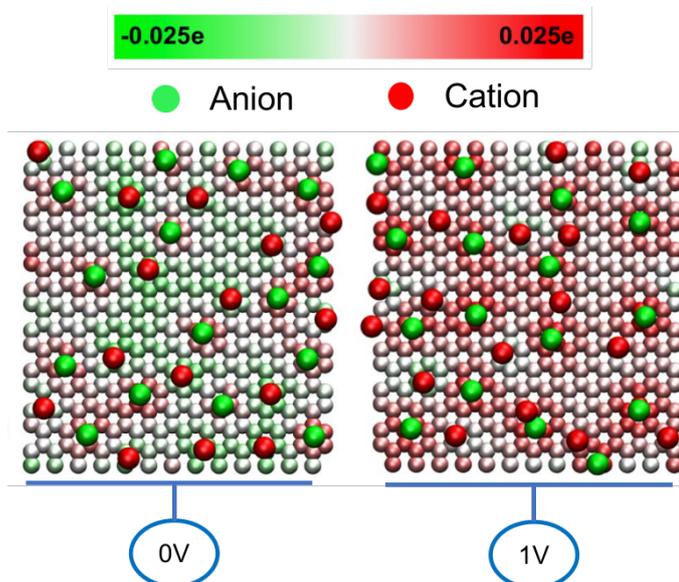


FIGURE 2.4 – Représentation des charges sur les électrodes à potentiel constant, à gauche en appliquant 0V et à droite en appliquant 1V (l'autre électrode a alors un potentiel de -1V). Les sphères rouges et vertes sont respectivement des molécules ou des atomes positivement ou négativement chargés. Adapté de la référence [12].

2.2.3 Interactions à courte et longue portées et sommation d'Ewald

Pour parvenir à les calculer, les interactions à courte et à longue portées sont différenciées. Les interactions à courte portée décroissent suffisamment vite pour que les forces résultantes puissent être considérées comme nulles au-delà d'une certaine distance. Ici, il s'agit des interactions répulsives et dispersives. Pour ces interactions, un rayon de coupure au-delà duquel les interactions sont estimées comme négligeables est défini. Pour éviter qu'une interaction ne soit comptée deux fois, par exemple l'interaction entre l'atome i et j et l'interaction entre l'atome i et j' , j' étant la réplique de l'atome j dans une boîte image, il est nécessaire de fixer le rayon de coupure inférieur à la moitié de la plus petite longueur de la boîte. Dans la suite il est fixé à 15 Å.

Les interactions à longue portée sont ici les interactions coulombiennes et dipôles, dans le cas d'un modèle polarisable. Cette interaction ne décroît pas suffisamment vite pour être négligée au-delà d'un certain rayon. L'un des moyens d'y parvenir est d'utiliser la méthode de la sommation d'Ewald [81]. Le principe de la sommation d'Ewald repose sur le fait qu'une infinité de charges périodiques correspondent à un nombre fini de terme dans l'espace réciproque. Néanmoins, les charges ponctuelles lorsque représentées dans l'espace réciproque correspondent à une infinité de termes. Pour y parvenir deux contributions sont prises en compte. Dans un premier temps, chaque charge ponctuelle est écrantée par une distribution de charge gaussienne de signe opposé et centrée sur l'atome. Dans un second temps, une distribution gaussienne de charge similaire à la précédente, mais de charge opposée est ajoutée et le calcul est réalisé dans l'espace réciproque. Cette méthode est schématisée dans la Figure 2.5.

Les contributions des deux espaces sont calculées séparément :

- Dans l'espace réel, vu de loin, une distribution de charge gaussienne ressemble à une charge ponctuelle, compensant exactement la charge initiale qu'elle accompagne.
- Dans l'espace réciproque, le calcul d'une distribution de charge gaussienne converge.

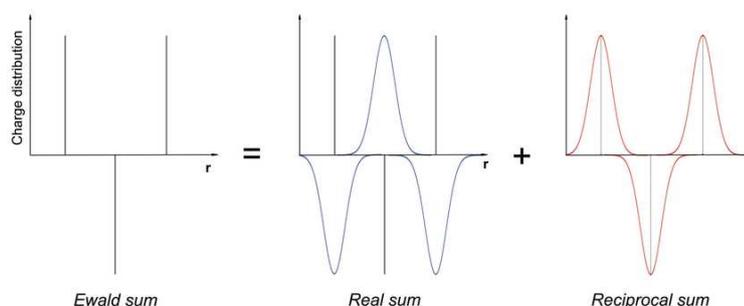


FIGURE 2.5 – Schéma expliquant la répartition des charges dans l'espace réel et réciproque nécessaire à la sommation d'Ewald.

Il est nécessaire de fixer un rayon de coupure pour le calcul des charges dans l'espace réel ainsi qu'une énergie de coupure pour le calcul des charges dans l'espace réel et réciproque. Généralement, le rayon de coupure est fixé à environ 15 Å, il permet d'obtenir un bon rapport précision sur temps de calcul. L'énergie de coupure est fixée à 10^{-15} pour minimiser l'erreur tout en limitant les temps de calcul.

2.3 Calcul des propriétés issues des simulations

A partir de nos simulations, certaines propriétés peuvent être calculées. Cependant, il est nécessaire que les simulations aient atteint leur état d'équilibre, c'est-à-dire, que certaines propriétés caractéristiques soient stables (par exemple, la température, la densité ou la charge totale sur les électrodes), autrement dit, qu'elles oscillent autour d'une valeur moyenne. Ceci correspond à une phase d'équilibration. Une fois l'état d'équilibre atteint, les simulations sont poursuivies, sur une durée suffisante, afin d'obtenir assez de statistique pour calculer les propriétés d'intérêts : il s'agit de la phase de production.

Les propriétés considérées sont généralement de type structurales et dynamiques, mais aussi électrochimiques pour nos systèmes. Dans la suite de cette section, nous allons décrire les propriétés qui seront calculées au cours de cette thèse.

Profil de densité

Lorsque des interfaces sont présentes, ici les électrodes, la densité au sein du système n'est pas uniforme. Les profils de densité sont fréquemment calculés le long de l'axe perpendiculaire aux interfaces, ici l'axe z , pour chaque type d'espèce présente dans le système. Pour y parvenir, nous discrétisons notre système en l tranches perpendiculaires. Les profils de densité sont ensuite calculés selon l'équation :

$$\rho(z) = \frac{l}{L_x L_y L_z} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(z_i - z) \right\rangle \quad (2.14)$$

avec L_x , L_y et L_z les longueurs de notre système, N le nombre total de l'espèce étudiée et δ , la fonction de Dirac.

A partir des profils de densité des atomes nous pouvons calculer celui d'une molécule, qui est obtenu de l'équation suivante :

$$\rho(z) = \frac{1}{N_{\text{atome}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{atome}}} \rho_k(z) \quad (2.15)$$

avec N_{atome} , le nombre d'atomes dont est constitué la molécule.

Ecrantage

En utilisant la même méthode que pour le profil de densité, nous pouvons également calculer le profil de densité de charge, qui représente la charge moyenne pour chaque tranche du profil. Il est obtenu à partir de l'équation :

$$\rho_q(z) = \frac{N}{L_x L_y L_z} \left\langle \sum_{j=1}^{N_k} \sum_{i=1}^{N_j} \delta(z_i - z) \times q_j \right\rangle \quad (2.16)$$

avec N_k le nombre d'espèces dans le système, N_j le nombre total d'atomes de l'espèce j et q_j leur charge.

Le profil de densité de charge d'une molécule est obtenue de façon similaire au profil de densité d'une molécule.

A partir du profil de densité de charge, nous pouvons calculer le profil d'écrantage $S(z)$ des charges de l'électrode par l'électrolyte. Lorsque la valeur de cette fonction est égale à 1 en z_i , cela signifie que la couche d'ions, de l'électrode jusqu'à z_i , compense exactement la charge de l'électrode. Lorsque la valeur est supérieure, il y a un surécrantage de la charge, c'est-à-dire, que la couche d'ions porte une charge opposée supérieure à la charge de l'électrode. Enfin, quand la valeur est inférieure à 1, la couche d'ions n'écrante pas totalement la charge de l'électrode. Le profil est obtenu selon :

$$S(z) = - \int_0^z \frac{\rho_q(z)}{|Q_{\text{electrode}}|} dz \quad (2.17)$$

avec $|Q_{\text{electrode}}|$ la valeur absolue, moyennée sur l'ensemble de la trajectoire, de la charge sur une électrode.

Profil de potentiel électrique

Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes des électrodes, un champ électrique est créé. Pour étudier la réponse à ce champ par l'électrolyte, nous pouvons calculer le profil de potentiel électrique à partir de l'équation de Poisson. Il est obtenu à partir de l'équation :

$$\Psi_q(z) = \Psi_q(z_0) - \frac{1}{\epsilon_0} \int_{z_0}^z dz' \int_{-\infty}^z dz'' \rho_q(z'') \quad (2.18)$$

avec ρ_q la densité de charge qui inclut également la charge des électrodes, ϵ_0 la permittivité du vide et z_0 le point de référence situé à l'extérieur des électrodes.

Dans le cas où le champ de force utilisé inclut explicitement la polarisation des ions de l'électrolyte, tel qu'introduit dans le chapitre 5, le potentiel électrique est la somme du potentiel issu de la densité de charge et celui de la densité de dipôle (également introduit dans le chapitre 5). Le calcul du profil de potentiel électrique est alors :

$$\Psi(z) = \Psi_q(z) + \Psi_\mu(z) \quad (2.19)$$

avec $\Psi_\mu(z)$, potentiel issu de la densité de dipôle, tel que :

$$\Psi_\mu(z) = \Psi_\mu(z_0) + \frac{1}{\epsilon_0} \int_{z_0}^z dz' \rho_\mu(z') \quad (2.20)$$

avec, ρ_μ la densité de dipôle.

Capacité

A partir des profils de potentiel électrique, il est possible de calculer la chute de potentiel entre une électrode et le bulk, définie par :

$$\Delta\Psi_\pm = \Psi_\pm - \Psi_{\text{bulk}} \quad (2.21)$$

avec Ψ_\pm le potentiel entre l'électrode positive/négative et Ψ_{bulk} , le potentiel moyen dans le bulk.

Connaissant la chute de potentiel, nous pouvons calculer la capacité intégrale :

$$C_{\text{int}}(\Delta\Psi_\pm) = \frac{\langle |Q_{\text{electrode}}| \rangle}{\Delta\Psi_\pm} \quad (2.22)$$

avec $|Q_{\text{electrode}}|$ la valeur absolue, moyennée sur l'ensemble de la trajectoire, de la charge sur une électrode.

Pour évaluer les propriétés de stockage de charge, une deuxième quantité peut être calculée, la capacité différentielle :

$$C_{\text{diff}}(\Delta\Psi_\pm) = \frac{\partial \langle |Q_{\text{electrode}}| \rangle}{\partial \Delta\Psi_\pm} \quad (2.23)$$

Si la capacité ne dépend pas de la chute de tension alors C_{int} est constante et égale à C_{diff} .

Fonction de cage

Pour quantifier la fréquence de certains événements, ici, l'adsorption d'ions sur une électrode, les fonctions de cage peuvent être calculées comme suit [82] :

$$C_{\text{out}}^k(\Delta t) = \left\langle \Theta \left(a - \left[|N^k(t_0)|^2 - N^k(t_0) \cdot N^k(t_0 + \Delta t) \right] \right) \right\rangle \quad (2.24)$$

où Θ est la fonction Heaviside et N^k est un vecteur de dimension N , avec N est le nombre de molécules (cations ou anions). Et N_i^k le i^{me} élément du vecteur N^k , tel que, $N_i^k(t) = 1$ si la molécule i est adsorbée à l'instant t et 0 sinon, Δt est l'intervalle de temps entre deux configurations. La fonction Heaviside est égale à 1 si moins de a ion(s) se désorbe(nt) entre t_0 et $t_0 + \Delta t$, et à 0 si au moins a ion(s) s'est/se sont désorbé(s). Nous avons fixé $a = 1$, c'est-à-dire qu'une seule désorption est nécessaire pour être décorrélée, de sorte que la fonction de corrélation C_{out}^k permet d'évaluer les temps caractéristiques pour désorber un ion de la surface. Une fonction similaire, C_{in} , peut être calculée pour l'adsorption.

Nombre de coordination

Le nombre de coordination d'un atome ou d'une molécule est le nombre de molécules présentes dans la première sphère de coordination d'une molécule centrale. Pour obtenir ce nombre, un rayon de coupure doit être défini. Il est généralement pris comme étant le premier minimum de la fonction de distribution radiale. Le nombre de coordination est calculé selon l'équation :

$$N_{ij} = \left\langle \frac{1}{N_i} \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{j=1}^{N_j} \Theta(r_{\text{cut}} - r_{ij}) \right\rangle \quad (2.25)$$

où N_i et N_j sont les nombres d'atomes ou molécules i et j .

Fonction d'autocorrélation de la charge

La fonction d'autocorrélation de la charge totale de l'électrode permet d'obtenir un temps caractéristique d'évolution de la charge, elle s'obtient selon l'équation :

$$f_{\text{QQ}}(\Delta t) = \frac{\langle Q(t)Q(t + \Delta t) \rangle}{\langle Q \rangle^2} \quad (2.26)$$

avec Q la charge totale instantanée portée par une électrode.

2.4 Objectif de la thèse et systèmes étudiés

L'objectif de cette thèse est d'étudier des modèles de supercondensateurs à l'échelle microscopique afin de mettre en évidence la structure, la dynamique et les mécanismes de charges. Le premier système est constitué du liquide ionique EMIM-TFSI entre deux électrodes planes de graphite (système A, dans le tableau 2.11). Nous allons chercher à caractériser la double

couche électrochimique, et en particulier la couche d'ions adsorbés à la surface de l'électrode en fonction de l'évolution de la charge de celle-ci. Nous verrons également, l'influence des interactions de vdW entre les ions et l'électrode sur la structure à l'interface et les propriétés électrochimiques. L'ajout des effets de polarisation de l'électrolyte sur la double couche électrochimique sera aussi caractérisé, toujours pour le même système. Enfin, dans le dernier chapitre, deux autres systèmes sont étudiés, chacun est constitué du même modèle d'électrode plus complexe que le précédent : des électrodes nanoporeuses similaires aux électrodes CDC. Le premier système (système B dans le tableau 2.11) contient le même liquide ionique pur, le second (système C) est un mélange d'acétonitrile avec EMIM-TFSI en concentration 2M. L'objectif est de caractériser les mécanismes de charges du liquide ionique et d'évaluer l'influence du solvant.

2.4.1 Description des systèmes

Les électrolytes

Ce travail de thèse fait suite à des études précédentes [12, 13] qui utilisaient un modèle gros grains [83] pour représenter l'électrolyte, c'est-à-dire un modèle où un certain nombre d'atomes des molécules étaient regroupés sous forme de grains. Cela a pour avantage de réduire le nombre de particules et donc d'accélérer les calculs. Cependant, il y a aussi des désavantages, par exemple l'information sur la géométrie des ions est perdue. Grâce à l'augmentation des ressources de calculs et l'amélioration des algorithmes, il est désormais possible de simuler des systèmes plus importants. Pour ces raisons, notre étude est basée sur un modèle tout-atome, c'est-à-dire, que chaque atome des molécules de l'électrolyte est spécifiquement représenté.

Le liquide ionique EMIM-TFSI a été choisi, car il affiche une conductivité ionique supérieure à celle d'autres liquides ioniques à température ambiante [84]. Deux champs de force différents ont été utilisés pour représenter le liquide ionique EMIM-TFSI. Le premier [85], non-polarisable a été développé par Canongia Lopes et Padua (CL&P), qui est le champs de force le plus utilisé pour la simulation de liquides ioniques. Dans sa forme modifiée, il prend en compte implicitement la polarisation des ions de l'électrolyte en appliquant un facteur de 0.8 sur les charges partielles des atomes. Cette méthode a montré que la dynamique du liquide est mieux reproduite [86, 87, 88]. Le deuxième champ de force prend en compte explicitement la polarisation et est issu du premier champ de force [89]. Le champ de force de l'acétonitrile utilisé est non-polarisable, et est également issu de la littérature [90]. Les molécules étudiées sont représentées sur la Figure 2.6. Le nombre de molécules pour chaque système est résumé sur la Figure 2.9.

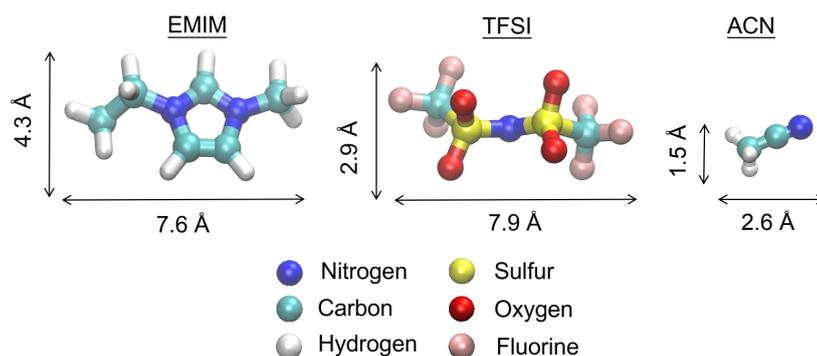


FIGURE 2.6 – Le liquide ionique : EMIM-TFSI, et le solvant : l’acétonitrile étudiés au cours de cette thèse.

Les électrodes

Les électrodes de graphite (voir Figure 2.7) sont constituées chacune de trois plans parallèles séparés de 3.35 \AA . Les plans ont une surface de $34.08 \times 36.89 \text{ \AA}^2$. La structure cristalline du graphite est hexagonale et son réseau a pour paramètres $x = y = 2.46 \text{ \AA}$ et $z = 6.71 \text{ \AA}$.

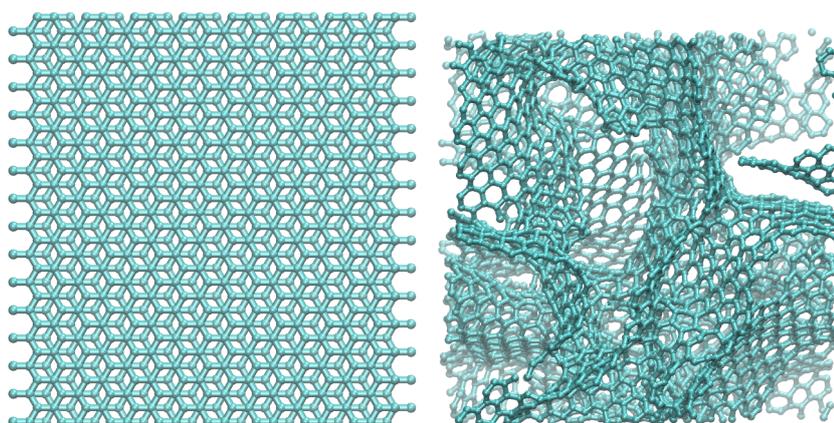


FIGURE 2.7 – Panneau de gauche : électrode de graphite. Panneau de droite : électrode nanoporeuse (CDC1200). Images issues du logiciel VMD.

Les électrodes nanoporeuses (voir Figure 2.7) sont issues de simulations de trempe par DM classique à partir de carbone liquide [91]. Tout comme pour la fabrication d’électrodes CDC, la taille de pore moyenne peut être ajustée, ici en modifiant la durée de trempe. Nous avons calculé la distribution de tailles de pores à partir du logiciel Zeo++ [92] pour les électrodes choisies (CDC1200 dans la Ref [91]) dans cette thèse. Elle est représentée sur la Figure 2.8. La taille moyenne des pores est de 0.9 nm ce qui est proche de la taille des ions. Une étude par DM et diffraction des rayons X a montré que la structure de cette électrode est très proche des électrodes CDC synthétisées à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ à partir de carbure de silice [93]. Pour chacune de ces deux structures, le champ de force des électrodes employé est issu de la référence [94].

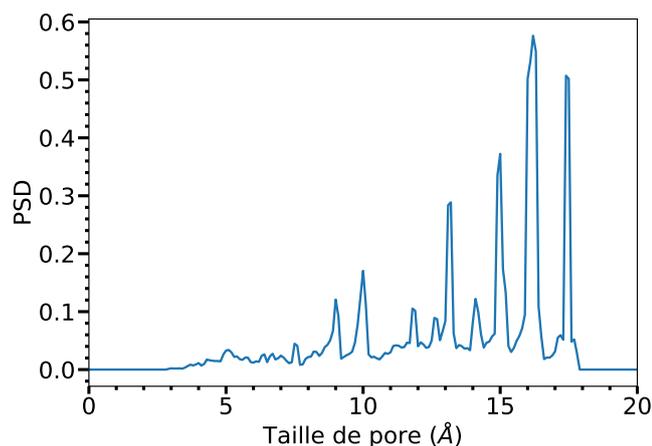


FIGURE 2.8 – Distribution de tailles de pores obtenue à partir du logiciel Zeo++ [92] pour les électrodes nanoporeuses employées dans cette thèse.

2.4.2 Construction des systèmes et initialisation

Les systèmes ont été construits en utilisant le logiciel PACKMOL [95]. Afin d’obtenir la bonne densité dans le liquide, la boîte de simulation est équilibrée à pression atmosphérique. Pour y parvenir, et dans le cas des systèmes avec les électrodes de graphite, une force surfacique égale à la pression atmosphérique est appliquée sur les faces externes des électrodes, qui sont laissées libres de se déplacer dans la direction z (méthode du piston). Après un certain temps, la position des électrodes se stabilise. Dans le cas des systèmes avec les nanopores, la bonne densité est obtenue en déplaçant manuellement les électrodes dans la direction z .

La densité bulk de l’électrolyte obtenue est de 1576 kg/m^3 à 298 K contre expérimentalement 1526 kg/m^3 à 293.5 K [96], tandis que pour le mélange acétonitrile et EMIM-TFSI la densité est égale à la valeur expérimentale : 1140 kg/m^3) [97].

Une fois la bonne densité obtenue, les systèmes sont équilibrés pendant quelques nanosecondes dans l’ensemble NVT en imposant une charge nulle sur chaque atome des électrodes.

Pour les systèmes avec des électrodes nanoporeuses, le bulk est présent de part et d’autre de l’électrode, selon l’axe z . Cela permet d’accélérer la charge du système car les ions peuvent diffuser des deux cotés. Pour ces systèmes, les conditions aux limites périodiques sont en trois dimensions.

2.4.3 Détails des simulations

La Figure 2.11 représente les trois systèmes étudiés au cours de cette thèse. Les détails des simulations réalisées sont reportés sur les Figures 2.9 et 2.10.

2.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de voir que l'utilisation de la DM classique, associé à la physique statistique, est un outil puissant pour l'étude des SCs. En effet, la DM permet l'étude temporelle et spatiale de phénomènes à l'échelle microscopique. De plus, les modèles nécessaires à l'étude des phénomènes d'adsorption d'ions sur les électrodes offrent une bonne précision et des temps de calcul raisonnables. Le développement de modèle plus réaliste de l'électrolyte (tout-atome, polarisable) et de l'électrode (méthode à potentiel constant) permettent de simuler de façon plus réaliste les systèmes électrochimiques.

Dans le chapitre suivant, nous allons voir que nous pouvons caractériser la double couche électrochimique pour un système modèle. Cette caractérisation apporte des informations utiles sur le fonctionnement du mécanisme de charge des électrodes. Nous verrons également que nous pouvons calculer une propriété essentielle : la capacité.

| N° | Système | Δt (fs) | T (K) | $\Delta\Psi$ (V) | N_{ion} | N_{solvant} | $N_{\text{electrode}}$ | N_{total} |
|----|---------|-----------------|-------|------------------|------------------|----------------------|------------------------|--------------------|
| 1 | A | 2 | 298 | 0, 1, 2, 4 | 322 | | 2880 | 13828 |
| 2 | | | | | | | | |
| 3 | | | 398 | 0 | 322 | | 2880 | 13828 |
| 4 | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | |
| 6 | B | 2 | 298 | 0, 1, 2, 4 | 980 | | 7298 | 40618 |
| 7 | C | 2 | 298 | 0, 1, 2, 4 | 640 | 2900 | 7298 | 46458 |

FIGURE 2.9 – Détails des simulations : type de système en lien avec la figure 2.11 (système), pas de temps (Δt), température (T), différence de potentiel ($\Delta\Psi$), nombre de paires d'ions (N_{ion}), nombre de molécules de solvant (N_{solvant}), nombre d'atomes d'électrodes ($N_{\text{electrode}}$), nombre d'atomes total (N_{total}).

| N° | $L_{\text{boîte}}$ (Å) | PBC | T_{equil} (ns) | T_{prod} (ns) | $FF_{\text{electrolyte}}$ | $FF_{\text{electrode}}$ |
|----|--|-----|---------------------------------|---|--|---|
| 1 | $L_x = 34.08$ $L_y = 36.89$ $L_z = 123.30$ | 2D | 3 (1V) 4 (2V) 7 (4V) | 60 | Non polarisable [85] | $\sigma = 3.34\text{Å}$ $\epsilon = 0.23 \text{ kJ/mol}$ [94] |
| 2 | | | 4 (1V) 4 (2V) 6 (4V) | 60 | Non polarisable [85] | $\sigma = 3.34\text{Å}$ $\epsilon = 0.51 \text{ kJ/mol}$ |
| 3 | | | 8 (1V) 8 (2V) 10 (4V) | 60 | Non polarisable [85] | $\sigma = 3.34\text{Å}$ $\epsilon = 1 \text{ kJ/mol}$ |
| 4 | $L_x = 34.08$ $L_y = 36.89$ $L_z = 114.05$ | 2D | | 60 | Polarisable [89] | $\sigma = 3.34\text{Å}$ $\epsilon = 0.23 \text{ kJ/mol}$ [94] |
| 5 | $L_x = 34.08$ $L_y = 36.89$ $L_z = 123.30$ | 2D | 2 (1V) 2 (2V) 2 (4V) | 22 (0V) 19 (1V) 16 (2V) 16 (4V) | Polarisable [89] | $\sigma = 3.34\text{Å}$ $\epsilon = 0.23 \text{ kJ/mol}$ [94] |
| 6 | $L_x = 43.68$ $L_y = 43.68$ $L_z = 263.09$ | 3D | 80 (1V) 140 (2V) 150 (4V) | 82 (0V) 103 (1V) 52 (2V) 38 (4V) | Non polarisable [85] | $\sigma = 3.34\text{Å}$ $\epsilon = 0.23 \text{ kJ/mol}$ [94] |
| 7 | $L_x = 43.66$ $L_y = 43.66$ $L_z = 321.95$ | 3D | 20 (1V) 20 (2V) 34 (4V) | 32 (0V) 97 (1V) 91 (2V) 88 (4V) | Non polarisable IL : [85] ACN : [90] | $\sigma = 3.34\text{Å}$ $\epsilon = 0.23 \text{ kJ/mol}$ [94] |

FIGURE 2.10 – Détails des simulations : dimension de la boîte ($L_{\text{boîte}}$), condition aux limites périodiques (PBC), temps d'équilibration (T_{equil}), temps de production (T_{prod}), champ de force de l'électrolyte associé ($FF_{\text{electrolyte}}$) et champ de force de de l'électrode ($FF_{\text{electrode}}$). z est la direction perpendiculaire aux électrodes.

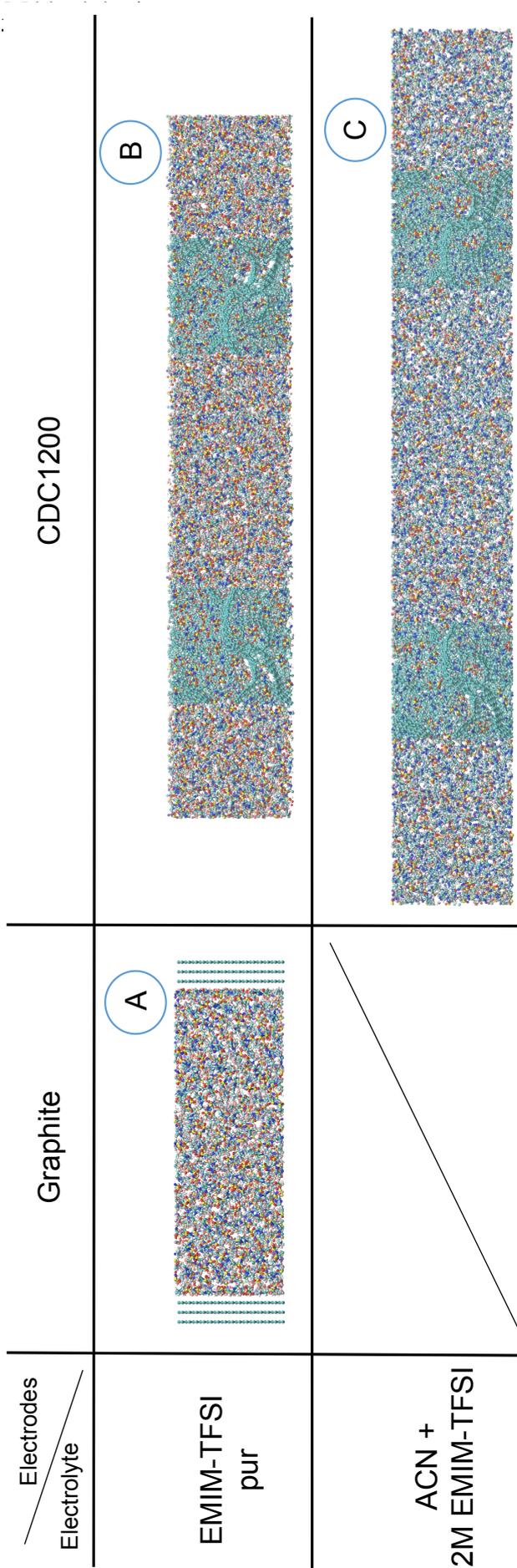


FIGURE 2.11 – Systèmes étudiés au cours de cette thèse. ACN : acétonitrile.

Chapitre 3

L'interface graphite / liquide ionique : modèle tout-atome

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.1 | Charge des électrodes au cours du temps | 55 |
| 3.2 | La double couche électrochimique | 56 |
| 3.2.1 | Structure en couches | 56 |
| 3.2.2 | Variation de la structure en fonction de la différence de potentiel | 58 |
| 3.2.3 | Ecrantage | 59 |
| 3.3 | Adsorption des ions | 61 |
| 3.3.1 | Définition des ions adsorbés | 61 |
| 3.3.2 | Nombre d'ions adsorbés | 62 |
| 3.3.3 | Fréquence d'adsorption | 64 |
| 3.3.4 | Définition de l'orientation des ions à l'interface | 65 |
| 3.3.5 | Orientations préférentielles des ions | 67 |
| 3.4 | Absence de surécrantage | 70 |
| 3.4.1 | Charge de la couche d'ions adsorbés | 70 |
| 3.4.2 | Ecrantage à l'échelle moléculaire | 70 |
| 3.4.3 | Orientation persistante | 71 |
| 3.5 | Capacité | 73 |
| 3.5.1 | Profil du potentiel électrique | 73 |
| 3.5.2 | Calcul de la capacité | 74 |
| 3.6 | Conclusion | 76 |

L'objectif de ce chapitre est de comprendre l'organisation des ions à l'interface avec les électrodes : la double couche électrochimique. Le système étudié est constitué d'un liquide ionique pur EMIM-TFSI au contact d'électrode de graphite. Le système est représenté en (A) sur la Figure 2.11. Les détails des simulations sont résumés dans les Figures 2.9 et 2.10.

Nous allons étudier l'impact sur l'organisation des ions à l'interface avec l'électrode, lorsque celle-ci est chargée. Nous comparerons nos résultats avec les théories développées pour les liquides ioniques à l'interface avec des surfaces chargées [32, 98, 99], ainsi que d'autres études par DM. Puis, nous calculerons la capacité du système, et comparerons nos résultats avec les valeurs expérimentales.

3.1 Charge des électrodes au cours du temps

Lorsqu'une différence de potentiel ($\Delta\Psi_{\pm}$) est appliquée entre les électrodes, des charges sur les électrodes apparaissent au fur et à mesure que le système se charge. La charge surfacique de l'électrode est obtenue selon l'équation :

$$Q_{\text{elec}\pm} = \frac{1}{S} \sum_{q_i \in \text{elec}} q_i \quad (3.1)$$

avec q_i la charge d'un atome de l'électrode et S la surface de l'électrode.

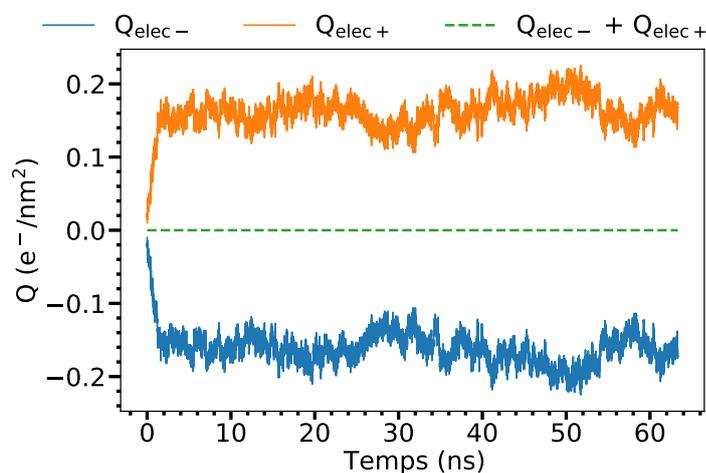


FIGURE 3.1 – Evolution de la charge surfacique sur l'électrode positive (orange) et négative (bleu) en fonction du temps, pour $\Delta\Psi_{\pm} = 1$ V. La courbe verte est la somme des charges sur les deux électrodes.

La Figure 3.1 représente l'évolution de la charge surfacique sur les électrodes au cours du temps. A l'instant $t = 0$, $\Delta\Psi_{\pm} = 1$ V est appliquée. Durant les premières nanosecondes ($t < 2$ ns), il y a une brusque augmentation de la charge sur chacune des électrodes. Au-delà ($t > 2$ ns),

la charge de l'électrode fluctue, mais sa valeur moyenne reste constante : l'état d'équilibre est atteint. Les fluctuations sont dues aux vibrations thermiques des ions à l'interface [100]. Par ailleurs, les charges sur chacune des électrodes se compensent à tout instant (comme en témoigne la somme des charges des électrodes représentée par la droite verte).

En appliquant une $\Delta\Psi_{\pm}$ plus élevée, la charge surfacique moyenne, à l'équilibre, augmente (Figure 3.2). La charge surfacique passe d'environ $0.15 e^{-}/\text{nm}^2$ à 1 V, à plus de $0.55 e^{-}/\text{nm}^2$ à 4 V. Pour comprendre l'évolution de la charge en fonction de la différence de potentiel, il faut étudier l'autre partie de l'interface : l'électrolyte.

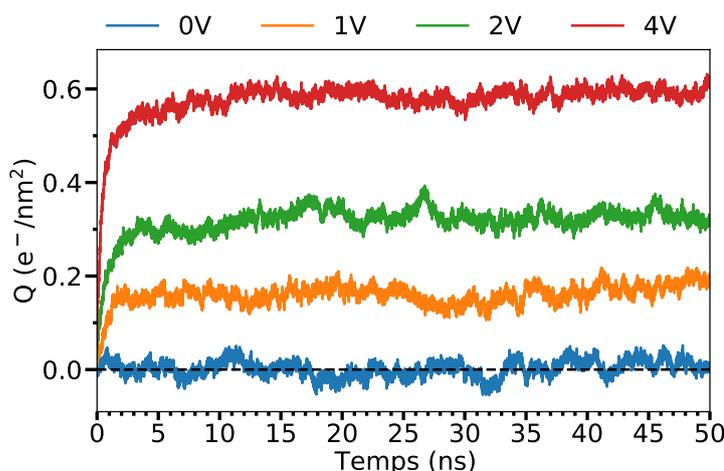


FIGURE 3.2 – Evolution de la charge surfacique sur l'électrode positive, en fonction du temps, lorsque $\Delta\Psi_{\pm} = 0, 1, 2$ et 4 V.

3.2 La double couche électrochimique

3.2.1 Structure en couches

Dans un premier temps, nous avons calculé les profils de densités. Ils représentent la variation de densité d'une espèce selon l'axe perpendiculaire aux électrodes (z). Ils sont obtenus à partir de l'équation 2.14. Le système est divisé en tranches d'épaisseur de 0.1 \AA puis la valeur est moyennée (moyenne glissante) sur 10 tranches afin d'obtenir des profils à l'échelle de l'Angström. Les profils de densité des molécules sont obtenus selon l'équation 2.15. Dans la suite, si aucune précision n'est faite, les profils sont obtenus de façon similaire.

La Figure 3.3 montre les profils de densité ionique pour le système lorsque $\Delta\Psi_{\pm} = 2$ V. Nous constatons des pics de forte intensité aux interfaces : ce sont les ions adsorbés sur les électrodes. A l'interface avec l'électrode négative, la couche est principalement constituée de cations. A l'inverse, à l'interface avec l'électrode positive, elle est majoritairement composée

d'anions. C'est un résultat attendu. En effet, à l'électrode négative, pour compenser l'apparition de charges négatives, des cations (contre-ions) s'adsorbent, tandis que des anions (co-ions) se désorbent. Le phénomène inverse a lieu à l'interface avec l'électrode positive. Ces résultats sont en accord avec le modèle de Helmholtz [28].

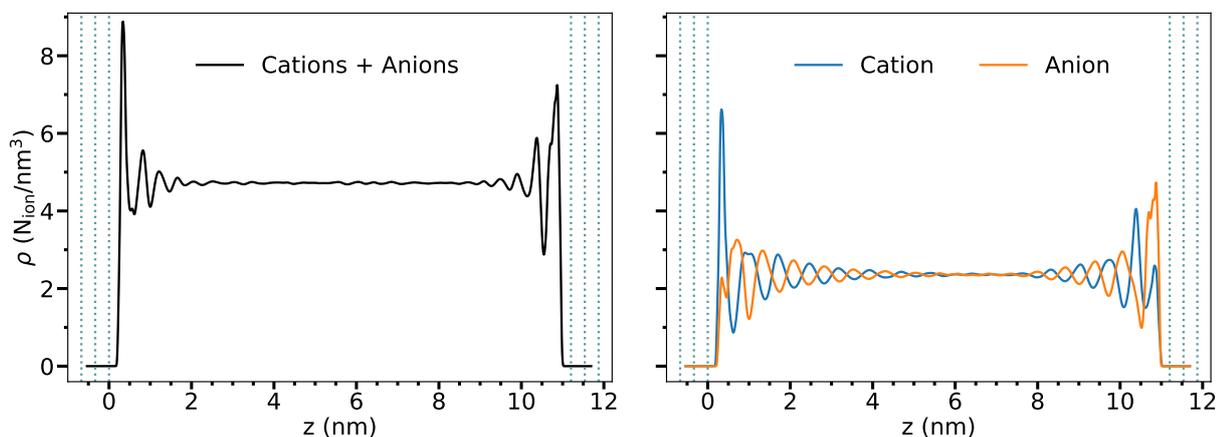


FIGURE 3.3 – Profils de densité ionique calculés pour $\Delta\Psi_{\pm} = 2\text{V}$. Les lignes verticales en pointillé (bleu clair) symbolisent les électrodes. L'électrode négative est située à gauche, celle positive à droite. Le point $z = 0$ est placé sur le plan de graphite en contact avec l'électrolyte. Les profils sont obtenus à partir des centres géométriques des molécules. Panneau de gauche : le profil de densité totale du liquide ionique. Panneau de droite : les profils de densité pour les cations (bleu) et les anions (orange).

Nous observons, sur le profil de densité de l'électrolyte (panneau de gauche), des oscillations de densité autour de la valeur bulk. Ces oscillations déclinent progressivement à mesure que la distance des électrodes augmente : à environ 2 nm des électrodes, la densité bulk est retrouvée. Des oscillations de densité, pour le cation et l'anion sont également présentes. Elles sont en opposition de phase entre les cations et les anions. Autrement dit, à une couche principalement composée de cations, succède à une couche riche en anions, et ainsi de suite. A environ 5 nm de l'électrode négative, et environ 3 nm de l'électrode positive, les oscillations disparaissent et la densité bulk est retrouvée. C'est en accord avec d'autres simulations [101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108], ainsi que des résultats expérimentaux [109].

Cette structure en couche pourrait être le fruit de simulations trop courtes et donc d'un manque de statistique; ce n'est pas le cas comme le montre la Figure 3.4 où la densité d'un même système est comparée pour trois durées de simulation : 10, 40 et 60 ns. Alors que les oscillations de densités sont moins marquées au-delà de 2 nm pour une durée de simulation de 10 ns, elles deviennent identiques pour des durées de simulation plus longues. Cela signifie qu'à partir de 40 ns le système a été correctement échantillonné [110].

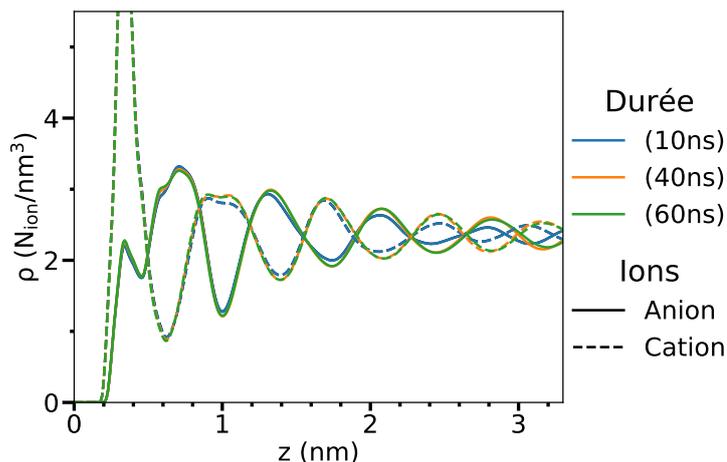


FIGURE 3.4 – Profils de densité des cations et anions pour le système à 2V pour des durées de simulation de 10, 40 et 60 ns. Les profils des anions sont représentés en traits pleins, les profils des cations en traits pointillés.

3.2.2 Variation de la structure en fonction de la différence de potentiel

Nous allons maintenant comparer les profils de densité en fonction de $\Delta\Psi_{\pm}$. Les profils de densité de l'électrolyte, lorsque $\Delta\Psi_{\pm} = 0, 1, 2$ et 4 V, sont représentés sur la Figure 3.5. Ces valeurs de différence de potentiel ont été choisies, car elles se situent dans la fenêtre électrochimique du liquide ionique, qui vaut environ 4 V. A première vue, les profils sont assez similaires, quelque soit la valeur de $\Delta\Psi_{\pm}$.

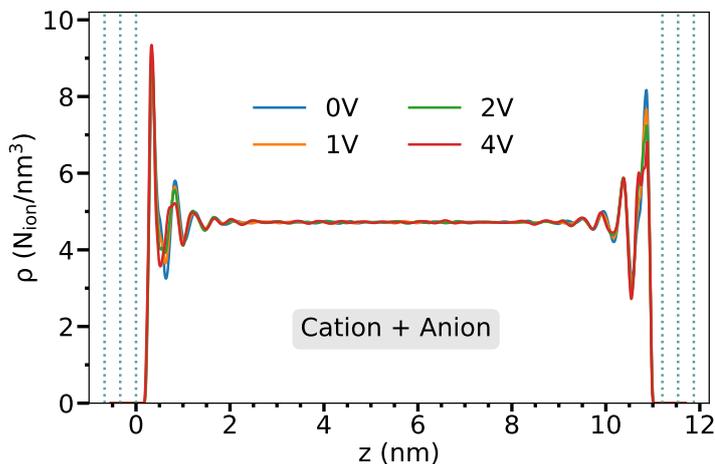


FIGURE 3.5 – Profils de densité de l'électrolyte pour $\Delta\Psi_{\pm} = 0, 1, 2$ et 4 V.

Lorsque nous zoomons sur les interfaces (Figure 3.6), des différences sont observables. Assez logiquement, la double couche électrochimique s'enrichit en contre-ions (cations à l'électrode négative, anions à l'électrode positive), et s'amenuit en co-ions, à mesure que $\Delta\Psi_{\pm}$ aug-

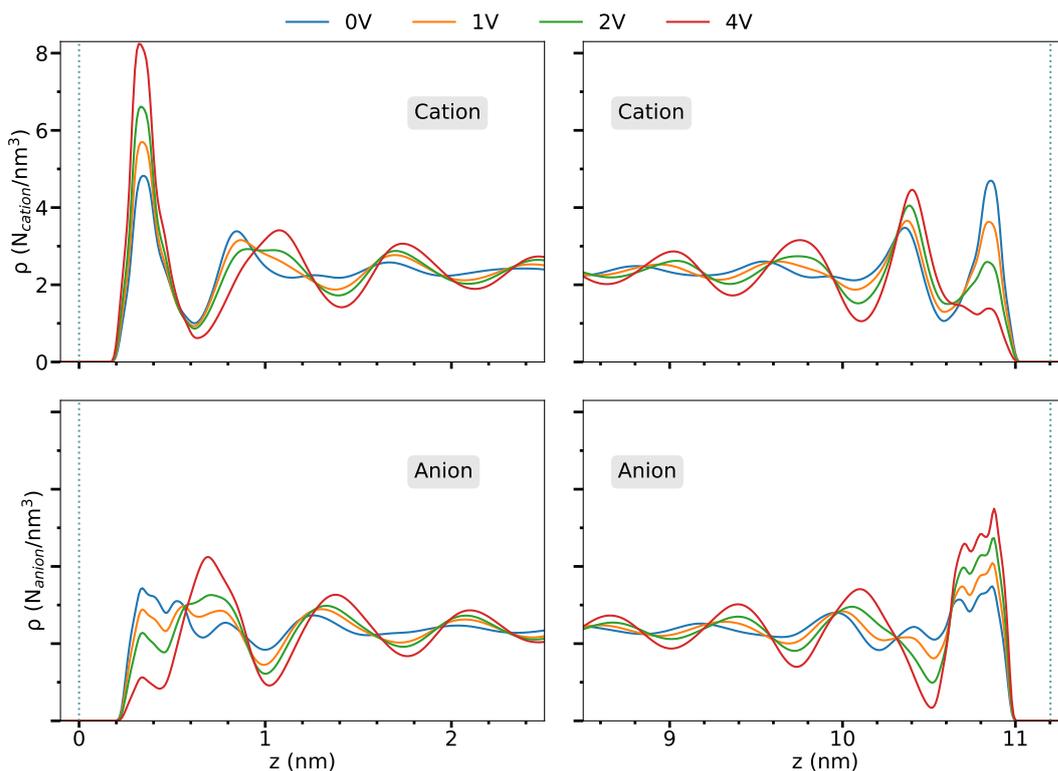


FIGURE 3.6 – Profils de densité pour $\Delta\Psi_{\pm} = 0, 1, 2$ et 4 V zoomées aux interfaces : avec l'électrode négative (panneaux de gauche), et positive (panneaux de droit), pour les cations (panneaux supérieurs) et pour les anions (panneaux inférieurs).

mente. En effet, l'augmentation de la charge sur les électrodes attire un plus grand nombre de contre-ions qui viennent s'adsorber, et repousse les co-ions qui se désorbent.

Dans la théorie développée par Kornyshev [32], la première couche s'appauvrit en co-ions au profit de contre-ions, comme dans notre cas. Puis, à mesure que la charge surfacique sur les électrodes augmente, les co-ions disparaissent. La théorie prévoit que les co-ions sont absents de la première couche, lorsqu'une densité de charge de $20\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ est atteinte. Nous n'atteignons par cette limite, car dans nos simulations, même pour $\Delta\Psi_{\pm} = 4\text{ V}$, la charge surfacique des électrodes est inférieure à ce seuil ($8.81\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$), ce qui explique que des co-ions restent présents dans la première couche. Une étude de Vatamanu *et al.* par DM a montrée que pour notre système, ce phénomène a lieu pour $\Delta\Psi_{\pm} > 4\text{ V}$, donc en dehors de la fenêtre électrochimique.

3.2.3 Ecrantage

Bazant *et al.* expliquent que la structure en couche est due aux phénomènes de surécranage des charges [98, 99], c'est-à-dire, que la couche d'Helmoltz a une charge supérieure à celle des

électrodes. Puis, la seconde couche surécrante également la première couche (mais légèrement moins), et ainsi de suite, jusqu'à que le phénomène disparaisse une fois suffisamment éloigné de l'électrode. Ce phénomène de surécrantage a été observé par DM et pour notre système [105, 107].

Pour étudier le surécrantage, nous avons analysé le profil de la fonction $S(z)$ définie par l'équation 2.16. Si cette fonction vaut 1, en $z = z_0$, la charge de la couche d'ions entre l'électrode et z_0 compense exactement la charge sur l'électrode. Si la fonction est supérieure, la charge de l'électrode est surécrantée, sinon elle est sous-écrantée.

Le profil est représenté sur la Figure 3.7. Aux interfaces, la fonction $S(z)$ présente de fortes oscillations : entre 0.5 et 2.1 à l'interface avec l'électrode négative et entre -1 et 3.5 à l'interface avec l'électrode positive. Les variations se poursuivent tout en s'atténuant au fur et à mesure que nous nous éloignons des électrodes. Les oscillations sont comparables avec celles des profils de densité des anions et cations.

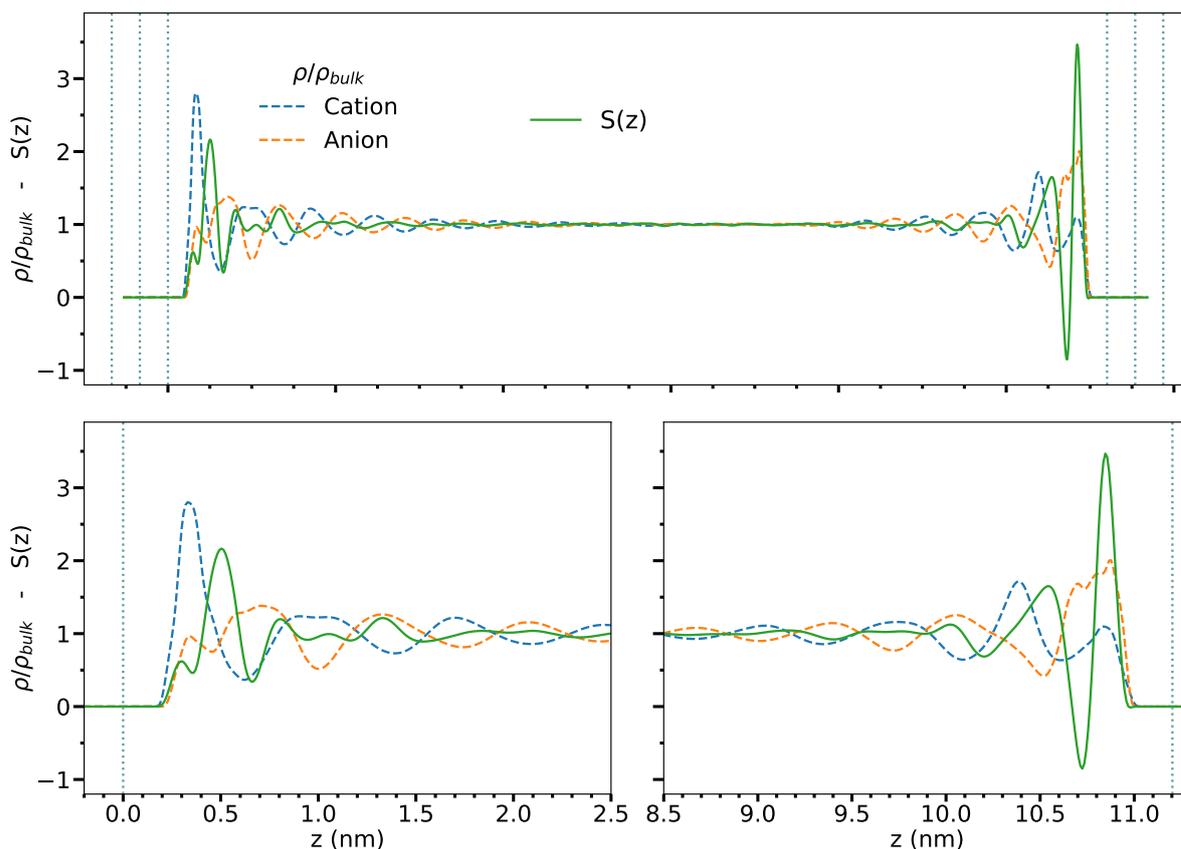


FIGURE 3.7 – Profils de densité ionique des cations et anions, normalisés par la densité dans le bulk et profil de la fonction $S(z)$. Système avec $\Delta\Psi_{\pm} = 2$ V. Panneau supérieur : sur l'ensemble du système, panneaux inférieurs : zoom aux interfaces.

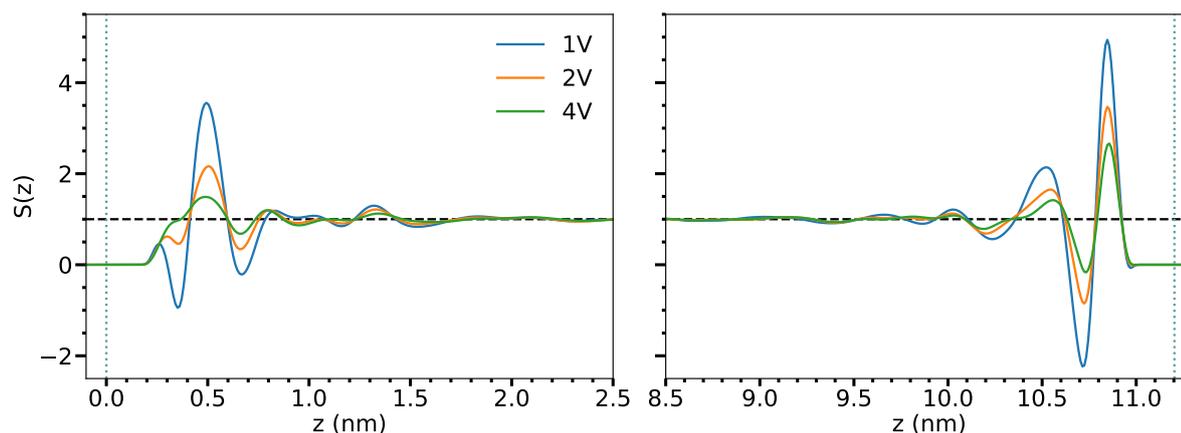


FIGURE 3.8 – Profils de la fonction d'écrantage $S(z)$ zoomée aux interfaces (panneau de gauche : électrode négative, panneau de droite : électrode positive), pour $\Delta\Psi_{\pm} = 1, 2$ et 4 V.

Si nous regardons maintenant l'impact de $\Delta\Psi_{\pm}$ sur l'écrantage (Figure 3.8), nous observons une diminution du phénomène, avec l'augmentation de la différence de potentiel. C'est en accord avec le modèle théorique, développé par Bazant *et al.* [98]. Dans leur modèle, le phénomène de surécrantage disparaît lorsque la première couche est uniquement constituée de contre-ions, nous n'atteignons pas cette limite car, dans notre cas, un surécrantage reste présent même à 4 V.

3.3 Adsorption des ions

3.3.1 Définition des ions adsorbés

Bien que les profils de densité apportent des informations importantes sur la structure des premières couches, il est difficile de déterminer précisément le nombre d'ions adsorbés, comme défini dans le modèle d'Helmholtz. Or, ceux-ci semblent jouer un rôle important dans l'écrantage de la charge. Généralement, il est admis que le premier minima des profils de densité définit la première couche [12]. Cependant, en fonction de l'orientation des molécules, celles-ci n'occupent pas la même épaisseur, comme en témoigne le panneau de gauche de la Figure 3.9. Sur cette Figure, les minima des densités de l'électrolyte, des cations et des anions sont comparés avec un cation et anion orienté perpendiculairement au plan du graphite, lorsque $\Delta\Psi_{\pm} = 4$ V. En prenant comme limite de la première couche le minimum de la densité de l'électrolyte, nous remarquons que les ions adsorbés orientés perpendiculairement ne sont pas pris en compte (ici, en particulier les anions).

Afin de simplifier l'étude des ions adsorbés, nous proposons d'utiliser une autre définition : prendre en compte tous les ions dont au moins l'un de leurs atomes se situe à moins de 5 \AA

de l'électrode. La distance de 5 Å a été déterminée après visualisation des trajectoires avec le logiciel VMD, et à partir des profils de densité. En prenant une distance de 6 Å, des résultats similaires sont obtenus, ce qui montre la pertinence de ce critère. Enfin, nous ne notons pas d'éloignement ou de rapprochement significatif des ions aux interfaces quelque soit la valeur de $\Delta\Psi_{\pm}$. Un exemple d'ions adsorbés selon notre définition est représenté avec le logiciel VMD sur le panneau de droite de la Figure 3.9.

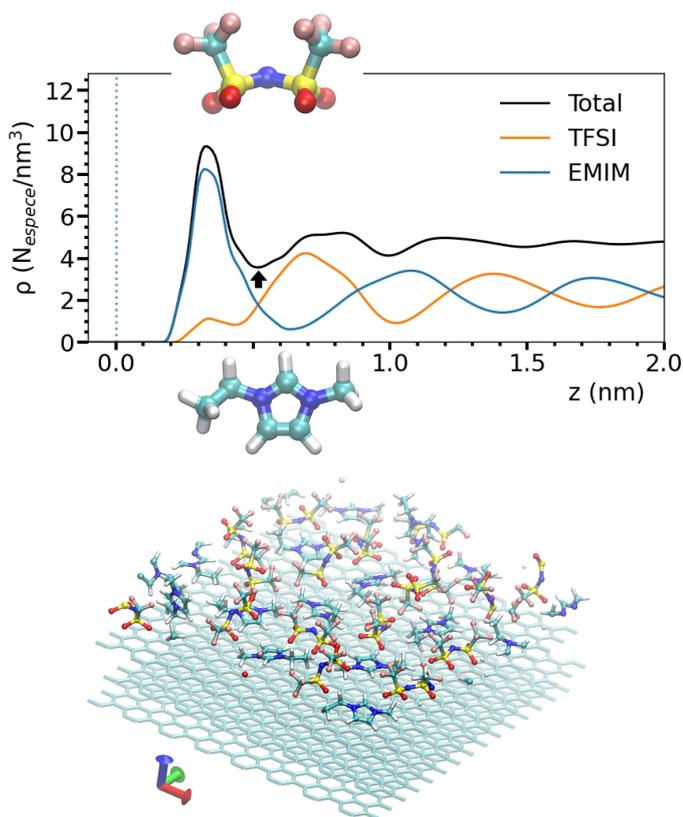


FIGURE 3.9 – Panneau de gauche : profils de densité en prenant en compte l'électrolyte (noir), les anions (orange), les cations (bleu), lorsque le système est à 4V. Un cation et un anion orientés perpendiculairement à l'électrode sont représentés. Les ions sont placés de façon à ce que les atomes les plus proches de l'électrode soient à une distance avec l'électrode qui correspond l'apparition d'une densité ionique non nulle. Panneau de droite : représentation des ions adsorbés sur une électrode pour le système à 1V à partir d'une image issue du logiciel VMD.

3.3.2 Nombre d'ions adsorbés

A partir de cette définition, nous avons calculé le nombre d'ions adsorbés au cours du temps et en fonction de $\Delta\Psi_{\pm}$. Les résultats, pour une durée de 60ns, sont représentés sur la Figure 3.10. Les valeurs représentées correspondent aux simulations lorsque le système est à l'équilibre.

Nous constatons une variation du nombre de cations et d'anions au cours du temps. Des phénomènes d'adsorption et de désorption d'ions (événements) ont lieu. La fréquence des événements dépend du type d'ion (contre-ions ou co-ions) et de $\Delta\Psi_{\pm}$. Ainsi, il y a peu d'événements pour les contre-ions (d'autant plus que la différence de potentiel est importante), il y a de nombreux événements pour les co-ions.

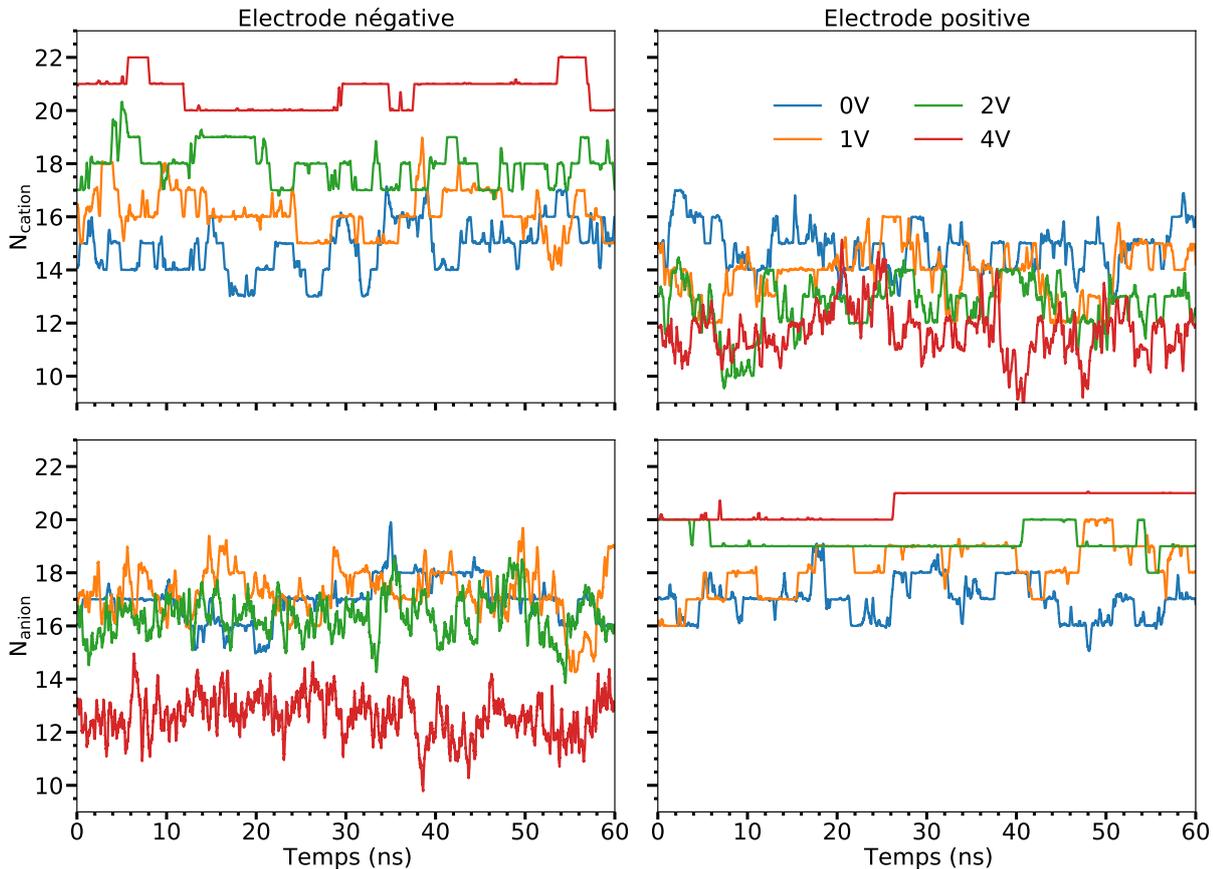


FIGURE 3.10 – Evolution du nombre d'ions adsorbés à l'interface avec les électrodes au cours du temps pour le système à $\Delta\Psi_{\pm} = 0, 1, 2$ et 4 V. Les valeurs obtenues ont été moyennées sur 200ps afin de limiter les fluctuations dues à l'agitation thermique, qui font vibrer les ions sur l'électrode.

La Figure 3.11 montre l'évolution du nombre moyen d'ions adsorbés en fonction du potentiel de l'électrode (Ψ_{\pm}). Sur cette Figure, le potentiel est exprimé pour chaque électrode. Par exemple, $\Psi = -2\text{V}$ correspond à l'électrode négative lorsque $\Delta\Psi_{\pm} = 4\text{V}$. La valeur moyenne du nombre de contre-ions adsorbés augmente avec le potentiel, alors que celui des co-ions diminue. Plus précisément, l'évolution du nombre moyen de contre-ions et de co-ions adsorbés avec Ψ_{\pm} est linéaire. Nous notons une asymétrie entre adsorption des cations et des anions. Pour compenser la charge de l'électrode, un plus grand nombre de cations s'adsorbe ou se désorbe, que d'anions. Il y a une augmentation de $0.15\text{anion}/\text{nm}^2$ par Volt contre une

diminution de 0.2 cation/nm^2 par Volt. En revanche, le mécanisme est identique pour l'interface avec l'électrode positive et négative, contrairement à ce qui a été mesuré par EQCM [62]. Par ailleurs, à 0 V , les nombres de cations et d'anions ne sont pas identiques, il y a un peu plus d'anions (1.35 anion/nm^2) que de cations (1.2 anion/nm^2). Dans la suite nous verrons que c'est dû à une différence d'orientation entre anion et cation. Enfin, le nombre total d'ions adsorbés reste relativement constant sur la gamme de potentiel (panneau de droite).

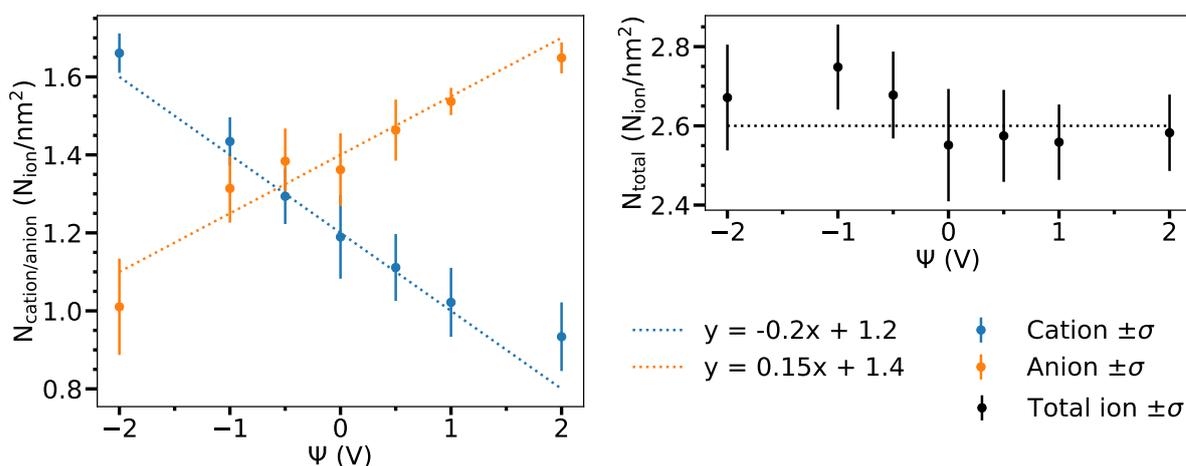


FIGURE 3.11 – Nombre moyen d'ions adsorbés en fonction du potentiel. Les lignes en pointillés sont des régressions linéaires. Les traits verticaux correspondent à l'intervalle d'erreur (un écart-type).

3.3.3 Fréquence d'adsorption

Pour quantifier la fréquence d'adsorption et désorption, les fonctions de cage [82] sont calculées selon l'équation 2.24, et représentées sur la Figure 3.12. Ces fonctions de corrélation mesurent les temps caractéristiques nécessaires aux couches d'ions adsorbés pour changer (via une désorption ou une adsorption). Plus la fonction atteint rapidement 0, plus les phénomènes d'adsorption ou désorption ont lieu fréquemment.

En examinant ces courbes, nous remarquons une forte influence de la différence de potentiel sur les temps de décorrélation. Plus $\Delta\Psi_{\pm}$ est élevée et plus les contre-ions sont fortement adsorbés, à l'inverse, plus les co-ions sont faiblement adsorbés. Par ailleurs, les anions semblent réagir plus fortement aux variations de potentiel de l'électrode, en étant soit plus fortement adsorbés lorsqu'ils sont contre-ions, soit plus faiblement adsorbés lorsqu'ils sont co-ions en comparaison aux cations. Cela peut s'expliquer par la présence de plus fortes charges partielles sur les atomes des anions que sur les cations. En effet, pour refléter la nature des atomes, une charge partielle est placée sur chaque atome des molécules. Ces charges partielles sont généralement obtenues par des calculs *ab-initio*, et traduisent leur électronégativité. Comme représentés

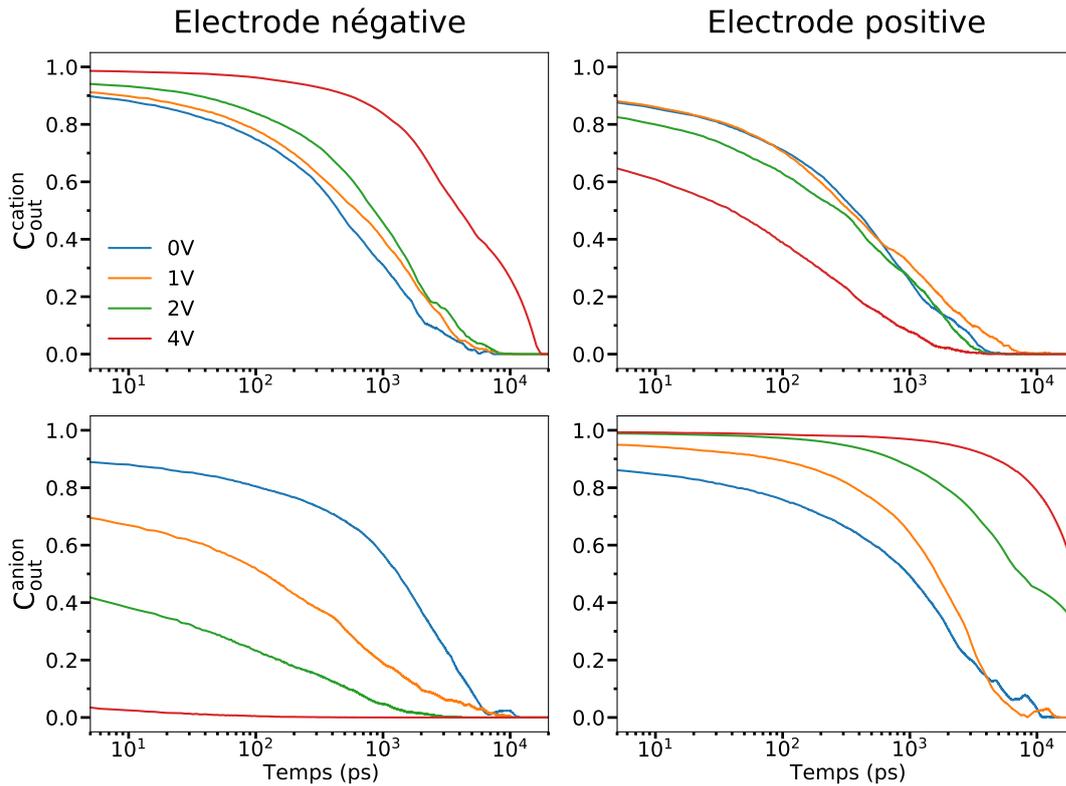


FIGURE 3.12 – Fonctions de cage des ions adsorbés à la surface des électrodes pour le système pour différentes valeurs de $\Delta\Psi_{\pm}$. Les panneaux supérieurs correspondent aux cations, les panneaux inférieurs aux anions.

sur la Figure 3.13, les atomes des anions ont des charges partielles plus importantes que celles des cations.

De plus, l'inhomogénéité de la répartition de la charge sur les atomes des ions peut expliquer l'asymétrie entre l'adsorption des cations et des anions. En effet, les anions ayant de fortes charges partielles, s'ils présentent leurs atomes fortement chargés négativement, il suffit de peu de molécules pour que la charge soit écrantée. Les cations ayant des charges partielles plus faibles, un nombre plus important doit s'adsorber pour avoir le même effet.

3.3.4 Définition de l'orientation des ions à l'interface

Lors de la visualisation des trajectoires, nous constatons deux orientations préférentielles des ions adsorbés (Figure 3.14), qui semblent dépendre de $\Delta\Psi_{\pm}$. Soit ils se placent parallèlement à l'électrode (cation situé à gauche sur la Figure), soit perpendiculairement (anion situé à droit sur la Figure). D'autres études ont observé une organisation similaire [101, 102, 108, 98, 111]. Nous allons étudier l'impact de la différence de potentiel sur l'orientation des ions.

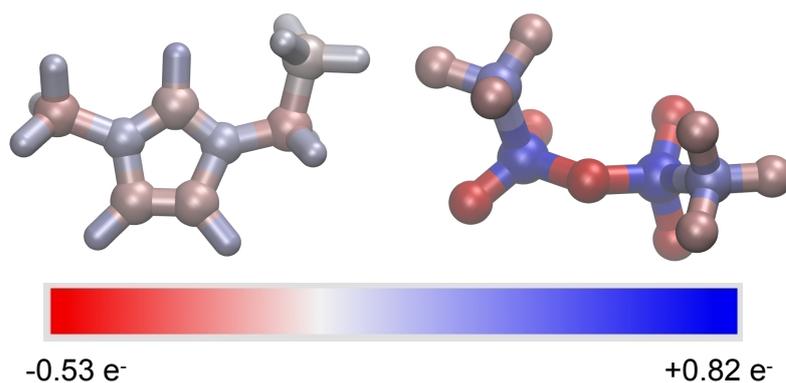


FIGURE 3.13 – Cations et anions colorisés en fonction de la charge partielle de chaque atome.

Pour quantifier le nombre d'ions en fonction de leur orientation, nous avons calculé l'angle formé par le vecteur perpendiculaire au plan du graphite, avec :

- pour le cation : le vecteur perpendiculaire au plan issu des atomes RN1, RC2 et RN3,
- pour l'anion : le vecteur issu des atomes C1 et C2.

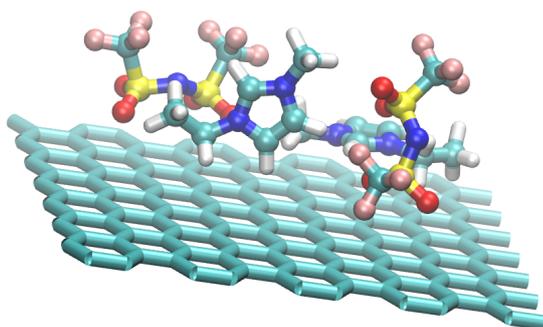


FIGURE 3.14 – Représentation d'ions adsorbés orientés perpendiculairement et parallèlement à l'électrode à partir d'une image issue du logiciel VMD.

Le panneau de gauche de la Figure 3.15 donne la notation des atomes des molécules. Le cation est considéré comme perpendiculaire si l'angle est compris entre 45° et 135° , sinon il est considéré comme parallèle. L'anion, est lui, considéré comme parallèle pour un angle compris entre 70° et 110° , sinon il est considéré comme perpendiculaire. Les limites sont déterminés à partir de la distribution angulaire des molécules adsorbés à 0V (Figure ??). Le panneau de droite de la Figure 3.15 montre l'évolution de l'angle entre un cation adsorbé et l'électrode de graphite lors de deux réorientations. A 36 ns l'anion se réoriente de perpendiculaire à parallèle, puis à 38 ns il se repositionne perpendiculairement.

Il est à noter que ce calcul d'orientation n'est pas suffisant pour déterminer avec précision la configuration de l'anion sur l'électrode. En effet, l'anion, lorsqu'il est orienté parallèlement, peut présenter plusieurs configurations différentes. Par exemple, les atomes au contact de l'élec-

trode peuvent être les atomes de fluor dans certains cas, tandis que dans d'autres cas, ce seront les atomes d'oxygène qui seront adsorbés. En conséquence, il peut être difficile d'interpréter l'orientation de l'anion, uniquement à partir de calcul réalisé, ici. Néanmoins, cette approximation permet déjà d'obtenir une bonne image de l'adsorption de l'anion sur l'électrode. Enfin, le cation est une molécule plus linéaire, il ne présente généralement qu'une seule configuration en fonction de son orientation.

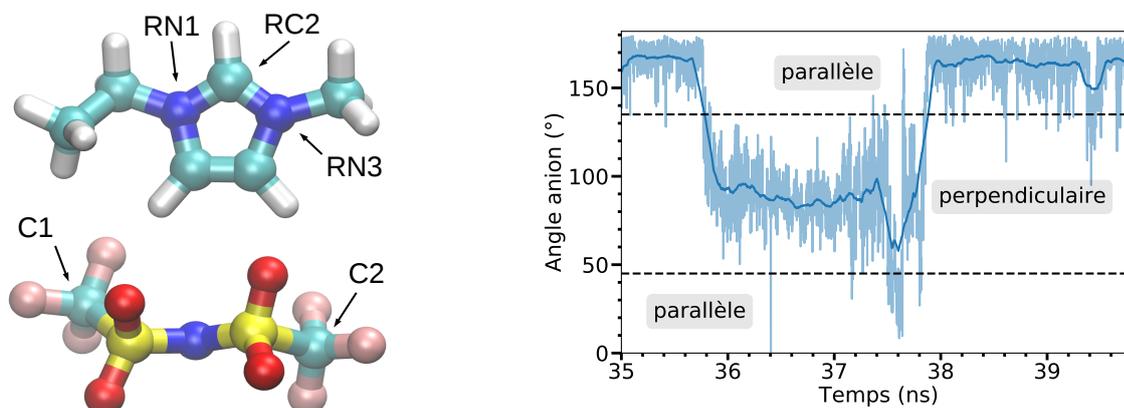


FIGURE 3.15 – Panneau de gauche : Notation des atomes des ions du liquide ionique EMIM-TFSI utilisé dans la simulation. Panneau de droite : Evolution de l'angle entre un cation adsorbé et le plan de graphite lors de deux réorientations de l'anion. Le trait en transparence correspond à la valeur de l'angle instantané et le trait en gras à la valeur de la moyenne glissante sur 100 ps de l'angle.

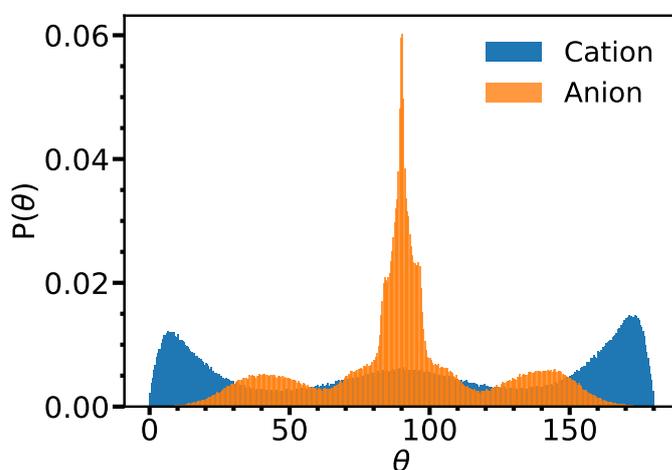


FIGURE 3.16 – Distribution angulaire des molécules adsorbés avec $\Delta\Psi_{\pm} = 0V$.

3.3.5 Orientations préférentielles des ions

Tout comme pour l'évolution du nombre d'ions adsorbés, nous pouvons étudier l'évolution de l'orientation des molécules au cours du temps et en fonction de $\Delta\Psi_{\pm}$ (Figure 3.17). L'orien-

tation des ions varie fortement avec le temps comme le montre les fortes fluctuations. Seuls l'orientation des anions adsorbés à l'interface avec l'électrode positive pour $\Delta\Psi_{\pm} = 4\text{ V}$ est stable, ils sont tous orientés parallèlement. Les fluctuations observées ici sont dues aux effets de vibrations thermiques.

Regardons en détail l'organisation des ions adsorbés en fonction du potentiel appliqué sur l'électrode : la Figure 3.18 résume le nombre moyen d'ions adsorbés et leur orientation préférentielle. Nous constatons que, non seulement, le nombre de cations et d'anions varie avec le potentiel, mais c'est également le cas pour leur orientation. Ainsi, lorsque les cations sont adsorbés sur l'électrode à -2 V , environ 80% sont orientés parallèlement, tandis que lorsqu'ils sont adsorbés sur l'électrode à $+2\text{ V}$ 80% d'entre eux sont orientés perpendiculairement. La réorientation a lieu progressivement au fur et à mesure que le potentiel augmente. Pour les anions, le phénomène est moins évident : à -2 V ils sont à moitié orientés perpendiculairement et parallèlement, en revanche, à $+2\text{ V}$ ils sont tous parallèles à l'électrode. D'autres études par DM ont mis en évidence ce phénomène de réorientation pour notre système [101, 102, 108], mais également expérimentalement [112]. La Figure 3.19 schématise l'organisation des ions adsorbés en fonction de la charge de l'électrode.

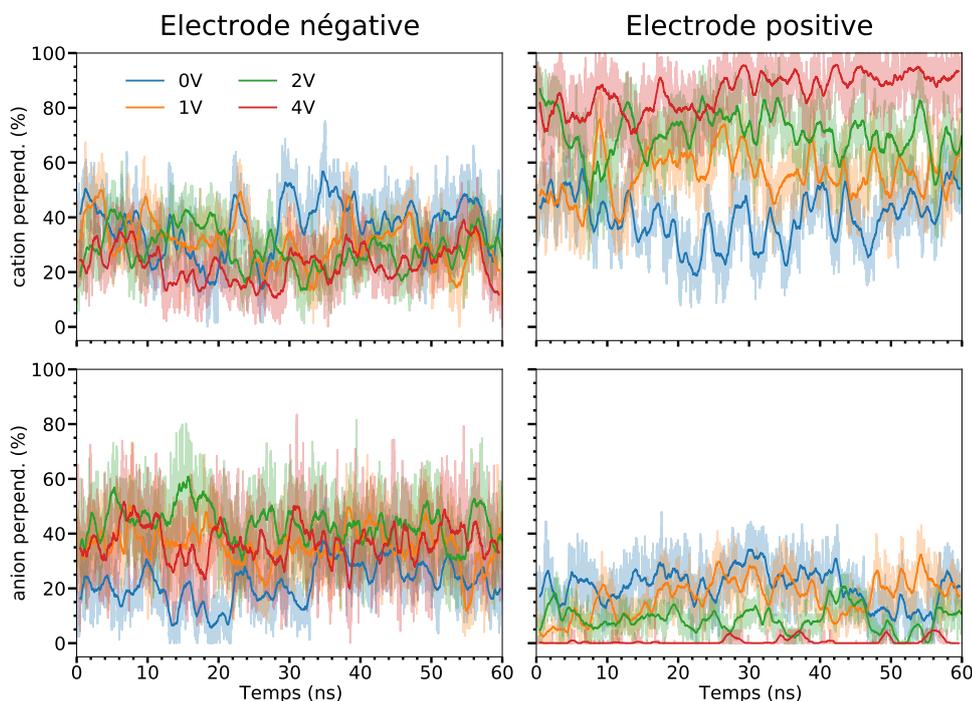


FIGURE 3.17 – Evolution du pourcentage d'ions orientés perpendiculairement à l'électrode en fonction du temps pour différentes valeurs de $\Delta\Psi_{\pm}$. Les panneaux supérieurs correspondent aux cations, les panneaux inférieurs aux anions. Les courbes en transparence correspondent aux valeurs moyennées sur 10 ps, les traits pleins aux moyennes sur 1 ns afin de limiter les effets de vibrations thermiques.

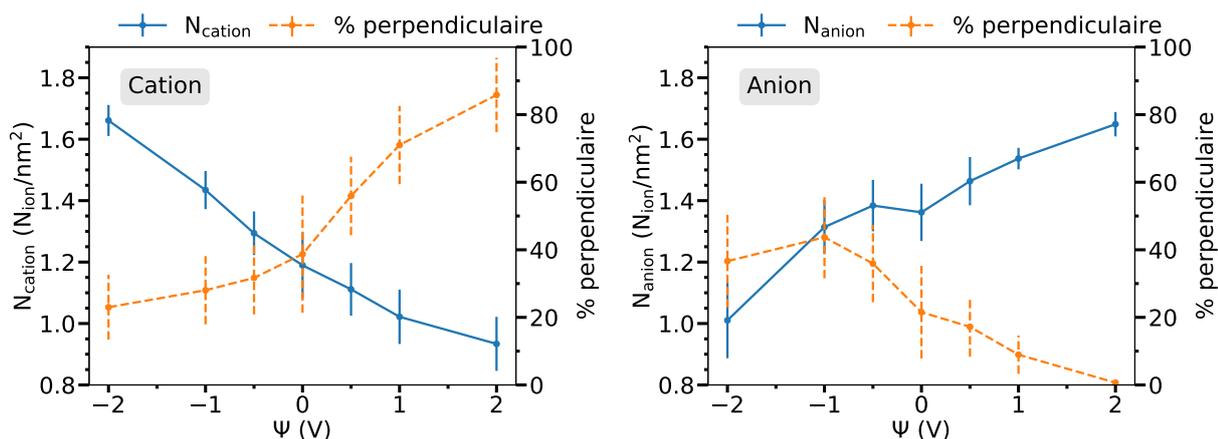


FIGURE 3.18 – Panneau de gauche : évolution du nombre moyen de cations adsorbés (bleu) et pourcentage d’entre eux qui sont orientés perpendiculairement à l’électrode (orange, ordonnée à droite). Panneau de droite : même analyse pour les anions. Ici, l’abscisse correspond au potentiel de l’électrode (Ψ_{\pm}). Les traits verticaux correspondent à l’intervalle d’erreur (un écart-type).

La modification de l’orientation des ions semble due aux interactions coulombiennes. En effet, comme nous l’avons vu sur la Figure 3.13, la répartition des charges sur les molécules n’est pas homogène. Par exemple, pour le cation, la charge positive se situe principalement sur le cycle aromatique. Ainsi, lorsque l’ion est adsorbé sur une électrode négative, le cycle est attiré et donc, plus d’ions s’orientent parallèlement. A l’inverse, lorsqu’il est adsorbé sur une surface avec une charge positive, le cycle est repoussé et plus d’ions s’orientent perpendiculairement. Il présente, alors, son groupe ethyle, qui est relativement neutre. Un phénomène similaire est observé pour l’anion où les atomes d’azote et d’oxygènes ont de fortes charges négatives.

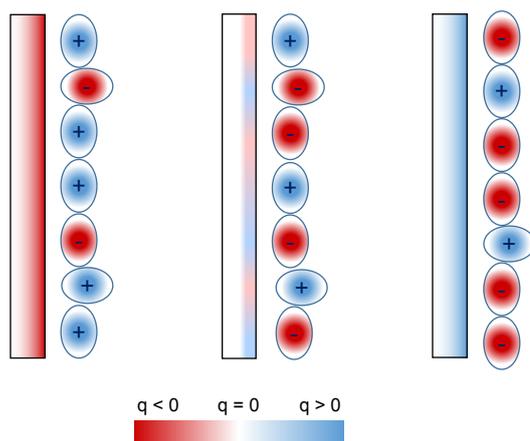


FIGURE 3.19 – Représentation de l’organisation des ions adsorbés en fonction de la charge sur l’électrode.

3.4 Absence de surécranage

3.4.1 Charge de la couche d'ions adsorbés

Désormais, nous connaissons le nombre d'ions adsorbés, nous pouvons calculer la charge totale portée par la couche d'Helmholtz, qui est définie selon :

$$Q_{\text{ions}} = (N_{\text{cation}} - N_{\text{anion}}) \times 0.8 \quad (3.2)$$

avec $N_{\text{cation}}, N_{\text{anion}}$ le nombre de cations/anions adsorbés sur l'électrode. Dans notre modèle, les ions portent une charge de ± 0.8 afin de prendre en compte implicitement les effets de polarisation (voir section 2.4.1).

La Figure 3.20 compare les charges surfaciques portées par les électrodes (traits pleins) et celles des couches d'ions adsorbés (traits pointillés). Les charges des ions sont plus faibles que celles des électrodes, à l'exception des interfaces avec les électrodes positives à 1 et 2 V. Quelque soit l'interface, les courbes de charge des ions et celles des électrodes ne se superposent pas. Les charges des ions fluctuent fortement, à cause des effets thermiques.

Dans la section 3.2.3, nous avons vu un phénomène de surécranage, que nous avons attribué à une charge des ions de la première couche plus importante que celle de l'électrode, comme le prévoient différents modèles théoriques [98, 99]. Pourtant, en utilisant une définition différente des ions adsorbés, nous n'observons pas ce phénomène. Les charges des électrodes sont plutôt sous-écrantées.

3.4.2 Ecranage à l'échelle moléculaire

Pour expliquer la différence d'interprétation du phénomène de surécranage, nous devons prendre en compte la taille des molécules.

Nous avons vu que les cations et les anions ont une largeur d'environ 7 Å (Figure 2.6). Or, lorsqu'ils sont adsorbés sur l'électrode, une part non-négligeable de ceux-ci se place perpendiculairement aux électrodes. Lorsque nous avons étudié l'écranage de la charge, les valeurs ont été obtenues en moyennant sur 1 Å sur l'axe z . Cette taille est représentative d'un atome, mais pas de la taille des molécules, lorsqu'elles sont positionnées perpendiculairement. Pour prendre en compte leur orientation, nous avons calculé la fonction d'écranage $S(z)$, en moyennant sur 3 Å (car nous estimons qu'en moyenne un peu moins de la moitié des molécules sont perpendiculaires). Les résultats obtenus sont tracés sur la Figure 3.21 en traits pleins. Les traits en transparence rappellent les courbes obtenues lorsque la valeur de $S(z)$ est moyennée sur 1 Å.

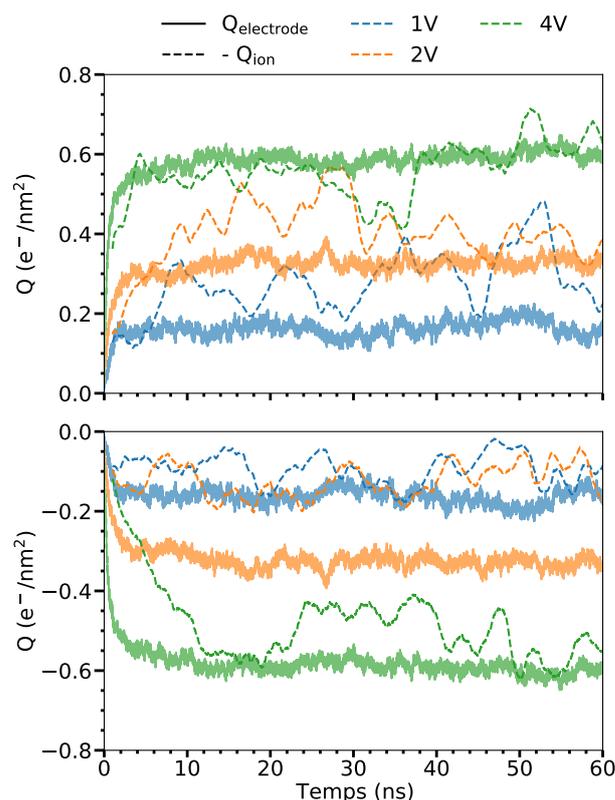


FIGURE 3.20 – Evolution de la charge surfacique sur l'électrode positive (panneau supérieur) et négative (panneau inférieur), en trait plein et l'opposée de la charge surfacique portée par les ions adsorbés pour l'interface correspondante, en traits pointillés. Les valeurs de charge des ions adsorbés sont moyennées sur 1 ns afin de limiter les fluctuations thermiques.

Lorsque la taille des molécules est prise en compte, les phénomènes de surécraantage sont fortement réduits, voire disparaissent à 2 et 4 V. Ces résultats sont plus proches de ceux observés sur la Figure 3.20. Ainsi, si nous avons observé un surécraantage, il a lieu localement, à l'échelle de l'atome. Les molécules s'orientent de façon à présenter, en premier, les atomes dont le signe de la charge est opposée à celle de l'électrode. Cela crée un excès de charges sur les premiers Angströms, mais qui est compensé par les autres atomes des molécules. Si la taille des molécules est prise en compte, l'excès de charges disparaît, il n'y a plus de surécraantage. A notre connaissance, c'est la première fois qu'est mis en évidence l'absence de surécraantage.

3.4.3 Orientation persistante

Dans la section 3.2.1, nous avons vu que l'électrolyte se structure en couche à l'interface avec l'électrode. Or, si le surécraantage n'explique pas cette organisation comme le prévoit la théorie [98, 99], à quoi est-elle due ?

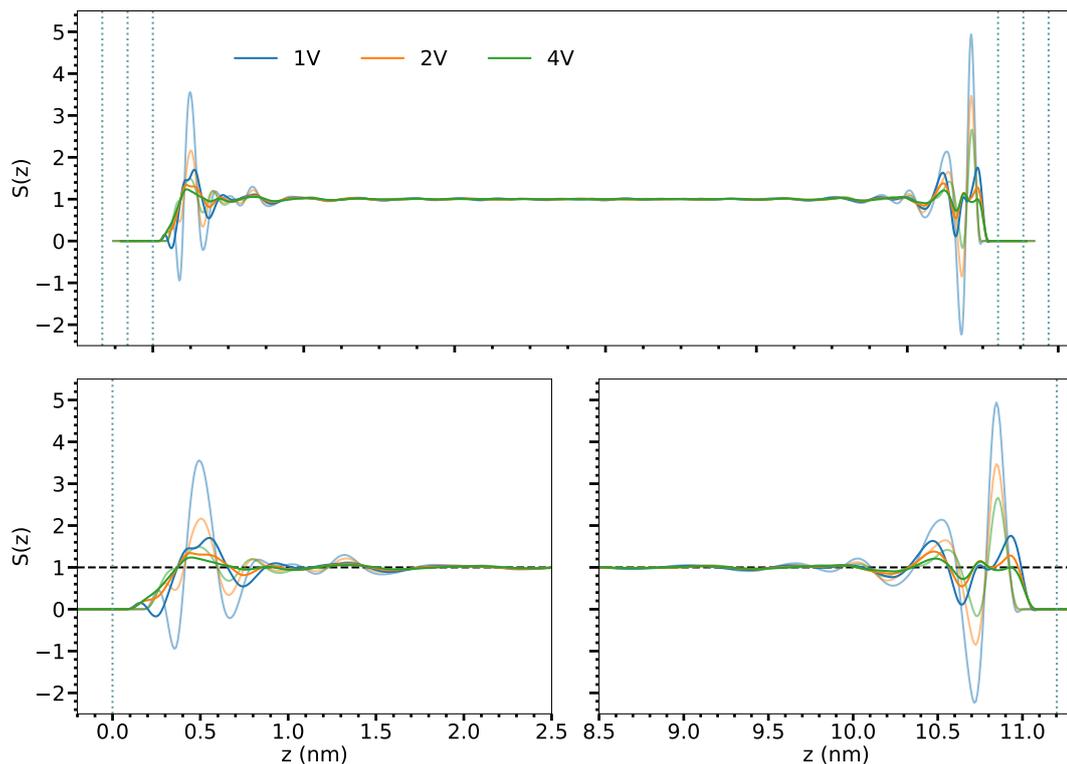


FIGURE 3.21 – Profils de la fonction $S(z)$ pour le système avec $\Delta\Psi_{\pm} = 1, 2$ et 4 V . Panneau supérieur : pour l'ensemble du système, panneau inférieur : zoomé aux interfaces. En transparence, la fonction $S(z)$ est moyennée sur 1 \AA , en trait plein pour 3 \AA .

Les oscillations de densité d'ions ne sont pas dues à des variations de densité de l'électrolyte, comme le montre le panneau supérieur de la Figure 3.3, ni à des variations de densité de charge, car la Figure 3.21 indique qu'il n'y a pas d'excès de charge au-delà de 1 nm .

Pour expliquer la structure en couche, nous avons calculé le profil d'orientation moyen des ions ($\langle \cos(\theta) \rangle$), avec θ l'angle défini dans la section 3.3.4. Du fait des vecteurs choisis, l'orientation est différente entre cation et anion à valeur de $\cos(\theta)$ similaire. Ainsi, lorsque $\cos(\theta) = 1$, le cation est parallèle à l'électrode, l'anion perpendiculaire. Tandis que si $\cos(\theta) = 0$, le cation est perpendiculaire et l'anion est parallèle.

La Figure 3.22 représente les profils de densité (traits en pointillés, axe de gauche) et les profils d'orientation (traits pleins, axes de droite). Nous observons une oscillation de l'orientation des ions (celle-ci avait déjà été observée [102]), entre cations et anions en phase. Autrement dit, sur certaines couches de l'électrolyte, un type d'ion est orienté préférentiellement de façon parallèle, tandis que l'autre type d'ion est orienté préférentiellement de façon perpendiculaire. Sur la couche suivante, l'inverse est obtenu. De plus, les oscillations des profils d'orientation sont similaires à celles des profils de densité, avec un léger décalage : cela montre que les variations de densité semble liés aux variations d'orientation.

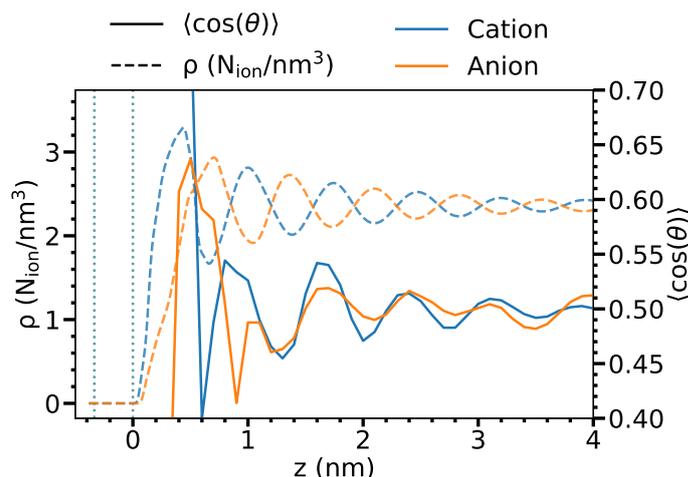


FIGURE 3.22 – Profils d’orientation (traits pleins) et profils de densité (traits pointillés), en bleu pour les cations et en orange pour les anions, pour $\Delta\Psi_{\pm} = 2\text{V}$. Les valeurs sont calculées en moyennant sur 3\AA .

En l’absence de surécranage, nous proposons une explication différente. La modification de la densité d’ions et de l’orientation des ions à l’interface perturbent les couches suivantes, dont les ions, qui, pour respecter la densité d’ions et la neutralité électrique, s’orientent de façon préférentielle jusqu’à plusieurs nanomètres des électrodes. Cela explique les oscillations de densité observées.

3.5 Capacité

La capacité est une caractéristique importante pour les SCs, car l’énergie stockée par le système en est directement proportionnelle. Dans cette section, nous allons calculer les capacités et tenter de faire le lien entre ses variations avec la différence de potentiel et celles de la double couche électrochimique. Nous comparerons également nos valeurs avec celles obtenues par d’autres études de DM ou expérimentales.

3.5.1 Profil du potentiel électrique

Pour calculer la capacité, il est nécessaire, dans un premier temps, de connaître $\Delta\Psi$ entre la valeur bulk et chacune de nos électrodes (pour l’électrode négative : $\Delta\Psi_{-} = \Psi_{-} - \Psi_{\text{bulk}}$ / pour l’électrode positive : $\Delta\Psi_{+} = \Psi_{+} - \Psi_{\text{bulk}}$). Pour cela, nous avons calculé le profil du potentiel électrique à partir de l’équation 2.18. La Figure 3.23 représente les profils obtenus, où nous avons fixé le potentiel bulk à 0V .

Nous observons une chute de potentiel entre les électrodes et le bulk qui n’est pas identique selon l’interface. Elle est plus importante à l’interface positive que négative (environ deux fois).

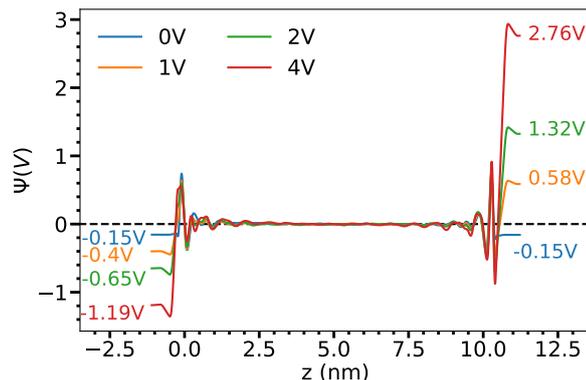


FIGURE 3.23 – Variation du potentiel électrique perpendiculairement aux électrodes en fonction de $\Delta\Psi_{\pm}$ appliquée entre les électrodes. Le potentiel du bulk est fixé à 0 V. L'électrode négative est située à gauche et l'électrode positive à droite.

Par exemple lorsque nous appliquons $\Delta\Psi_{\pm} = 4$ V, l'interface négative est responsable d'une variation de potentiel de 1.2 V, tandis que l'interface positive est responsable de 2.8 V.

En faisant le lien avec ce qui a été observé dans la section 3.3.2 et 3.3.5, nous pouvons en conclure qu'il est moins coûteux énergétiquement de réorganiser la couche pour compenser une charge négative sur l'électrode que lors de l'apparition d'une charge positive.

3.5.2 Calcul de la capacité

Maintenant que nous connaissons $\Delta\Psi_{+}$ et $\Delta\Psi_{-}$, nous pouvons calculer les capacités intégrales en fonction du potentiel de l'électrode, selon l'équation 2.22. Nous avons aussi calculé la capacité intégrale de l'ensemble du système (en prenant en compte les deux électrodes). Les valeurs sont résumées dans les tableaux 3.1 et 3.2. Pour les capacités massiques, la masse prise en compte correspond à celle d'un seul plan du graphite.

| | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|------|------|------|
| $\Delta\Psi_{\pm}$ (V) | -1.19 | -0.65 | -0.4 | 0.58 | 1.32 | 2.76 |
| $\langle Q_{\text{electrode}} \rangle$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) | -9.51 | -5.22 | -2.62 | 2.62 | 5.22 | 9.51 |
| $C_{\text{surfacique}}$ ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) | 7.99 | 8.03 | 6.55 | 4.52 | 3.95 | 3.45 |
| C_{massique} (F/g) | 52.1 | 52.3 | 42.7 | 29.4 | 25.7 | 22.4 |

TABLEAU 3.1 – Valeurs de capacité intégrale.

| | | | |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\Delta\Psi_{\pm}$ (V) | 1 | 2 | 4 |
| $2C_{\text{cap}}$ ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) | 5.08 ± 0.12 | 5.22 ± 0.04 | 4.68 ± 0.02 |

TABLEAU 3.2 – Double de la valeur de capacité intégrale.

Afin de valider nos valeurs de capacité, nous les avons comparées avec d'autres études de DM et expérimentales. Par DM, Hu *et al.* ainsi que Fang *et al.* ont calculé la capacité intégrale de l'ensemble du système ($2C_{\text{cap}}$). Pour $0 < \Delta\Psi_{\pm} < 4$, ils obtiennent des valeurs entre 4.5 et $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, ce qui est similaire à nos valeurs [105, 108]. Expérimentalement, Zhu *et al.* [113] obtiennent une valeur de capacité massique pour une électrode a-MEGO (activated Microwave Exfoliated Graphite Oxide) de $200 \text{F}/\text{g}$ pour $\Delta\Psi_{\pm} = 3.5 \text{V}$. C'est une valeur de 4 à 8 fois supérieure à ce qui est obtenu par dynamique moléculaire. Similairement, deux études [62, 63] ont calculé la capacité d'une électrode constituée d'une unique feuille de graphite (SLG) déposée sur de l'or. Leurs valeurs de capacité sont également supérieures, ($14\text{-}24 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) à nos résultats ($3.5\text{-}8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$). Au-delà du fait que notre modèle ne représente pas parfaitement le système réel (dans les chapitres suivant nous verrons comment l'améliorer), il est possible, qu'expérimentalement la surface de graphite utilisé comme électrode ne soit pas totalement homogène [62], mais présente des défauts, qui augmente la capacité du système [106]. La présence de défauts augmente la surface réelle, par rapport à celle utilisée pour calculer la capacité surfacique. Enfin, la feuille de graphite est déposée sur de l'or, un matériau dont la métallicité est bien supérieure à celle du graphite. Ainsi, l'or impacte probablement la capacité du système [80].

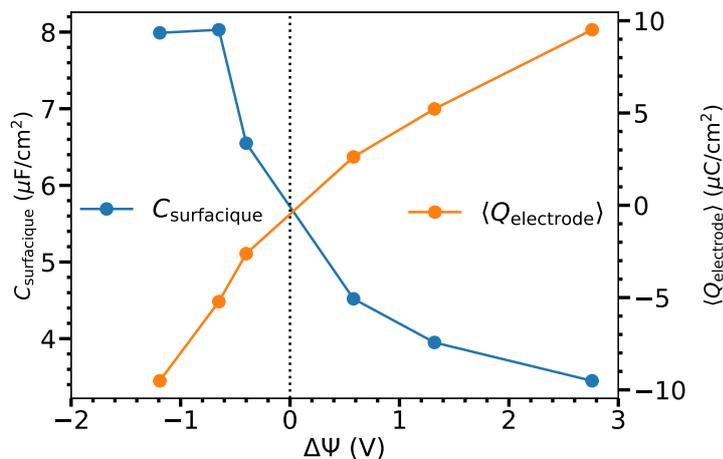


FIGURE 3.24 – Evolution de la capacité surfacique (Capacité : bleu) et de la charge de l'électrode ($\langle Q_{\text{electrode}} \rangle$) : orange), en fonction du potentiel de l'électrode.

La Figure 3.24 représente l'évolution de la capacité surfacique et de la charge sur les électrodes en fonction de la chute de potentiel ($\Delta\Psi$). Nous constatons que l'électrode négative à une charge supérieure à l'électrode positive à potentiel constant. A -1.19V la charge de l'électrode est de $-9.51 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ tandis qu'elle est de $5.22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à 1.32V . Au vu des profils de potentiel électrique, c'est un résultat attendu puisque la capacité est liée à la différence de potentiel entre l'électrode et le bulk. A charge constante, plus celle-ci est importante, plus la capacité est faible.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que deux phénomènes jouent un rôle majeur lors de la charge des électrodes par le liquide ionique EMIM-TFSI : d'une part, les phénomènes d'adsorption et désorption des ions, et d'autre part, leurs réorientations.

Ainsi, nous avons vu qu'à mesure que se chargent les électrodes, des contre-ions s'adsorbent et des co-ions se désorbent. Sur la fenêtre électrochimique, nous obtenons une relation linéaire entre le potentiel des électrodes et l'adsorption et désorptions des cations et anions. Toutefois, les cations sont moins fortement adsorbés à la surface, car un plus grand nombre s'adsorbent ou se désorbent avec la charge de l'électrode que d'anions. Nous verrons dans le chapitre suivant que c'est dû à la plus forte affinité des anions sur l'électrode.

De plus, la charge des électrodes s'accompagne de la réorientation des ions. Ceux-ci ont tendance à s'orienter parallèlement lorsqu'ils sont adsorbés sur une surface de charge opposée, et pour les cations de s'orienter perpendiculairement lorsqu'ils sont adsorbés sur une surface de même charge. Enfin, la variation de la charge de l'électrode avec le potentiel est plus forte à l'interface négatif que positif. Il est énergétiquement plus favorable de réorganiser la couche pour compenser une charge négative sur l'électrode que lors de l'apparition d'une charge positive.

Par ailleurs, ce travail a mis en évidence pour la première fois, l'absence de surécrantage des couches d'ions à l'interface avec des électrodes chargées lorsque la taille des ions est prise en compte. Ce résultat nouveau va à l'encontre des différentes théories développées jusqu'à présent [32, 98, 99]. Ces théories expliquent que la structure en couche (sur plusieurs nanomètres de profondeur) résulte du phénomène de surécrantage. En son absence, nous proposons une autre explication. Nous avons vu qu'une alternance d'orientation des ions est persistante sur des distances similaires aux variations de densités. Cette alternance d'orientation préférentielle des ions est obtenue afin de répondre à deux contraintes : que la densité du liquide soit égale à celle du bulk et que la charge de la couche soit neutre. Dans le chapitre suivant, nous allons voir comment la modification des interactions entre les ions et l'électrode peut influencer la double couche électrochimique.

Chapitre 4

L'interface graphite / liquide ionique : influence des interactions de van der Waals

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 4.1 | Interactions à courte portée et systèmes électrochimiques | 79 |
| 4.2 | Densité d'énergie | 81 |
| 4.2.1 | Charge des électrodes | 81 |
| 4.2.2 | Potentiel électrique et capacité | 82 |
| 4.3 | Structure en couches | 84 |
| 4.3.1 | Profils de densité | 84 |
| 4.3.2 | Profils d'orientation | 85 |
| 4.4 | La première couche, en détail | 86 |
| 4.4.1 | Ions adsorbés | 87 |
| 4.4.2 | Charge de la première couche | 88 |
| 4.4.3 | Orientation | 88 |
| 4.5 | Propriétés dynamiques | 90 |
| 4.5.1 | Echange d'ions dans la première couche | 90 |
| 4.5.2 | Charge du système | 91 |
| 4.6 | Energies de van der Waals et coulombienne | 93 |
| 4.6.1 | Energies de van der Waals | 93 |
| 4.6.2 | Comparaison avec l'énergie coulombienne | 95 |
| 4.7 | Conclusion | 96 |

Dans ce chapitre, nous cherchons à déterminer l'impact des interactions de vdW entre les électrodes et l'électrolyte sur les performances du supercondensateur. En effet, bien que les forces coulombiennes soient prépondérantes dans les systèmes électrochimiques, nous allons voir que les forces de vdW jouent également un rôle important. Elles sont susceptibles de modifier la structure et la dynamique de la double couche électrochimique significativement.

Le système étudié est similaire à celui du chapitre précédent : le liquide ionique EMIM-TFSI pur, entre des électrodes de graphite. Pour ce même système, nous allons réaliser plusieurs simulations en faisant varier l'affinité des ions avec les électrodes. Le système est représenté en (A) sur la Figure 2.11. Les détails des simulations sont résumés dans les Figures 2.9 et 2.10.

4.1 Interactions à courte portée et systèmes électrochimiques

Plusieurs études théoriques ont montré que jouer sur les interactions à courte portée, ou forces de vdW, entre un liquide et une surface modifie certaines propriétés à l'interface. Par exemple, la mouillabilité des liquides ioniques [114], ou de l'eau [115] sur une feuille de graphite varie.

Dans le cas des SCs, Kondrat *et al.* ont montré qu'en diminuant l'affinité des ions avec des électrodes nanoporeuses (c'est-à-dire en réduisant la partie attractive des interactions de vdW ions - électrode), il est possible de rendre les pores des électrodes "ionophobiques" [116, 117, 118, 119]. Les ions sont empêchés d'entrer dans les pores en l'absence de charge sur l'électrode (système déchargé), mais ceux-ci s'adsorbent lorsqu'une différence de potentiel suffisamment importante est appliquée. En modifiant donc le mécanisme de charge (adsorption de contre-ions) par rapport à des pores "ionophiles" (échange de co-ions par des contre-ions dans le pore), où des ions sont présents dans les pores même lorsque le système est déchargé, les électrodes se chargent plus rapidement. De plus, la densité d'énergie est également augmentée. En effet, si la capacité dépend de la différence de potentiel, l'énergie est obtenue selon l'équation :

$$E(U) = \int_0^{U_{\max}} C(U)U dU \quad (4.1)$$

et donc si des capacités plus importantes sont obtenues à des différences de potentiel plus élevées, alors l'énergie à la différence de potentiel maximale (U_{\max}) est plus importante.

Des études ont également examiné l'impact de l'affinité de l'électrolyte avec l'électrode sur les propriétés électrochimiques : le liquide ionique 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIM-PF₆), au contact d'électrodes d'or, d'argent, d'aluminium et de platine [120] et de graphite [121]. Elles montrent une variation non monotone de la capacité avec les interactions à courte portée.

Dans le chapitre précédent, les interactions de vdW ont été modélisées avec un potentiel de LJ (Eq. 2.6). Les paramètres des atomes de carbone de l'électrode sont issus de mesures d'adsorption de gaz nobles sur du graphite [94]. Les paramètres σ_{ij} et ϵ_{ij} entre les ions de l'électrolyte et les électrodes sont ensuite calculés en utilisant les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot. Or, ces paramètres utilisés pour le carbone de l'électrode ne sont pas forcément adaptés pour modéliser les interactions entre des ions et des surfaces chargées. D'autres paramètres de LJ pour les carbones de l'électrode existent dans la littérature [122, 123, 124, 125, 126], cependant, à notre connaissance, aucun n'a été développé *ad hoc* pour des simulations à l'interface avec des liquides ioniques.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'impact de la modification de la partie attractive des forces à courte portée entre les ions et les électrodes sur la dynamique et la structure de la double couche électrochimique de notre système. Nous allons modifier l'affinité des ions avec les électrodes, en changeant la valeur du paramètre ϵ du potentiel de LJ du carbone de l'électrode (ϵ_{CC}).

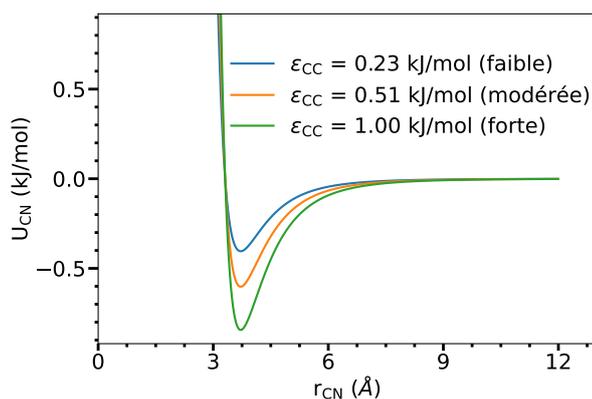


FIGURE 4.1 – Courbes du potentiel de LJ entre un atome d'azote du cation et un atome de carbone de l'électrode pour les trois valeurs de ϵ_{CC} du carbone de l'électrode.

Trois séries de simulations sont effectuées, chacune avec une valeur de ϵ_{CC} différente : 0.23 kJ/mol (la valeur utilisée dans le chapitre précédent), 0.51 kJ/mol et 1.00 kJ/mol. Nous avons décidé de choisir des valeurs plus grandes, car les paramètres ϵ présents dans la littérature sont supérieurs à 0.23 kJ/mol. Par contre, la valeur de σ_{CC} est maintenue constante (3.37 Å). Les simulations avec $\epsilon_{CC} = 0.23$ kJ/mol seront appelées (interaction) “faible”, ou de référence, celles avec $\epsilon_{CC} = 0.51$ kJ/mol : (interaction) “modérée” et enfin, celles avec $\epsilon_{CC} = 1.00$ kJ/mol : (interaction) “forte”. La notion d'interaction fera référence aux interactions précédemment mentionnées. La Figure 4.1 montre l'influence de ϵ_{CC} sur la courbe de potentiel de LJ entre le carbone de l'électrode et un atome d'azote du cation. Pour chacune des valeurs de ϵ_{CC} des simulations avec $\Delta\Psi_{\pm} = 0, 1, 2, 4$ V sont réalisées. Le détail des simulations est décrit sur les Figures 2.9 et 2.10.

4.2 Densité d'énergie

4.2.1 Charge des électrodes

Commençons par regarder l'impact de l'affinité des ions sur l'électrode de graphite lors de la charge de celle-ci. La Figure 4.2 montre l'évolution de la charge surfacique totale de l'électrode positive, en fonction du temps, pour $\Delta\Psi_{\pm} = 1, 2$ et 4 V.

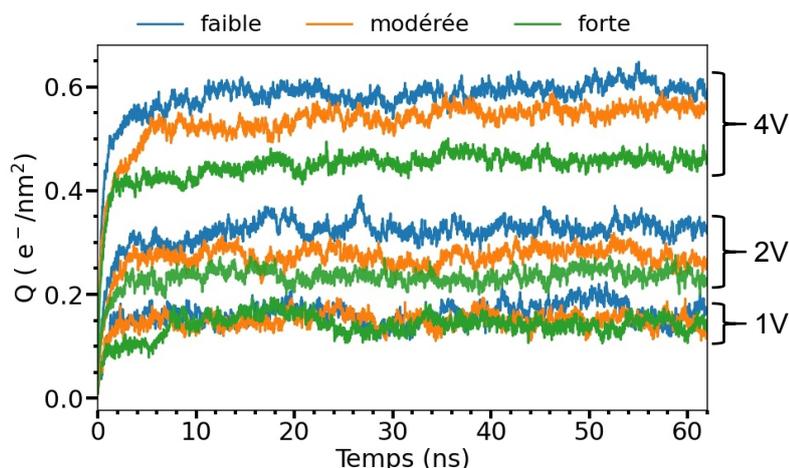


FIGURE 4.2 – Evolution de la charge totale sur l'électrode positive avec $\Delta\Psi_{\pm} = 1, 2$ et 4 V, dans le cas où les interactions sont faibles (bleu), modérées (orange) et fortes (vert).

La charge à l'équilibre est obtenue lorsque la variation de charge fluctue autour d'une valeur moyenne constante. Nous observons une diminution de cette charge à l'équilibre avec l'augmentation des forces à courte portée. Cette diminution est présente, quelle que soit la différence de potentiel appliquée, mais elle est particulièrement visible lorsque $\Delta\Psi_{\pm} = 4$ V, car la charge à l'équilibre est plus importante. Le tableau 4.1 résume les charges obtenues et leur diminution par rapport aux simulations de référence. La réduction de la charge est significative : elle atteint au maximum -27% pour la simulation "forte" pour $\Delta\Psi_{\pm} = 2$ V.

| | 1 V | 2 V | 4 V |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| Faible (e^-/nm^2) | 0.164 | 0.325 | 0.594 |
| Modérée (e^-/nm^2) / (variation %) | 0.150 / (-8.5) | 0.274 / (-15.6) | 0.541 / (-8.9) |
| Forte (e^-/nm^2) / (variation %) | 0.146 / (-10.7) | 0.236 / (-27.3) | 0.457 / (-23.1) |

TABLEAU 4.1 – Charge à l'équilibre et, pour les simulations avec des interactions modérées et fortes, variation par rapport aux simulations de référence (en %).

4.2.2 Potentiel électrique et capacité

La diminution de la charge sur les électrodes implique une diminution de la capacité de l'ensemble du système. Pour avoir une image plus détaillée, nous pouvons aussi calculer la capacité pour chaque interface. Pour cela, nous allons déterminer les chutes de potentiel entre les électrodes et le bulk, à partir des profils de potentiel électrique (Eq. 2.18) représentés sur la Figure 4.3.

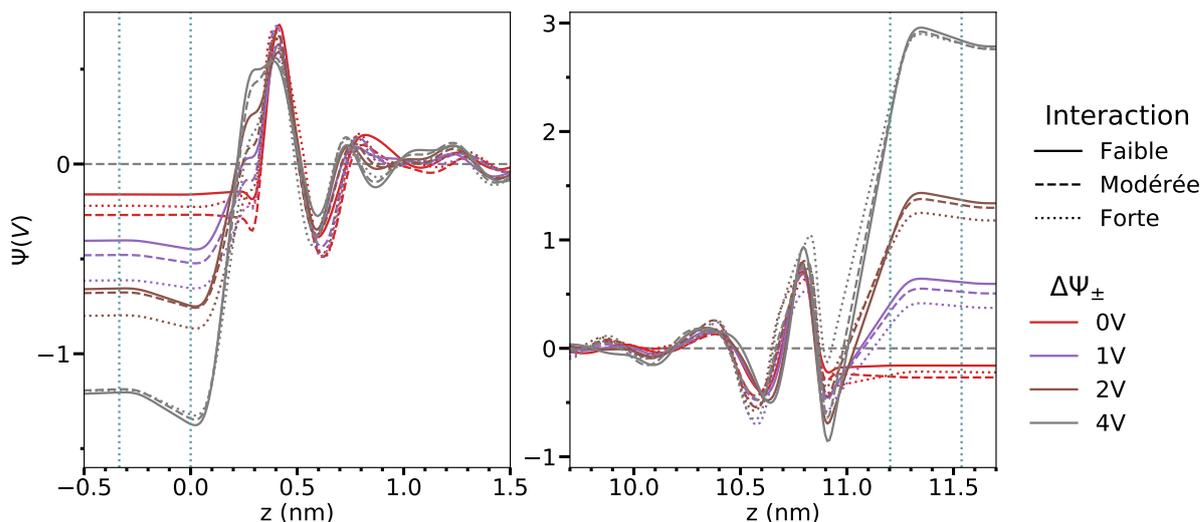


FIGURE 4.3 – Profils de potentiels électriques pour $\Delta\Psi_{\pm} = 0, 1, 2$ et 4 V pour l'interface négative (panneau de gauche) et positive (panneau de droite). Le style des courbes définit l'intensité des interactions, tandis que la couleur est liée à $\Delta\Psi_{\pm}$.

Nous notons que, dans l'ensemble, les profils sont assez similaires, par exemple, la chute de potentiel reste plus importante entre l'électrode positive et le bulk qu'entre le bulk et l'électrode négative. Une telle asymétrie a également été observée pour le sel fondu NaCl au contact de deux électrodes, l'une fortement attractive, l'autre faiblement [127]. Nous remarquons également que quelque soit $\Delta\Psi_{\pm}$, les profils sont décalés vers des valeurs plus négatives lorsque les interactions à courte portée augmentent, à l'exception du profil à 4 V, qui reste identique.

Les valeurs de différence de potentiel entre le bulk et l'électrode négative ($\Delta\Psi_{-}$), et entre l'électrode positive et le bulk ($\Delta\Psi_{+}$) sont résumées dans le tableau 4.2.

Désormais que nous connaissons la charge sur les électrodes et la différence de potentiel pour chaque interface, nous pouvons calculer la capacité intégrale. Les valeurs sont représentées sur la Figure 4.4. La capacité diminue avec l'augmentation de ϵ_{CC} . Toutefois, nous notons des disparités entre l'électrode négative et positive. La diminution est plus importante pour des charges négatives que positives. Nous verrons dans la suite que l'orientation des cations adsorbés est modifié par les interactions de vdW, ce qui peut expliquer une diminution de la

| | | 0V | 1V | 2V | 4V |
|---------|----------------|-------|-------|-------|-------|
| Faible | $\Delta\Psi_-$ | -0.16 | -0.40 | -0.66 | -1.21 |
| | $\Delta\Psi_+$ | -0.16 | 0.59 | 1.34 | 2.79 |
| Modérée | $\Delta\Psi_-$ | -0.27 | -0.48 | -0.68 | -1.20 |
| | $\Delta\Psi_+$ | -0.27 | 0.51 | 1.30 | 2.76 |
| Forte | $\Delta\Psi_-$ | -0.22 | -0.62 | -0.80 | -1.20 |
| | $\Delta\Psi_+$ | -0.22 | 0.37 | 1.18 | 2.77 |

TABLEAU 4.2 – Différence de potentiel entre les électrodes et le bulk (fixé à 0 V).

capacité plus importante à l'électrode négative. Toutefois, la capacité reste plus importante à cette interface lorsque $\Delta\Psi_{\pm} = 2,4\text{ V}$. Dans leur étude du liquide ionique BMIM-PF₆ au contact d'électrode graphite, Jin *et al.* observent un résultat similaire lorsque les forces de répulsions sont augmentées [121].

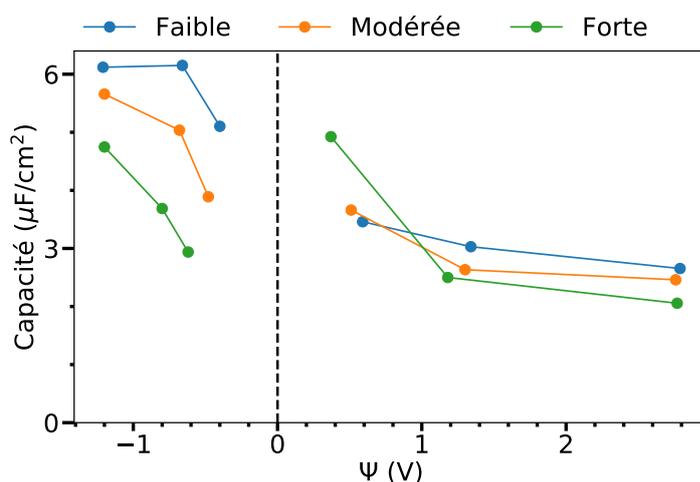


FIGURE 4.4 – Evolution de la capacité intégrale en fonction de $\Delta\Psi$ entre l'électrode et le bulk.

Pour $\Delta\Psi_{\pm} = 4\text{ V}$ (la fenêtre électrochimique du liquide ionique), nous avons aussi calculé la capacité de l'ensemble du système à partir de l'équation 1.4. Les valeurs obtenues sont de, respectivement, 1.85, 1.71 et 1.43 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, pour des interactions faibles, modérées et fortes. Cela représente une chute non-négligeable d'environ 23% pour le système avec des électrodes fortement attractives. En conclusion, les forces à courte portée entre les ions et l'électrode jouent un rôle significatif dans le phénomène de stockage de charge. Les électrodes stockent une quantité de charges plus faibles, si les forces de vdW sont plus intenses. Il est donc essentiel de choisir judicieusement les paramètres de LJ entre les ions et l'électrode si nous souhaitons représenter fidèlement ces systèmes.

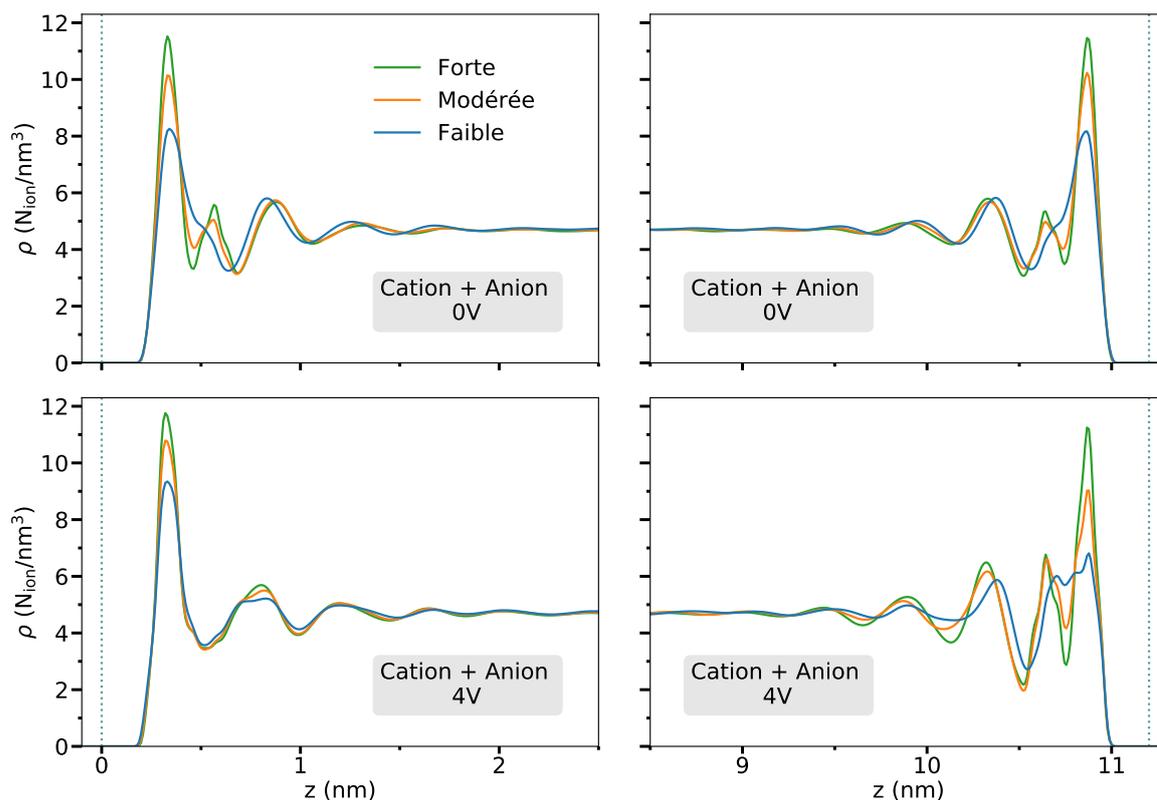


FIGURE 4.5 – Profils de densité du liquide ionique pour $\Delta\Psi_{\pm} = 0V$ (panneaux supérieurs) et $4V$ (panneaux inférieurs).

4.3 Structure en couches

4.3.1 Profils de densité

Nous avons vu dans la section précédente que les forces de vdW influencent fortement les valeurs de capacité. Comment cela se traduit-il concernant la structure en couches ?

La Figure 4.5 montre les profils de densité du liquide pour $\Delta\Psi_{\pm} = 0,4V$. De manière générale, nous observons que la structure en couche reste similaire à $0V$, seuls les pics proches des électrodes s'intensifient pour des interactions plus fortes. A $4V$, les premiers pics sont également plus importants lorsque la valeur de ϵ_{CC} augmente, de plus, les oscillations de densité de l'électrolyte à l'interface avec l'électrode positive sont aussi plus prononcées. C'est également vrai à 1 et $2V$. Toutefois, ces oscillations disparaissent également à la même distance des électrodes, après $2nm$.

Maintenant, si nous observons indépendamment les densités des cations et des anions (Figure 4.6), un autre phénomène apparaît. A l'interface avec l'électrode positive, les oscillations de densité, caractéristiques de la structure en couche, s'atténuent pour les simulations "modé-

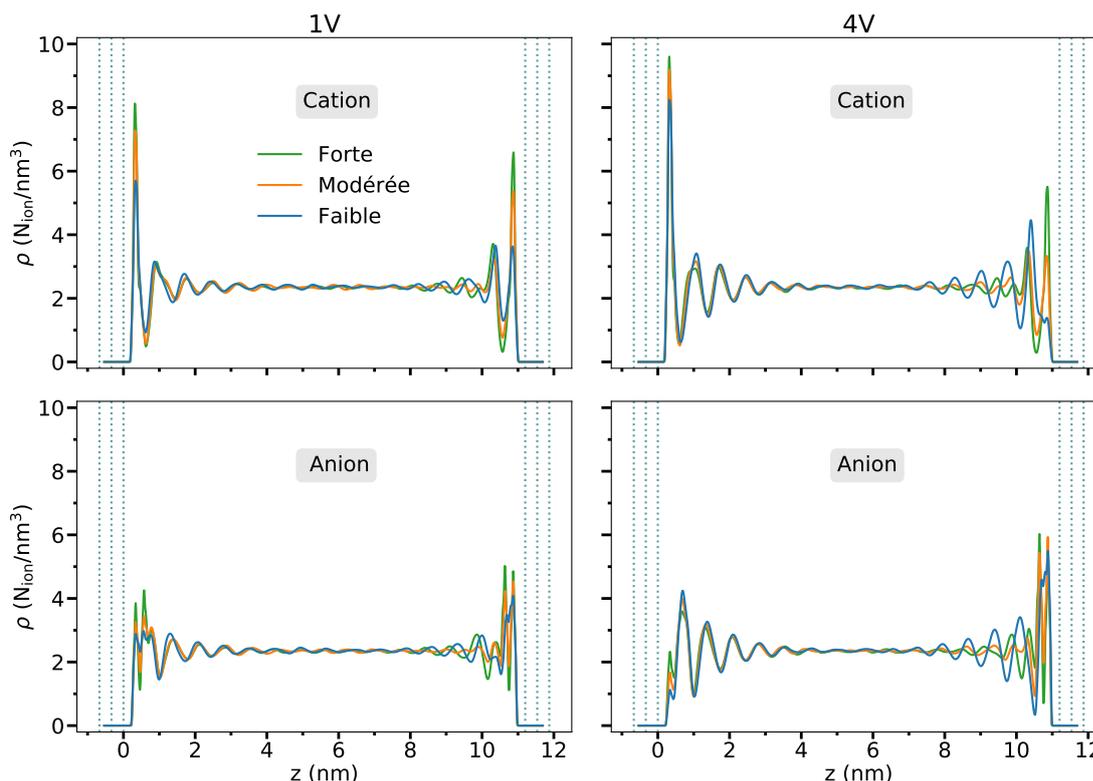


FIGURE 4.6 – Profils de densité des cations (panneaux supérieurs) et des anions (panneaux inférieurs) pour $\Delta\Psi_{\pm} = 1\text{ V}$ (panneaux de gauche) et 4 V (panneaux de droite).

rée”, et encore plus pour les simulations “forte”. Les oscillations sont également décalées : elles se rapprochent des électrodes par rapport aux simulations de référence. En revanche, les profils des ions au contact avec l’électrode négative sont assez similaires. Dans leur étude [121], Jin *et al.* observent un phénomène similaire, une diminution des oscillations lorsque les forces de répulsions augmentent. Cependant, dans leur travaux la réduction a lieu aux deux interfaces. Cela est probablement dû au liquide ionique BMIM-PF₆ qui est différent du nôtre.

Toutefois, il est assez étonnant de voir que la modification d’interactions à courte portée entre les ions et l’électrode impacte l’organisation des ions jusqu’à plusieurs nanomètres de distance de l’électrode. En effet, nous pourrions nous attendre à ce que ce soit les interactions à longue portée, c’est-à-dire, coulombienne qui domine la structure en couche.

4.3.2 Profils d’orientation

Nous avons ensuite calculé les profils d’orientation des ions, à partir de la définition employée dans le chapitre précédent. La Figure 4.7 représente ces profils pour des électrodes faiblement et fortement attractives pour $\Delta\Psi_{\pm} = 4\text{ V}$.

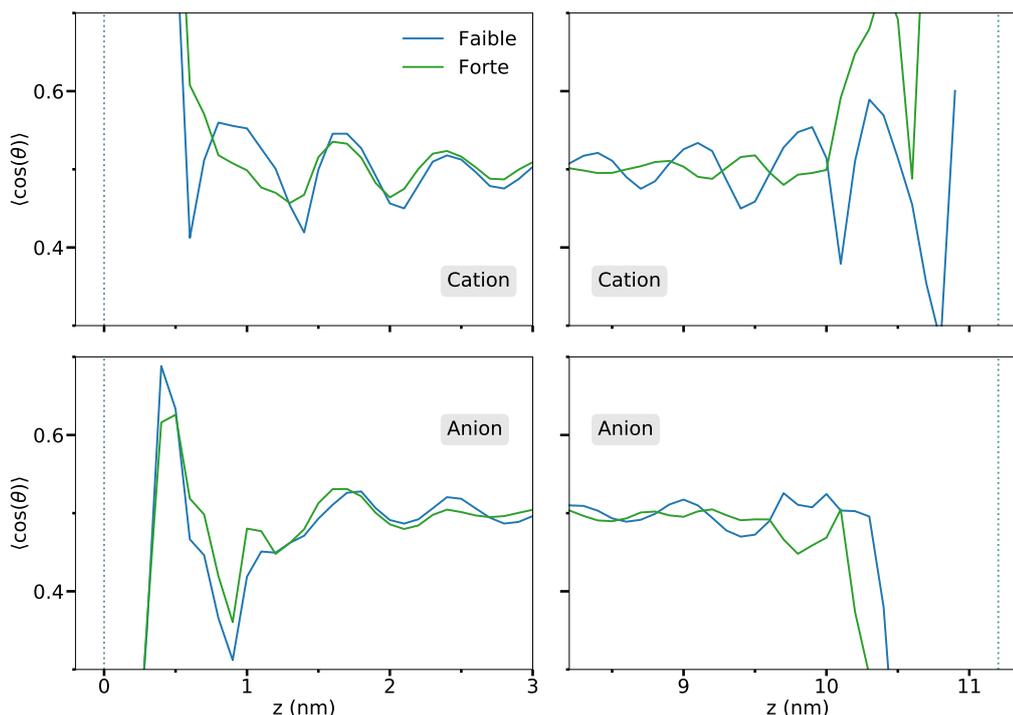


FIGURE 4.7 – Profils d’orientation des cations (panneaux supérieurs) et des anions (panneaux inférieurs), pour $\Delta\Psi_{\pm} = 4\text{ V}$. Les profils sont zoomés aux interfaces. L’électrode négative se situe à gauche et positive à droite. Pour rappel, lorsque le profil tend vers zéro, les cations sont orientés perpendiculairement, tandis que les anions sont orientés parallèlement à l’électrode.

A l’interface avec l’électrode négative (panneau de gauche), au-delà de 1.5 nm, les courbes se superposent, il n’y a donc pas de modification de l’orientation préférentielle des ions en fonction de l’intensité des interactions. Ce résultat est en accord avec la Figure 4.6 où nous ne voyons pas de différence dans la structure en couche. En revanche, à l’interface positive, les oscillations des profils, lorsque les interactions sont fortes, ont des amplitudes moindres que pour les profils de la simulation de référence, tout comme les profils de densité des ions. C’est particulièrement vrai pour le profil d’orientation des cations. Cela confirme que les oscillations de densités des ions sont dues à des orientations préférentielles des ions. Dans la section suivante, nous verrons que les orientations préférentielles en couches sont dues à la modification de la structure du liquide au contact des électrodes, en détaillant spécifiquement l’organisation de la couche d’ions adsorbés.

4.4 La première couche, en détail

Comme nous l’avons vu dans le chapitre précédent, la première couche est modifiée sous l’influence de la charge des électrodes. De plus, les interactions de vdW sont de courte portée,

au-delà de 9 Å elles deviennent négligeables (Figure 4.1). En conséquence, il nous semble essentiel d'étudier plus en détail la structure de la première couche en fonction de l'intensité des forces de vdW.

Dans la suite de cette section, nous allons employer la même définition de la première couche que celle du chapitre précédent et décrite dans la section 3.3.1.

4.4.1 Ions adsorbés

La Figure 4.8 montre l'évolution du nombre total d'ions dans la première couche en fonction du potentiel de l'électrode. Le nombre d'ions varie d'une interface à une autre, néanmoins, ces variations restent faibles ($< \pm 8\%$) par rapport à la valeur moyenne (2.6 ions/nm^2). De plus, aucune tendance entre le nombre d'ions et la charge de l'électrode n'émerge. Ainsi, malgré des interactions plus fortes, la première couche n'est pas plus riche en ions, c'est donc avant tout les effets stériques et les interactions ions-ions qui déterminent la densité de la première couche.

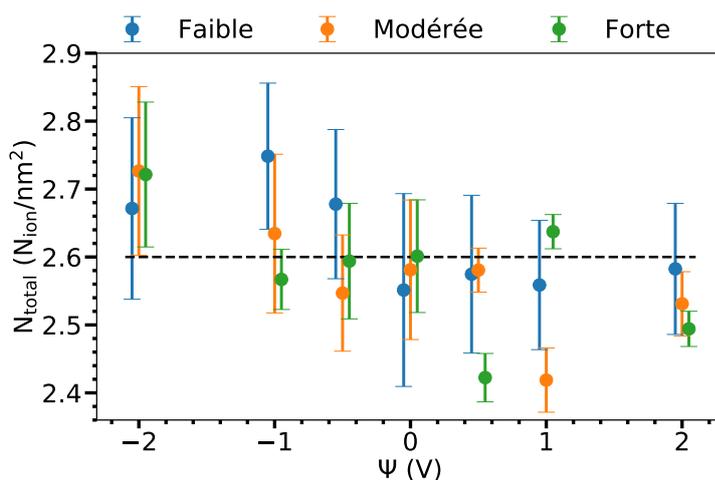


FIGURE 4.8 – Nombre total d'ions adsorbés en fonction du potentiel de l'électrode. Les barres verticales correspondent à l'incertitude (un écart-type).

En revanche, lorsque nous discriminons en fonction du type d'ion, nous observons une différence (Figure 4.9). Les couches s'enrichissent toujours en contre-ions et s'appauvrissent en co-ions. Cependant, de façon moindre, à mesure que l'affinité de l'électrode avec les ions augmente. Les variations du nombre de cations et d'anions restent linéaires avec le potentiel de l'électrode, mais les coefficients directeurs des droites se réduisent (en valeur absolue). Pour les cations, ils sont de, respectivement, -0.19 , -0.16 et -0.12 ion/nm^2 respectivement pour des interactions faibles, modérées et fortes, et pour les anions, ils sont de 0.16 , 0.11 et 0.06 ion/nm^2 . En conséquence, il y a moins d'échange de cations par des anions, lors de la charge des électrodes.

S'il y a moins d'échange, la charge portée par la première couche est plus faible (en valeur absolue), ce qui est en accord avec ce que nous avons observé sur la Figure 4.2.

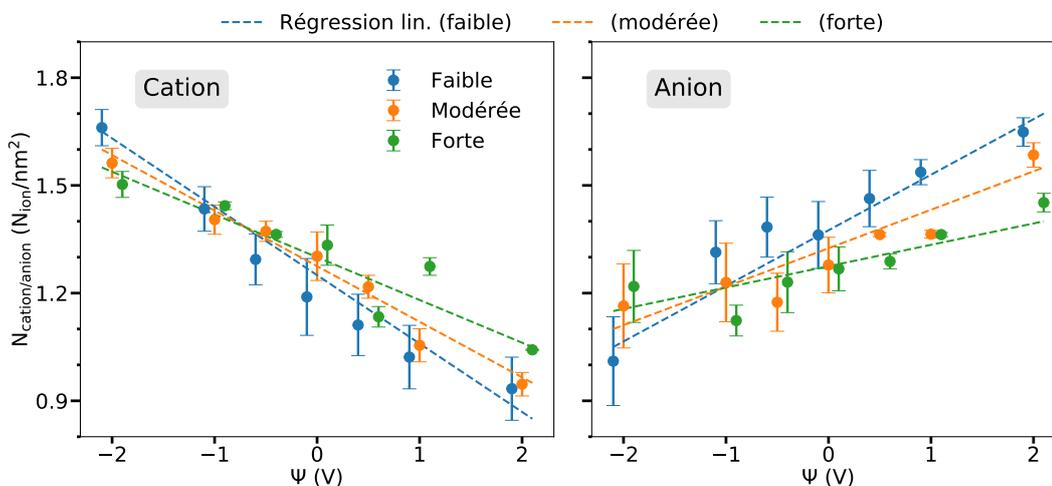


FIGURE 4.9 – Nombre de cations (panneau de gauche) et d’anions (panneau de droite) adsorbés en fonction du potentiel de l’électrode. Les lignes en pointillé correspondent aux régressions linéaires. Les traits verticaux correspondent aux incertitudes (un écart-type).

4.4.2 Charge de la première couche

La Figure 4.10 compare la charge portée par l’électrode avec celle de la couche d’ions adsorbés. Quelle que soit la force des interactions, les charges portées par les ions et celles des électrodes ne coïncident pas très bien. En particulier à 4 V, l’écart entre la charge de l’électrode et celle des ions s’amplifie pour des électrodes attractives. Plus généralement, l’augmentation des forces à courte portée réduit (en valeur absolue) la charge de la première couche, à l’exception à l’interface négative à 2 V. Par exemple, la charge portée par les ions adsorbés à l’interface avec l’électrode positive et pour $\Delta\Psi_{\pm} = 1$ V est d’environ de $0.3 e^{-}/nm^2$ pour des interactions faibles, tandis qu’elle est de $0.1 e^{-}/nm^2$ pour des interactions fortes. Enfin, les variations de charge de la couche d’ions, au cours du temps s’affaiblissent, par exemple à 1 et 2 V à l’interface avec l’électrode positive, la charge portée par les ions est assez stable.

4.4.3 Orientation

Nous avons également étudié l’orientation des ions adsorbés. La Figure 4.11 représente le pourcentage d’ions orientés perpendiculairement à l’électrode en fonction du potentiel de l’électrode, avec, à gauche, les cations et, à droite, les anions.

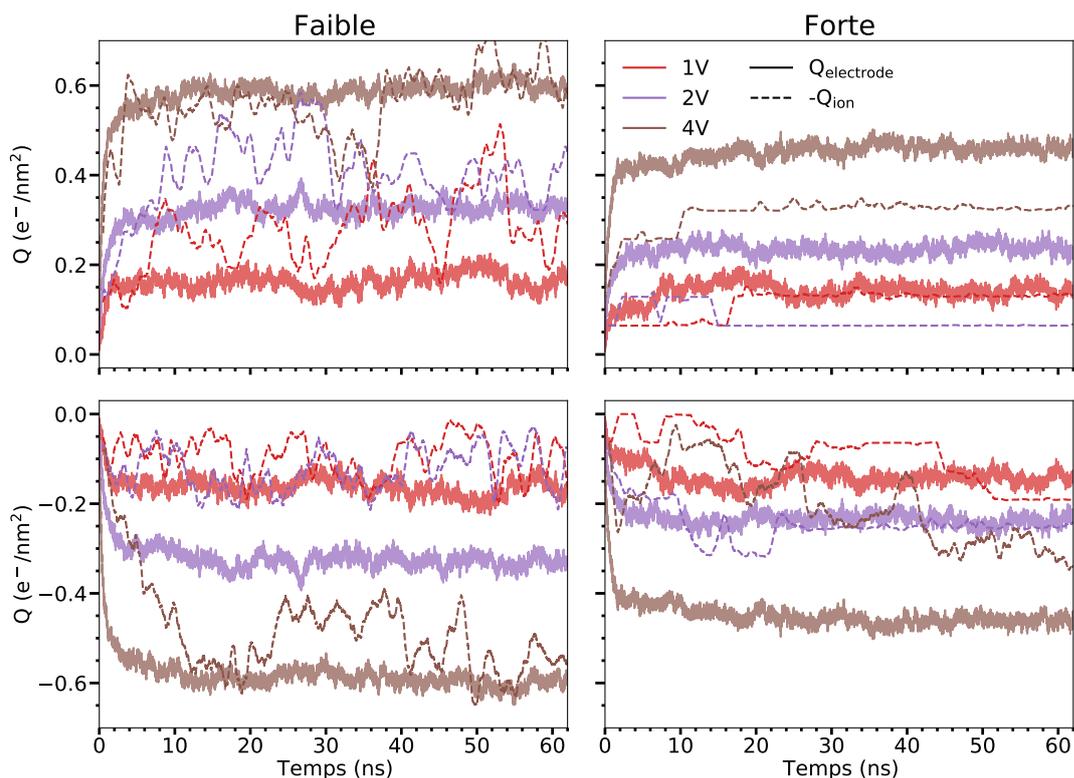


FIGURE 4.10 – Evolution de la charge portée par l'électrode (traits pleins) et de la charge portée par la première couche d'ions adsorbés (traits en pointillé), pour des interactions faibles (panneaux de gauche), et des interactions fortes (panneaux de droite), à l'interface avec l'électrode positive (panneaux supérieurs) et l'électrode négative (panneaux inférieurs), pour $\Delta\Psi_{\pm} = 1, 2$ et 4 V . Les charges des ions sont obtenues selon l'Eq. 3.2 et ont été moyennées sur 1 ns afin de limiter les variations dues aux vibrations des ions sur l'électrode.

Dans l'ensemble, augmenter les forces de vdW a pour effet de favoriser un plus grand nombre d'ions orientés parallèlement à l'électrode. Par exemple, à 0 V , environ 40% des cations sont orientés perpendiculairement pour la simulation de référence, tandis que ce nombre est de 35% pour les simulations "modérée" et de seulement 10% pour de fortes interactions. Ce phénomène a également lieu aux autres potentiels. L'augmentation d'intensité des premiers pics de densité d'ions observée sur la Figure 4.5 est donc liée à la réorientation des ions. Comme un plus grand nombre d'ions sont positionnés parallèlement à l'électrode, alors plus d'atomes sont au contact de l'électrode ce qui augmente la densité ionique des premiers pics. Jin *et al.* observent un phénomène similaire pour le liquide ionique BMIM-PF₆ [121].

La réorientation des ions en fonction de la charge de l'électrode (comme discuté dans la section 3.3.5) reste présente pour les simulations avec de plus grandes valeurs de ϵ_{CC} . Toutefois, l'évolution de l'orientation est moins nette. Par exemple, pour de fortes interactions, le pourcentage de cations perpendiculaires passe seulement de 3% à -2 V à 15% à $+2\text{ V}$, tandis qu'il atteint près de 80% pour la simulation de référence. Enfin, pour les anions, les molécules

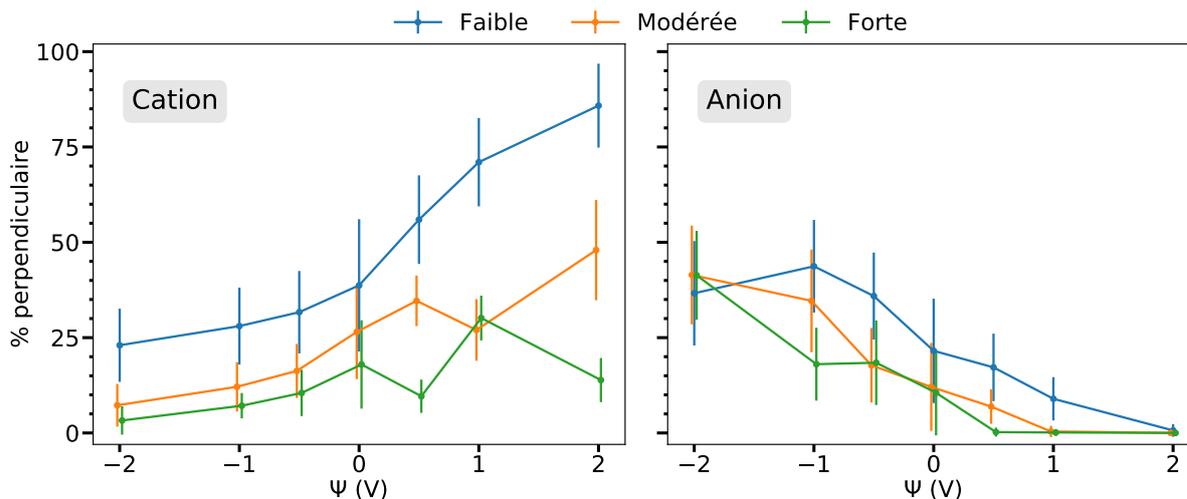


FIGURE 4.11 – Pourcentage de cations (panneau de gauche) et d’anions (panneau de droite) orientés perpendiculairement à l’électrode. Les traits verticaux correspondent aux incertitudes (un écart-type).

adsorbées sont toutes orientées parallèles à des potentiels plus faibles : +0.5V, +1V et +2V pour des interactions fortes, modérées et faibles.

4.5 Propriétés dynamiques

Jusqu’à présent, nous avons étudié des propriétés statiques. Dans cette section, nous allons analyser les propriétés dynamiques comme le temps de vie des ions dans la couche adsorbée ou le temps caractéristique de charge.

4.5.1 Echange d’ions dans la première couche

Pour quantifier la facilité des ions à s’adsorber ou se désorber, nous avons comparé les fonctions de cage (calculées comme défini dans la section 2.3), pour nos différentes séries de simulation. La Figure 4.12 montre l’évolution de ces fonctions pour $\Delta\Psi_{\pm} = 0$ et 4V. Les courbes convergent vers 0 pour des intervalles de temps plus longs quand l’électrode est plus attractive. Par exemple, à 0V, pour les cations à l’interface négative (panneau de gauche), cela a lieu à $\Delta t = 3 \times 10^3$ ps pour notre système de référence, alors que pour des interactions de vdW modérées, la fonction atteint 0 pour $\Delta t = 4 \times 10^4$ ps. En revanche, un retard de la fonction n’est pas observé lors du passage de modérée à forte à 0V.

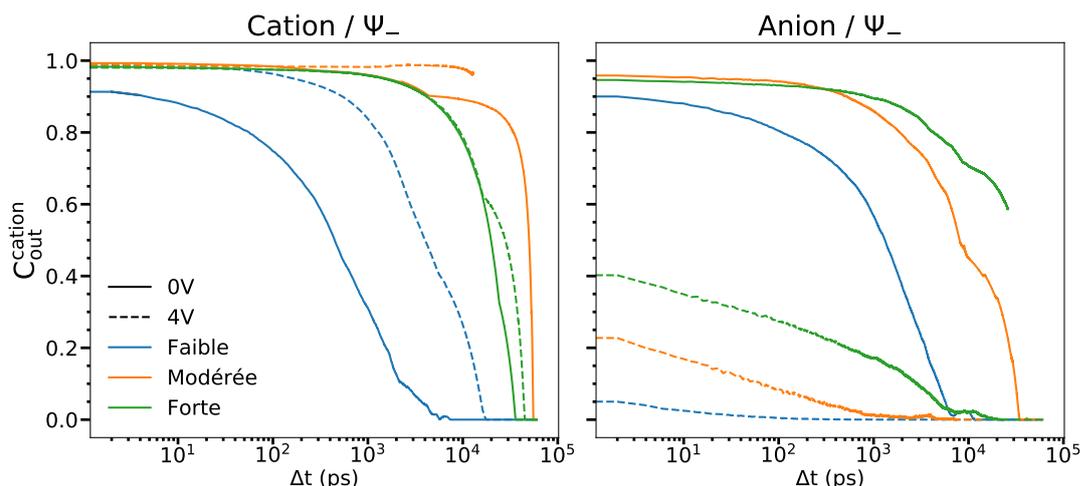


FIGURE 4.12 – Fonctions de cage, obtenues à 0 V (traits pleins) et 4 V (traits en pointillé), pour les cations (panneau de gauche) et les anions (panneau de droite), à l’interface avec l’électrode négative. Les axes des abscisses sont en échelle logarithmique. Si les fonctions n’atteignent pas 0, cela signifie que les simulations ne sont pas suffisamment longues pour obtenir une bonne statistique.

A 4 V, les courbes sont difficiles à exploiter car des simulations plus longues sont nécessaires (à l’exception des anions à l’interface avec l’électrode négative). Néanmoins, il semble que les fonctions atteignent 0 à des intervalles de temps plus longs avec ϵ_{CC} plus grand, y compris entre les simulations “modérée” et “forte”.

Donc, les interactions de vdW, lorsqu’elles sont plus fortes, ont pour effet de réduire la dynamique d’échange des ions adsorbés. A 0 V, elle est réduite d’un facteur 10 entre faible et modérée, mais aucune tendance significative n’est observée entre modérée et forte. A 4 V, à cause du manque de statistique, il est difficile de conclure, mais un ralentissement des échanges semble avoir lieu.

4.5.2 Charge du système

Pour déterminer les temps caractéristiques de charge, nous pouvons modéliser notre système comme un circuit électrique composé d’un condensateur de capacité (C) et d’une résistance (R) [56], elle-même étant la somme d’une résistance bulk (R_{bulk}) et d’une résistance à l’interface ($R_{\text{interface}}$). Cette dernière est liée aux phénomènes de réorganisation de la double couche électrochimique (adsorption, réorientation). Le temps caractéristique de charge du système est obtenu selon l’équation :

$$Q(t) = Q_{\text{équilibre}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (4.2)$$

avec $Q_{\text{équilibre}}$ la charge à l’équilibre et τ , le temps caractéristique, donné par $\tau = RC$.

Nous connaissons la capacité du système, elle a été calculée dans la section 4.2.2, ainsi que $Q_{\text{équilibre}}$. En ajustant le résultat de l'équation avec la courbe de charge obtenue, nous pouvons obtenir la valeur de R . Les ajustements obtenus sont représentés sur la Figure 4.13.

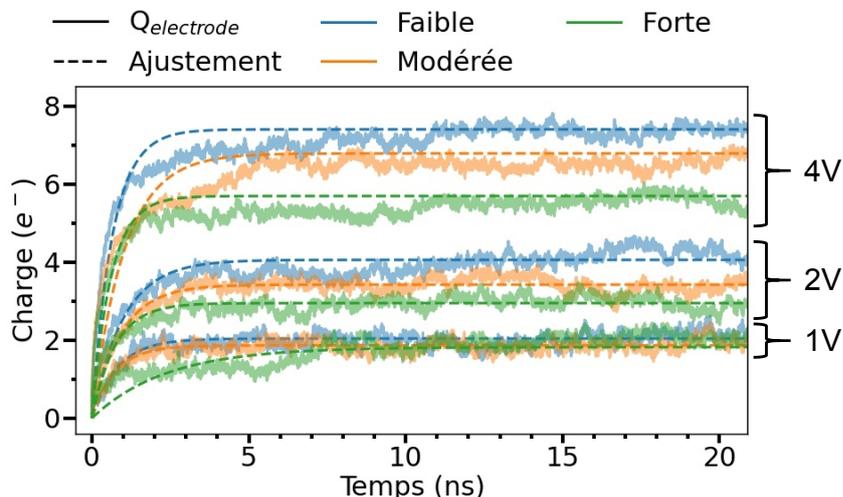


FIGURE 4.13 – Evolution de la charge de l'électrode positive (traits pleins) et l'ajustement à partir de l'équation 4.2 obtenu (traits en pointillé), pour $\Delta\Psi_{\pm} = 1, 2$ et 4 V.

A l'exception de l'ajustement pour les interactions fortes à 1 V, les ajustements sont proches de la courbe de charge aux temps courts ($t < 2$ ns). En revanche pour des temps plus longs ($2 \text{ ns} < t < 5$ ns), il y a un décalage entre la charge de l'électrode et l'ajustement. Les temps de charge sont légèrement sous-estimés. Pour obtenir un ajustement plus fidèle, il serait nécessaire de complexifier notre modèle de circuit électrique, par exemple en ajoutant une résistance et une capacité en parallèle à celle déjà présente pour modéliser séparément la charge due à l'adsorption et celle à la réorientation des ions. Néanmoins, ce modèle, assez simple, permet d'obtenir une première image relativement précise.

Les valeurs de résistance sont résumées dans le tableau 4.3. Aucune corrélation entre les résistances et l'affinité de l'électrode n'est observée. Or, les phénomènes d'adsorption et désorption ont lieu moins fréquemment pour des forces attractives plus élevées (voir Figure 4.12), la résistance à l'interface est donc plus grande. Pourtant la résistance globale du système (R) ne varie pas. Comme il s'agit de la somme de la résistance bulk (R_{bulk}) et de celle à l'interface ($R_{\text{interface}}$), cela signifie que $R_{\text{interface}}$ est négligeable par rapport à R_{bulk} . Nous attirons l'attention sur le fait que notre étude se base uniquement sur une seule configuration initiale, alors que celle-ci joue un rôle sur la dynamique de charge [13]. En conséquence, une étude sur un plus grand nombre de configurations initiales est nécessaire pour connaître avec plus de précision les temps caractéristiques de ces systèmes.

| | Faible | Modérée | Forte |
|-----|--------|---------|-------|
| 1 V | 5.0 | 5.0 | / |
| 2 V | 6.2 | 6.7 | 6.3 |
| 4 V | 4.4 | 7.5 | 5.3 |

TABLEAU 4.3 – Valeurs de résistance obtenues par l'ajustement Eq. 4.2 (10^8 Ohms).

4.6 Energies de van der Waals et coulombienne

Dans ce chapitre, nous avons vu que l'augmentation de la valeur de ϵ_{CC} entrave la charge des électrodes de façon significative. Cela est dû à des énergies d'adsorption des ions sur les électrodes plus importantes. Nous cherchons, ici, à comparer la valeur de l'énergie d'adsorption due à l'interaction de vdW avec celle dues à l'interaction coulombienne.

Déterminer avec précision les énergies d'adsorption est complexe. Une des principales techniques repose sur des calculs de mécanique quantique, en particulier à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Toutefois, en fonction de la fonctionnelle utilisée, la valeur de l'énergie d'adsorption varie assez fortement, comme cela a été montré pour une même molécule d'eau sur du graphite [128]. Les valeurs obtenues se situent entre -9.5 et -7.33 kJ/mol. Par ailleurs, la position de la molécule sur la surface joue un rôle important sur les énergies d'adsorption [129]. Dans le contexte des liquides ioniques, Zhang *et al.* ont obtenu des valeurs d'énergie entre -144 et -87 kJ/mol pour une paire d'ion 1-Butyl-1-méthylpyrrolidinium (BMP)-TFSI sur du graphite [130], tandis que Wei *et al.* ont obtenu une valeur de -200 kJ/mol pour la paire d'ion EMIM-TFSI sur de l'or [131]. Enfin, les énergies coulombiennes et de vdW ont été comparées pour quatre électrolytes, dont deux avec l'anion TFSI, aux contacts d'électrodes de graphite [132]. Bien que l'étude ait été réalisée en appliquant une densité de charge uniforme sur l'électrode, ils obtiennent des énergies de vdW plus élevée (autour de -200 à -190 kJ/mol/nm²) que celle de coulomb (-96 kJ/mol/nm² pour une densité de charge de $1 e^- / \text{nm}^2$, près de deux fois supérieurs à notre maximum). Il est à noter que la valeur de ϵ_{CC} employée était de 0.36 kJ/mol.

4.6.1 Energies de van der Waals

Tout d'abord, nous avons calculé les énergies de vdW d'un ion sur une électrode de graphite, sans prendre en compte aucune charge. Nous avons réalisé quatre séries de calculs d'énergie. Pour chacune de ces séries, nous avons sélectionné un ion (soit cation, soit anion), et nous avons fait varier la distance de l'ion avec l'électrode. Deux positions pour chacune des séries sont représentées sur la Figure 4.14. Les séries correspondent à :

- un cation lorsqu'il est adsorbé perpendiculairement (panneau A),
- un cation lorsqu'il est adsorbé parallèlement (panneau B),

- un anion lorsqu'il est adsorbé perpendiculairement (panneau C),
- un anion lorsqu'il est adsorbé parallèlement (panneau D).

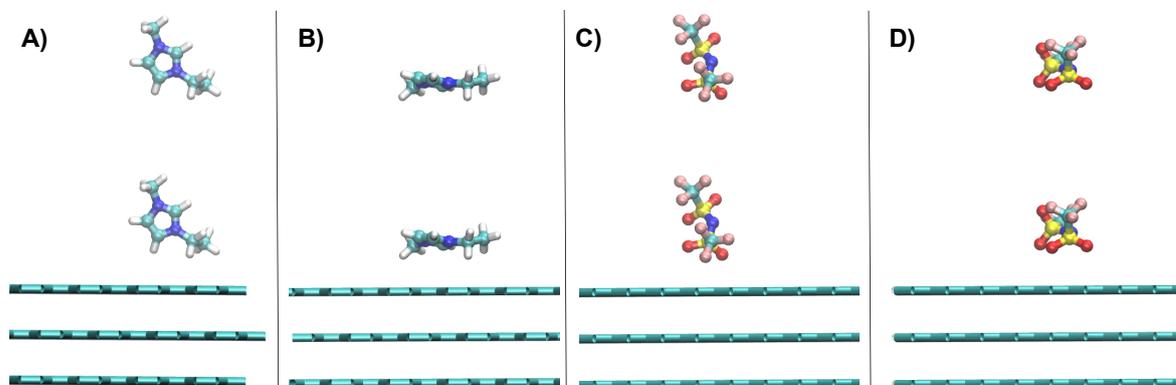


FIGURE 4.14 – Représentation des quatre configurations utilisées, avec pour chacune deux distances différentes entre la molécule et le graphite. A) EMIM / perpendiculaire, B) EMIM / parallèle, C) TFSI / perpendiculaire, D) TFSI / parallèle.

Pour chaque calcul d'énergie, nous avons inclus uniquement les potentiels de LJ entre les atomes des ions et l'électrode. Ni les atomes de l'électrolyte, ni l'électrode ne sont chargés, les potentiels LJ entre les atomes de l'ion et entre les atomes de l'électrode sont également nuls. Les énergies obtenues sont représentées sur la Figure 4.15, en fonction de la distance du centre géométrique (z_{CG}) de la molécule et le premier plan de graphite (z_{elec}).

Plusieurs informations sont à retenir. Premièrement, les énergies obtenues sont de l'ordre de la dizaine de kJ/mol. Il s'agit de valeurs supérieures à celles obtenues pour une molécule d'eau (environ 3 à 9 fois), et environ deux à trois fois plus faibles que l'énergie d'adsorption d'une molécule de BMP-TFSI sur du graphite. Nos résultats sont donc dans le bon intervalle de valeurs.

Deuxièmement, les ions sont plus fermement adsorbés lorsqu'ils sont orientés parallèlement que perpendiculairement. Pour le cation, le minimum passe de -15 kJ/mol à -30 kJ/mol. En se positionnant parallèlement, un plus grand nombre d'atomes est adsorbé sur l'électrode.

Troisièmement, l'anion est plus fortement attiré par l'électrode que le cation. Lorsque les interactions de vdW sont faibles (panneau de gauche), et pour des ions orientés parallèlement, l'énergie minimum du cation se situe à environ -30 kJ/mol, tandis que celui de l'anion est autour de -45 kJ/mol. Cela est dû à la présence d'atomes fortement attirés par l'électrode dans l'ion TFSI : les soufres et les oxygènes.

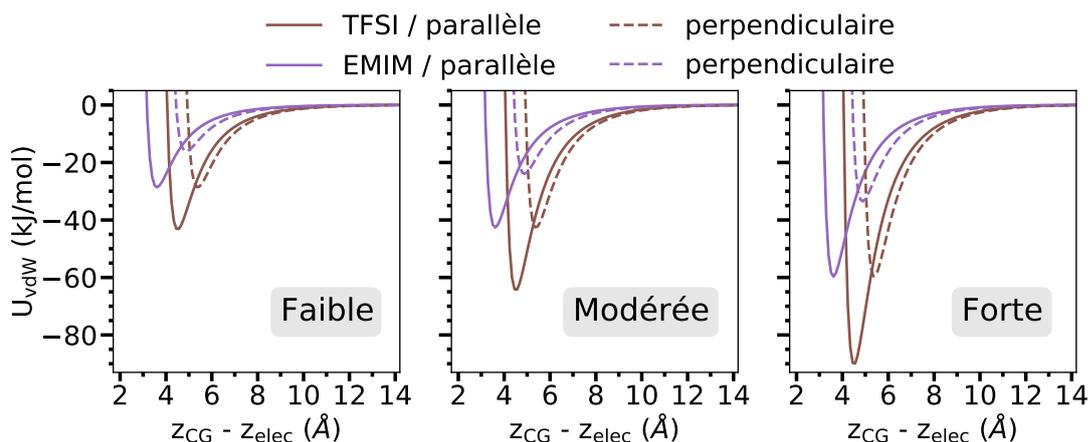


FIGURE 4.15 – Evolution de l'énergie issue des interactions de vdW en fonction de la distance entre la surface de graphite z_{elec} et le centre géométrique d'un ion z_{CG} , pour : un anion parallèle (trait plein marron), un anion perpendiculaire (trait en pointillé marron), un cation parallèle (trait plein violet) et un cation perpendiculaire (trait en pointillé violet). Le panneau de gauche correspond aux interactions de vdW faibles, le panneau du milieu, modérées et le panneau de droite, fortes.

Enfin, l'augmentation de l'intensité des interactions de vdW accroît les puits de potentiel : les minima sont situés à des énergies plus faibles. Par exemple, entre des interactions faibles et fortes, les minima sont environ doublés. Ainsi, le minima de l'anion parallèle passe de -45kJ/mol , pour des interactions faibles (panneau de gauche), à -90kJ/mol avec des interactions fortes (panneau de droite). Cela a également pour conséquence d'augmenter l'écart d'énergie entre les différents ions et leur orientation.

4.6.2 Comparaison avec l'énergie coulombienne

Il n'est pas évident de déterminer avec précision l'énergie coulombienne lors de l'adsorption d'un ion. Pour des raisons de simplicité nous prendrons les valeurs obtenues dans la thèse de Laura Scalfi, qui a calculé l'énergie coulombienne entre un ion de charge $+e^-$ et une surface de graphite de charge $-e^-$, dont la répartition de la charge est obtenue par méthode à potentiel constant (cf section 2.2.2). Nos ions ayant une charge de $\pm 0.8e^-$, nous avons multiplié les valeurs obtenues par 0.8^2 . Évidemment, des approximations sont faites : la géométrie des ions n'est pas prise en compte, l'influence des autres ions sur la charge de l'électrode est négligée. Néanmoins, nous estimons que cette image, même si simpliste, est suffisamment fidèle pour être comparée aux énergies de vdW calculées précédemment.

La Figure 4.16 compare les énergies à courte portée pour l'anion orienté parallèlement et le cation orienté perpendiculairement avec l'énergie coulombienne. Nous avons choisi de montrer ces profils d'énergie, car il s'agit des profils les plus différents.

Lorsque l'ion est situé à une distance de 4 à 6 Å de l'électrode, l'énergie coulombienne est, dans la majorité des cas, plus faible que celles de vdW, elle se situe autour de -75 à -55 kJ/mol. Cependant, les énergies sont du même ordre de grandeur. En conséquence, la valeur de ϵ_{CC} change drastiquement les profils d'énergies. Par exemple, pour le cation orienté perpendiculairement, lorsque les interactions sont faibles, le minima de l'énergie de vdW est de -15 kJ/mol. Dans ce cas l'interaction coulombienne est prédominante. En revanche, lorsque les interactions sont fortes, le minima est à -30 kJ/mol et, dans ce cas, les forces à courte portée deviennent significatives. Pour l'anion orienté parallèlement, les interactions de vdW deviennent même prédominantes pour l'électrode la plus attractive.

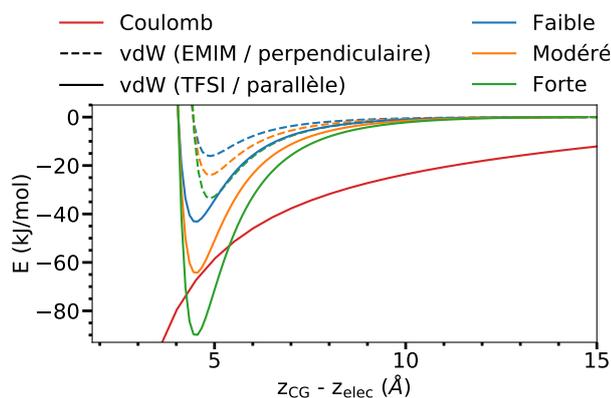


FIGURE 4.16 – Energie de vdW pour l'anion orienté parallèlement (traits pleins), le cation orienté perpendiculairement (trait en pointillé) et pour des interactions faibles (bleu), modérées (orange) et fortes (vert). L'énergie coulombienne obtenue dans la thèse de Laura Scalfi et multipliée par 0.8^2 est représentée en rouge.

4.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons observé l'influence du paramètre de LJ, ϵ , entre les ions de l'électrolyte et les atomes de l'électrode. Lorsque ϵ_{CC} augmente, c'est-à-dire lorsque l'électrode est plus attractive, la capacité de l'interface diminue de façon significative. Elle est réduite d'environ 25% lorsque ϵ_{CC} passe de 0.23 à 1.00 kJ/mol.

Par ailleurs, les interactions de vdW ont une influence au-delà de leur portée, quelques Å, car la structure en couche est modifiée, sur plusieurs nanomètres. En effet, lorsqu'une différence de potentiel est appliquée, les oscillations de densité des cations et des anions à l'interface sont réduites avec l'augmentation des interactions à courte portée.

De plus, la structure de la première couche dépend largement de l'affinité des ions sur l'électrode. Les échanges de co-ions par des contre-ions lors de la charge des électrodes sont réduites tandis que les ions s'orientent parallèlement à l'électrode lorsque les électrodes sont plus attrac-

tives. Cela permet de maximiser le nombre d'atomes au contact de l'électrode.

Enfin, malgré une dynamique d'adsorption d'ions plus faible entre la première et la deuxième couche, les temps caractéristiques de charge ne sont pas plus lents. C'est donc avant tout la résistance bulk qui détermine la dynamique de charge.

En conclusion, ce chapitre montre l'importance du choix des paramètres de LJ pour décrire les atomes de l'électrode, et donc les interactions avec l'électrolyte. Jusqu'à présent, les champs de force utilisés ont été empruntés à l'interaction de gaz nobles avec du graphite. Cependant, il pourrait être nécessaire de les développer *ad hoc* pour des simulations de liquides ioniques à l'interface avec des électrodes chargées, si nous voulons modéliser fidèlement nos systèmes.

Chapitre 5

L'interface graphite / liquide ionique : polarisation de l'électrolyte

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.1 | Phénomène de polarisation et modèles | 99 |
| 5.1.1 | Polarisation des atomes | 99 |
| 5.1.2 | Les différents modèles polarisables | 100 |
| 5.2 | Implémentation dans MetalWalls | 102 |
| 5.2.1 | Modèle mathématique | 102 |
| 5.2.2 | Validation | 103 |
| 5.3 | Polarisation des ions de la double couche électrochimique | 107 |
| 5.3.1 | Profils de densité de dipôles | 108 |
| 5.3.2 | Dipôles dans la première couche | 110 |
| 5.4 | Influence de la polarisation sur la première couche | 114 |
| 5.4.1 | Adsorption | 114 |
| 5.4.2 | Orientation | 115 |
| 5.5 | Atténuation de la structure en couche | 116 |
| 5.6 | Dynamique de charge accélérée | 118 |
| 5.7 | Conclusion | 119 |

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux interactions à longue portée : les forces électrostatiques. Nous allons utiliser un modèle qui décrit ces interactions de façon plus réaliste, en incluant les effets de polarisation de l'électrolyte. En effet, bien que les forces issues de la polarisation des atomes de l'électrolyte soient moins importantes que les autres interactions à courte portée ou que celles entre les charges partielles des atomes, elles sont nécessaires pour modéliser de façon réaliste les systèmes électrochimiques [133]. Par exemple, les propriétés dynamiques, comme les coefficients de diffusion ou la conductivité sont sous-évaluées, si ces interactions pour les ions d'un liquide ionique ne sont pas incluses. A l'inverse, la viscosité est, elle, sur-évaluée [34, 134].

Jusqu'à présent, notre modèle n'incluait pas explicitement ce phénomène, car le couplage entre la polarisation de l'électrolyte et la méthode des électrodes à potentiel constant n'était pas implémenté dans notre code de simulation MetalWalls. En effet, il s'agit d'un problème complexe car :

- les interactions dipôle-charge et dipôle-dipôle sont des interactions à longue portée qu'il faut traiter de manière appropriée,
- les calculs des charges sur les électrodes et des dipôles induits sont couplés ; les charges dépendent des dipôles et inversement.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons, dans un premier temps, introduire brièvement l'implémentation de ce couplage. Une fois l'implémentation validée, nous étudierons l'influence de la polarisation de l'électrolyte sur les propriétés électrochimiques de notre système type : EMIM-TFSI entre des électrodes de graphite.

5.1 Phénomène de polarisation et modèles

5.1.1 Polarisation des atomes

Les effets de polarisation des atomes de l'électrolyte sont dus à la présence d'un champ électrique. Dans les systèmes étudiés ici, ce champ provient des atomes chargés environnant et de la différence de potentiel appliquée entre les électrodes. En présence d'un champ électrique, les nuages électroniques des atomes se déforment. La déformation du nuage impacte les interactions entre atomes car il crée une délocalisation des charges qui amène l'atome à présenter un côté chargé positivement et l'autre négativement. Les charges créées se compensent entre elles. Un schéma de la polarisation d'un atome est représenté sur la Figure 5.1.

Dans notre cas, les effets de polarisation sont importants car nous étudions un liquide ionique, c'est-à-dire, un liquide uniquement constitué de particules chargées. Il est donc judicieux de prendre en compte explicitement ce phénomène dans notre modèle.

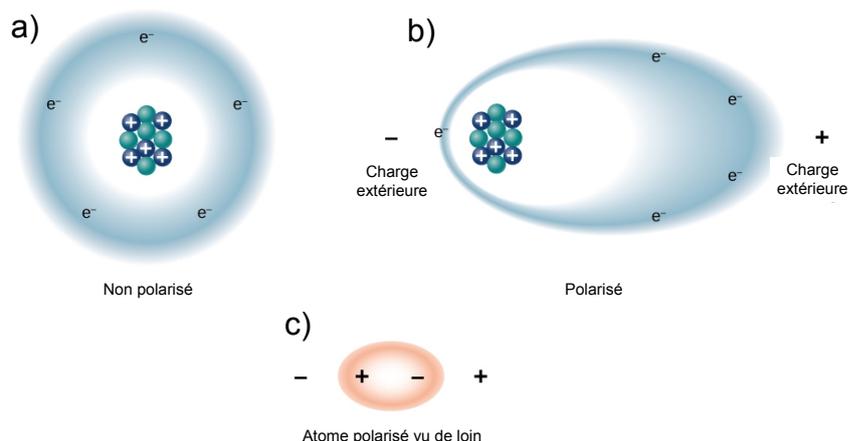


FIGURE 5.1 – a) Schéma d'un atome non polarisé, b) Schéma d'un atome polarisé en présence de charges extérieures, c) Représentation de la polarisation de l'atome par un dipôle.

5.1.2 Les différents modèles polarisables

Il existe plusieurs façons d'inclure la polarisation des ions en DM classique :

- Il est possible de la prendre en compte de façon implicite en réduisant les charges partielles atomiques. Dans notre cas, les charges sont multipliées par un facteur 0.8. Cette méthode est la plus simple, car elle ne nécessite pas de développer un nouveau modèle qui inclut de nouveaux types d'interactions, ni de paramétrer un nouveau champ de force. Cependant, bien que cette méthode améliore les propriétés dynamiques, elle ne parvient pas à reproduire les valeurs expérimentales de conductivité et de viscosité de notre liquide ionique, EMIM-TFSI.
- Une version plus poussée de cette méthode consiste à faire fluctuer les charges partielles atomiques en fonction de leur environnement et à calculer leurs valeurs à chaque pas de temps. Cette méthode a l'avantage d'être facilement mise en oeuvre car les interactions charges-charges sont déjà modélisées. En revanche, certains effets géométriques ne sont pas pris en compte, par exemple, la polarisation hors du plan du benzène ne peut pas être modélisée.
des effets géométriques de la polarisation ne peuvent pas être simulés [135].
- Une troisième méthode consiste à inclure des particules supplémentaires, appelées oscillateurs de Drude. Pour chaque atome, une particule constituée d'une charge de valeur $-q^D$ est reliée par un ressort harmonique à une autre charge de valeur q^D . La charge $-q^D$ de la particule est fixée au centre de l'atome (elle est fusionnée avec la charge partielle de l'atome). La charge q^D est libre de se déplacer dans les trois dimensions. Cette technique a pour avantage de ne pas avoir à modéliser un nouveau type d'interaction. Néanmoins, il est nécessaire d'ajouter un thermostat dédié aux particules de Drude. Ce

thermostat détermine la dynamique de relaxation des oscillateurs harmoniques et peut amener à des dynamiques non physiques [136].

- Enfin, la dernière possibilité consiste à implémenter des dipôles ponctuels induits. Sur chaque atome polarisable, un dipôle est calculé à chaque pas de temps. L'atome présente alors un coté plus négatif et l'autre plus positif. Ce modèle est précis, car il est assez fidèle au modèle physique. Néanmoins, il nécessite de développer un modèle mathématique qui prend en compte les interactions entre les dipôles et les charges des ions, les autres dipôles et les charges des électrodes. MetalWalls utilise les dipôles pour représenter la polarisation de l'électrolyte. Les différentes méthodes sont schématisées dans la Figure 5.2.

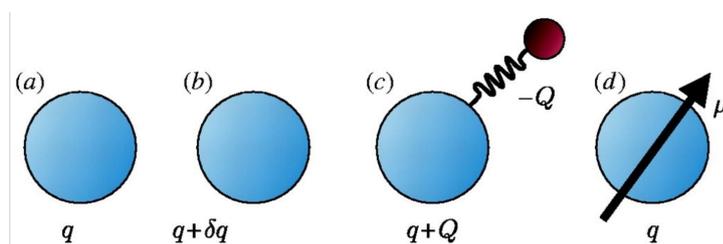


FIGURE 5.2 – Schémas des différents moyens de représenter la polarisation des ions. a) Atome non polarisé, b) Atome avec charge partielle fluctuante, c) Atome avec oscillateur de Drude, d) Atome avec dipôle.

La polarisation de l'électrolyte, a déjà été implémentée dans plusieurs codes de dynamique moléculaire (GROMACS, LAMMPS, CP2K), y compris dans MetalWalls. En revanche, le couplage entre dipôle induit et électrode à potentiel constant est moins répandu, en particulier pour l'étude de système avec des conditions périodiques en deux dimensions. Une première tentative pour inclure les deux effets dans les simulations dans une ancienne version de MetalWalls a été proposée. Une approche récursive était utilisée, dans laquelle les deux minimisations étaient effectuées l'une après l'autre jusqu'à ce que les deux problèmes convergent [137, 138]. Cependant, cela augmente considérablement le temps de calcul, ce qui limite la possibilité de simuler de grands systèmes, de sorte que seuls les sels fondus pourraient être étudiés. Borodin et ses collègues ont proposé une méthode, alternative, où les charges des électrodes sont mises à jour beaucoup moins fréquemment que les positions atomiques (typiquement tous les 250 fs) [139]. Néanmoins, ils n'ont pas discuté de l'utilisation appropriée de techniques à pas de temps multiples pour y parvenir [140, 141].

La méthode décrite ici, permet de calculer, en même temps, les charges fluctuantes sur les électrodes et les dipôles, à l'aide d'une unique minimisation, et sans approximations pour les systèmes avec des conditions périodiques en deux dimensions. C'est l'originalité de ce travail.

5.2 Implémentation dans MetalWalls

5.2.1 Modèle mathématique

Dans un modèle incluant des dipôles ponctuels, une valeur de polarisabilité α (obtenue généralement à partir de calculs *ab-initio*) est associée à chaque atome polarisable. Elle représente la facilité du nuage électronique de l'atome à se polariser. Le dipôle est calculé selon l'équation suivante :

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E} \quad (5.1)$$

avec $\boldsymbol{\mu}$ le moment dipolaire et \mathbf{E} , le champ électrique ressenti par l'atome.

Pour rappel, notre modèle représente les charges partielles des atomes par des charges ponctuelles (q) et les charges des atomes de l'électrode par des charges gaussiennes fluctuantes (Q). Jusqu'à présent, toutes les interactions (U^{qq} , U^{qQ} , $U^{q\mu}$, U^{QQ} et $U^{\mu\mu}$), à l'exception de celles entre dipôles (μ) et charges gaussiennes ($U^{\mu Q}$), sont implémentées dans MetalWalls. Ce sont donc ces dernières qui doivent être ajoutées à notre modèle. En particulier, il faut redériver les équations de la sommation d'Ewald en 2D, ce qui, à notre connaissance, n'a encore jamais été fait. Ce travail a été effectué par Alessandro Coretti dans le cadre de sa thèse et fait l'objet d'une publication [142]. Il est brièvement décrit ici.

L'électrolyte est modélisé comme un ensemble de N_q charges ponctuelles et de N_d dipôles ponctuels aux positions $\{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^{N_q}$ et $\{\mathbf{r}_j\}_{j=1}^{N_d}$, respectivement. La distribution de la charge d'une charge ponctuelle est simplement donnée par :

$$\rho_i^q(\mathbf{r}) = q_i \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (5.2)$$

de sorte que, étant donné la définition du potentiel électrique :

$$V(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.3)$$

l'ensemble des charges ponctuelles génère un potentiel dans l'espace calculé selon :

$$V^q(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_q} \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \quad (5.4)$$

Les dipôles peuvent être modélisés comme deux charges ponctuelles opposées reliées par une tige rigide de longueur δ , de sorte que la distribution des charges peut être écrite comme suit :

$$\rho_j^\mu(\mathbf{r}) = -q_j \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \boldsymbol{\delta}/2) + q_j \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \boldsymbol{\delta}/2) \quad (5.5)$$

en utilisant à nouveau l'équation 5.3 et en prenant la limite de $\delta \rightarrow 0$ (approximation des dipôles ponctuels), le potentiel généré par l'ensemble des dipôles ponctuels est obtenu selon :

$$V^{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_d} \frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^3} \quad (5.6)$$

Les électrodes sont modélisées à l'aide du modèle de charges fluctuantes [78, 79], qui considère que les électrodes métalliques sont composées de N_g charges distribuées de manière gaussienne :

$$\rho_{\alpha}^Q(\mathbf{r}) = Q_{\alpha} \left(\frac{\eta_{\alpha}^2}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp[-\eta_{\alpha}^2 (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})^2] \quad (5.7)$$

placées aux coordonnées fixes $\{\mathbf{R}_{\alpha}\}_{\alpha=1}^{N_g}$, avec η_{α} un paramètre du modèle. Le potentiel généré par cet ensemble de charges est :

$$V^Q(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^{N_g} \frac{Q_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \operatorname{erf}(\eta_{\alpha} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|) \quad (5.8)$$

L'énergie d'interaction pour un système constitué de charges gaussiennes, de charges ponctuelles et de dipôles ponctuels est obtenue en sommant les six contributions suivantes :

$$U = U^{\mu\mu} + U^{QQ} + U^{qq} + 2U^{Q\mu} + 2U^{Qq} + 2U^{q\mu} \quad (5.9)$$

Ces énergies sont déterminées à partir des potentiels électrostatiques et des distributions de charge, selon l'équation :

$$U = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \quad (5.10)$$

ou le passage de la deuxième à la troisième égalité est obtenu par l'équation 5.3.

En minimisant l'énergie totale, et en respectant la condition de potentiel constant, les valeurs des dipôles et des charges gaussiennes des électrodes sont obtenues. La description exhaustive du modèle ne fait pas l'objet de cette thèse, mais il est possible de la retrouver dans la Ref. [142].

Enfin, il est important de rappeler que les calculs des dipôles induits ralentissent fortement les simulations, d'un facteur 5-6.

5.2.2 Validation

S'agissant d'un nouveau modèle, il est nécessaire dans un premier temps de vérifier sa validité, ce qui n'est pas aisé car aucun autre code de dynamique moléculaire ne peut être utilisé pour fournir des résultats de références.

Dipôle unique entre des électrodes constituées d'un unique atome

Dans un premier temps, deux systèmes sont comparés. D'un point de vue physique, les deux systèmes sont identiques, mais ils utilisent des algorithmes différents. Nous avons vérifié que les résultats obtenus étaient similaires.

Les systèmes sont composés de deux électrodes, constituées d'un atome chacune, placées dans une boîte de dimension $L_x = L_y = 26.46 \text{ \AA}$ et $L_z = 52.92 \text{ \AA}$. La première électrode est située aux coordonnées $(\frac{L_x}{2}; \frac{L_y}{2}; 0)$, tandis que les coordonnées de la seconde sont $(\frac{L_x}{2}; \frac{L_y}{2}; L_z)$. Les atomes des électrodes ont une distribution de charges gaussiennes de largeur $\eta = 0.40 \text{ \AA}$, et ils sont maintenus à une différence de potentiel constante de 1 V.

Dans le premier système, appelé "dipôle ponctuel", un seul atome est situé entre les électrodes aux coordonnées $(\frac{L_x}{2}; \frac{L_y}{2}; z)$. Cet atome ne porte aucune charge, mais est polarisable, avec une valeur de polarisabilité de 0.15 \AA^3 . Plusieurs calculs sont effectués en faisant varier la coordonnée z .

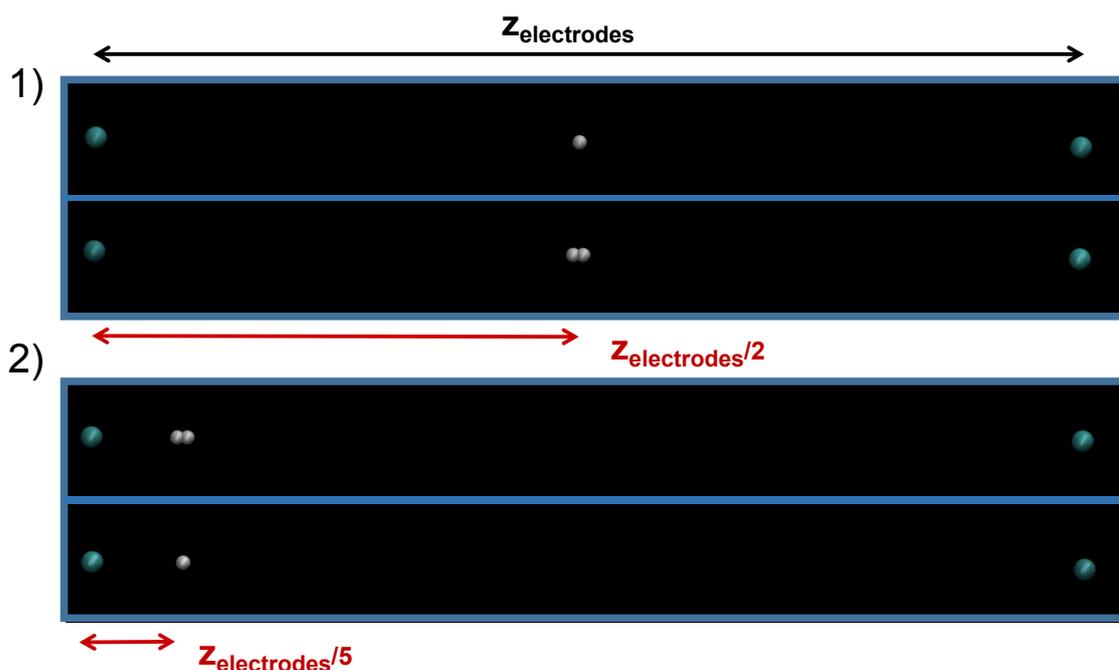


FIGURE 5.3 – Représentation des systèmes utilisés pour valider le modèle. Les atomes d'électrodes sont représentés en bleu clair. Les espèces en blancs représentent respectivement, l'atome polarisable lorsqu'une seule espèce est présente, les deux charges ponctuelles lorsqu'il y a deux espèces. 1) Systèmes correspondant aux particules aux positions $\frac{1}{2} z_{\text{electrodes}}$, 2) Systèmes correspondant aux particules aux positions $\frac{1}{5} z_{\text{electrodes}}$.

Le second système imite le premier, en introduisant deux atomes non polarisable, distants de 0.53 \AA . Ils portent des charges opposées, ce qui forme un dipôle explicite qui est placé entre

les deux électrodes. Ce système est alors appelé “à deux charges”. Les charges des atomes sont obtenues à partir de la valeur du moment dipolaire μ calculée lors de la simulation du système “dipôle ponctuel” à une position z similaire. Les charges $+\mu$ et $-\mu$ sont attribuées aux atomes de coordonnées $(\frac{L_x}{2}; \frac{L_y}{2}; z - 0.265)$ et $(\frac{L_x}{2}; \frac{L_y}{2}; z + 0.265)$, respectivement. Enfin, ces atomes n'interagissent pas entre eux.

Aucune interaction répulsive ou dispersive n'est ajoutée aux systèmes. La sommation d'Ewald est utilisée pour calculer les interactions à longue portée. La distance de coupure pour les interactions dans l'espace réel est fixée à $r_{\text{cut}} = 12.70 \text{ \AA}$. La valeur en dessous de laquelle les termes d'espace réel et d'espace réciproque ne sont pas inclus dans la sommation est fixée à 10^{-12} . L'électroneutralité des systèmes est appliquée lors du calcul des charges partielles sur les électrodes. Pour calculer les énergies, les forces et les charges sur les électrodes, la méthode du gradient conjugué est utilisée. Le processus itératif qui permet d'obtenir la minimisation s'arrête lorsque : $|\text{residual}| < \text{tolerance} \times \sqrt{N_{\text{atomes}}}$, où la variable tolerance est fixée à 10^{-12} .

151 calculs sont effectués en faisant varier la coordonnée z de 2.96 \AA à 49.96 \AA , avec une longueur de pas de 0.31 \AA et ainsi échantillonner une variation de valeur du dipôle. Pour chacune de ces positions, une simulation avec 0 pas, qui permet de calculer la valeur du dipôle, les charges sur les électrodes et l'énergie du système est réalisée. La figure 5.3 illustre les systèmes avec deux coordonnées différentes. Le premier système contient uniquement les interactions U^{QQ} et $U^{\mu Q}$, tandis que le second contient les interactions U^{QQ} et U^{qQ} pour lequel le code a déjà été validé.

Tout d'abord, les énergies et les forces ont été comparées en fonction de z comme décrit précédemment. Dans le système “à deux charges”, seule l'énergie coulombienne est présente (U_{ref}), tandis que dans le système “dipôle ponctuel”, l'interaction du dipôle avec lui même ($U^{\mu\mu} = \frac{\mu^2}{2\alpha}$) contribue également à l'énergie. Par conséquent, si l'on veut comparer les énergies des deux systèmes, il est important de soustraire ce terme de l'énergie totale du système pour obtenir la seule contribution coulombienne (U). Les forces qui agissent sur les atomes sont également calculées et comparées.

Le panneau de gauche de la figure 5.4 montre l'évolution de l'énergie coulombienne pour le système “dipôle ponctuel” et le système “à deux charges”. Les deux courbes se superposent. Les erreurs relatives sur l'énergie et la force sont calculées selon les équations :

$$\Delta U(z) = \left| \frac{U(z) - U_{\text{ref}}(z)}{U_{\text{ref}}(z)} \right| \quad (5.11)$$

$$\Delta \mathbf{F}(z) = \left| \frac{\mathbf{F}(z) - \mathbf{F}_{\text{ref}}(z)}{\mathbf{F}_{\text{ref}}(z)} \right| \quad (5.12)$$

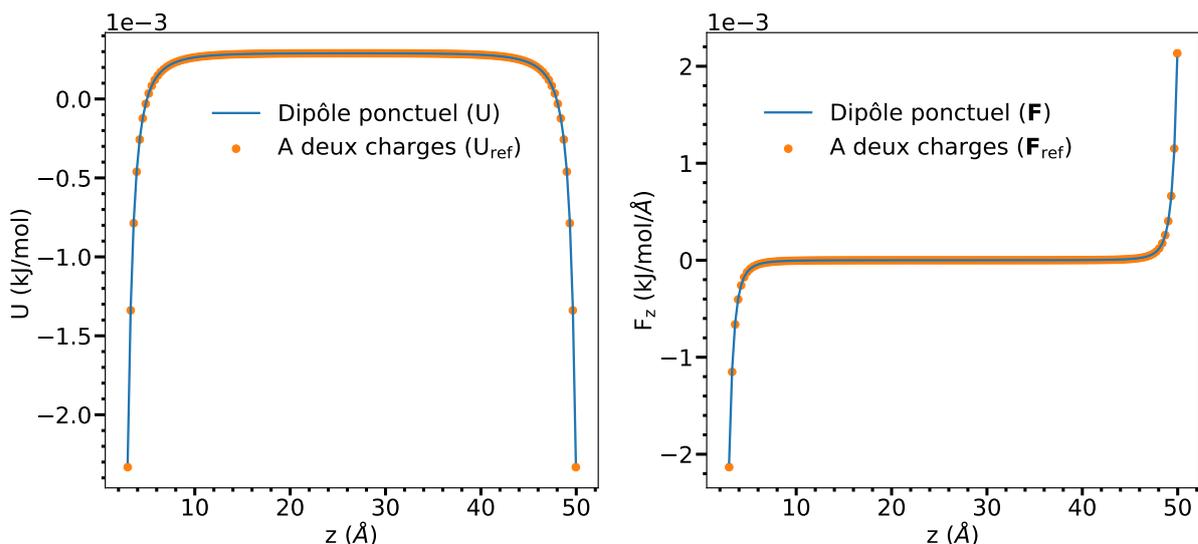


FIGURE 5.4 – Comparaison de l'énergie et de la force obtenues à partir du système “dipôle ponctuel” et “à deux charges”. Panneau de gauche : énergie coulombienne en fonction de z pour le système “dipôle ponctuel” (courbe bleue), et “à deux charges” (points orange). Panneau de droite : forces sur les particules en fonction de z pour les mêmes systèmes.

Les erreurs relatives obtenues sont inférieures à 10^{-5} pour l'énergie et à $2.5 \cdot 10^{-2}$ pour la force. Nous estimons qu'elles sont négligeables.

Dipôle unique entre des électrodes constituées de cent atomes

Pour comparer la distribution des charges sur les électrodes, nous avons étudié un dernier système. Il comprend deux électrodes constituées d'un plan unique de 100 atomes placés sur un réseau carré avec un paramètre de cellule de 2.94 Å et d'un dipôle, ou de deux charges à égale distance des électrodes. La figure 5.5 illustre les deux systèmes.

La comparaison de la distribution des charges sur les électrodes est représentée sur la Figure 5.6. Les courbes des deux systèmes se superposent.

L'erreur relative est calculée selon l'équation :

$$\Delta Q_i = \left| \frac{Q_i - Q_{i,\text{ref}}}{Q_{i,\text{ref}}} \right| \quad (5.13)$$

où i est le numéro d'index de l'atome de l'électrode. L'erreur maximale obtenue est inférieure à 10^{-8} . Nous estimons qu'elle est négligeable.

La comparaison des principales caractéristiques montre des résultats similaires pour nos deux systèmes, ce qui confirme la validité de l'expression dérivée pour $U^{\mu Q}$ et son implémentation dans MetalWalls.

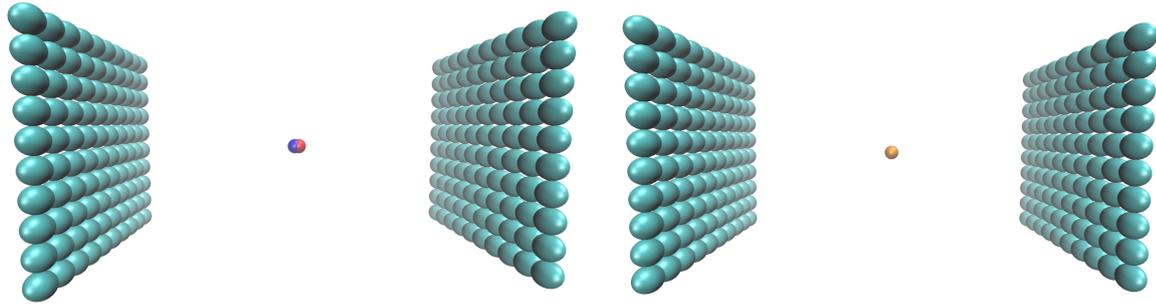


FIGURE 5.5 – Représentation des systèmes avec des électrodes composées de cent atomes utilisées pour comparer les charges des électrodes obtenues. Panneau de gauche : à deux charges, panneau de droite : dipôle ponctuel.

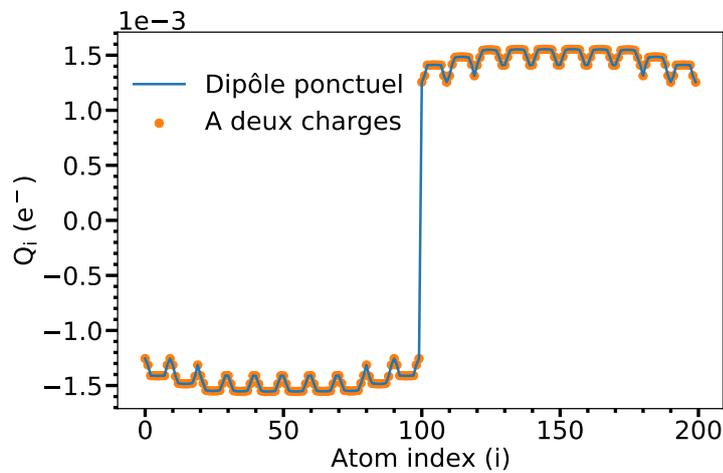


FIGURE 5.6 – Comparaison de la distribution de charge sur les électrodes pour les deux systèmes.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier l'impact des effets de polarisation de l'électrolyte sur le système qui a été précédemment décrit : EMIM-TFSI au contact d'électrodes de graphite.

5.3 Polarisation des ions de la double couche électrochimique

Seuls quelques modèles de DM prennent en compte les phénomènes de polarisation de l'électrolyte ainsi que l'utilisation d'électrodes à potentiel constant. En plus du modèle développé par Borodin et son équipe, discutée dans la section 5.1.2 [139], il existe un modèle implémenté par McDaniel *et al*, qui utilise des particules de Drude pour inclure la polarisation de l'électrolyte [143]. Avec cette méthode, ce groupe a étudié les propriétés structurales et capacitatives d'un système composé des liquides ioniques BMIM-TFSI ou BMIM-BF₄ au contact

d'électrodes de graphite [144]. Ils montrent que la variation de la capacité est liée à la réorganisation de la couche d'ions situées à proximité des électrodes. Les ions se réarrangent à la surface de l'électrode en présentant initialement la partie non polaire des molécules pour des différences de potentiel faibles avant de se réorienter et de présenter la partie polaire pour des différences de potentiel plus élevées. Dans une autre étude, avec cette fois les liquides ioniques BMIM-BF₄ et BMIM-PF₆, ils examinent l'influence du confinement du liquide ionique avec différentes tailles de pore en fente. Ils observent une réduction non linéaire de la dynamique des ions au sein du pore en fonction de la taille du pore [145]. Haskins *et al.* ont également développé une méthode pour prendre en compte les phénomènes de polarisation de l'électrolyte et l'utilisation d'électrodes à potentiel constant, cependant ils n'ont pas redérivé les équations de la sommation d'Ewald en 2D, ce qui peut introduire une erreur [146].

Ici, nous allons étudier le système composé du liquide ionique EMIM-TFSI au contact d'électrodes de graphite, comme nous l'avons fait dans le Chapitre 3, mais cette fois avec un modèle d'électrolyte polarisable. Le système est représenté en (A) sur la Figure 2.11. Le détail des simulations est résumé sur les Figures 2.9 et 2.10.

A notre connaissance, il n'existe pas d'étude qui compare un modèle non-polarisable et polarisable. C'est l'objectif de la suite de ce chapitre.

5.3.1 Profils de densité de dipôles

Commençons par analyser les profils de densité de la composante perpendiculaire à l'électrode (z) des dipôles. Par la suite, les dipôles feront référence à cette composante uniquement du vecteur, car à l'interface avec l'électrode, ce sont les variations uniquement selon cet axe qui nous intéressent. Les profils sont obtenus en sommant les dipôles de chaque atome polarisable présent dans chaque tranche, de façon similaire aux profils de densité (Eq. 2.14). Les profils pour les simulations avec $\Delta\Psi_{\pm} = 0, 1, 2$ et 4 V sont représentés sur la Figure 5.7.

Attention, il est à noter qu'en fonction de la position de l'ion par rapport à l'électrode (si l'ion est situé à sa gauche ou à sa droite), pour que le dipôle pointe vers l'électrode, le signe du dipôle change. Par exemple, lorsque le dipôle est positif et si l'ion est situé à droite de l'électrode (Figure 5.8, cas a), c'est la partie chargée négativement du dipôle qui pointe vers l'électrode, tandis que si l'ion est situé à gauche, pour que le dipôle présente la partie chargée négativement, son signe doit être négatif (cas d). La Figure 5.8 présente les quatre cas possibles en fonction du signe du dipôle et de la position de l'ion par rapport à l'électrode.

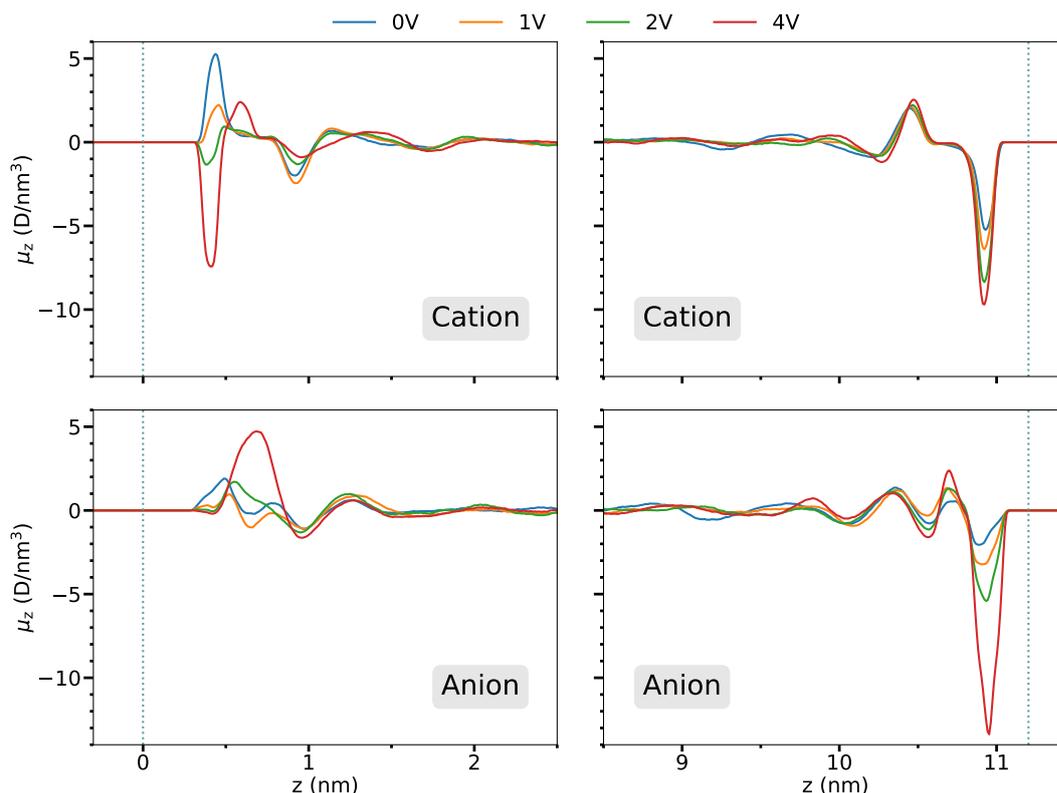


FIGURE 5.7 – Profils de densité de la composante perpendiculaire aux électrodes (z) des dipôles, en fonction du type d'ion : les cations (panneaux supérieurs) ou les anions (panneaux inférieurs) et de l'interface : à l'électrode négative (panneaux de gauche) ou à l'électrode positive (panneaux de droite). Les profils sont obtenus en sommant les dipôles de chaque atome polarisable dont est constitué l'ion. Les profils représentés ici correspondent à des tranches d'épaisseur 1 Å.

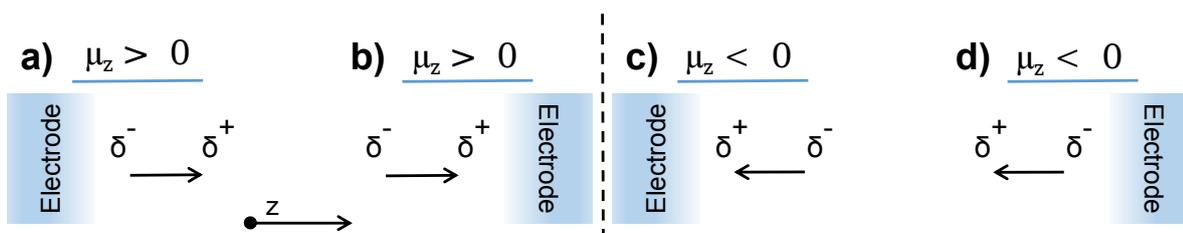


FIGURE 5.8 – Schémas représentant le dipôle au contact d'une électrode. a) dipôle positif et situé à droite de l'électrode. b) dipôle positif à gauche de l'électrode. c) dipôle négatif à droite de l'électrode. d) dipôle négatif à gauche de l'électrode.

Si nous revenons à la Figure 5.7, nous pouvons voir que seule la partie de l'électrolyte au contact des électrodes présente une densité de dipôle non nulle. Une fois dans le bulk, c'est-à-dire, à plus de 2 nm de la surface de l'électrode, les dipôles se compensent et la somme est nulle. Dans la double couche électrochimique, des oscillations de densité de dipôle sont visibles. Tout comme pour les profils de densité ionique (voir Figure 3.3, panneau de gauche), nous observons

une alternance de couche d'ions polarisés dans une direction, suivie d'ions polarisés dans l'autre direction. Cependant, contrairement aux profils de densité ionique qui montraient une alternance en opposition de phase entre les cations et les anions, ici, anions et cations se polarisent dans la même direction.

A 0V, et aux interfaces, les profils de dipôles sont non nuls. Les électrodes n'étant pas globalement chargées, nous pourrions nous attendre à ce que les dipôles des ions à proximité de la surface s'annulent. Ce n'est pas le cas, la densité de dipôle est positive. Nous verrons par la suite que cela est dû à la géométrie du cation.

En appliquant une différence de potentiel, les premiers pics des profils de densité de dipôles sont modifiés, mais le reste du profil est globalement identique. A l'interface avec l'électrode positive (panneau de droite) l'augmentation de $\Delta\Psi_{\pm}$ intensifie la polarisation négative des ions (cations et anions). Ils présentent, assez logiquement, leurs parties chargées négativement vers l'électrode. A l'interface avec l'électrode négative pour les cations (panneau supérieur à gauche), le dipôle change de signe lors du passage de 1 à 2V. En effet, à 0 et 1V, les dipôles sont orientés de façon à présenter la partie négative du dipôle vers l'électrode, tandis qu'à 2 et 4V, ils présentent la partie positive. Pour les anions (panneau inférieur à gauche), les profils sont globalement similaires à 0, 1 et 2V, et le pic augmente à 4V. Les dipôles présentent, là aussi, leurs parties chargées négativement en direction de l'électrode. Il peut être étonnant qu'à l'interface avec l'électrode négative, les dipôles pointent leur partie chargée négativement vers l'électrode, cependant, nous verrons dans la suite, qu'en réalité la couche d'ions à cette interface est, globalement, non polarisée.

5.3.2 Dipôles dans la première couche

Ici, nous allons nous concentrer sur l'étude des dipôles des ions adsorbés à la surface de l'électrode, car ce sont ceux qui sont au plus proches de la charge de l'électrode. Nous avons déterminé quels sont les ions adsorbés selon la définition décrite en section 3.3.1, puis pour chacun de ces ions nous avons sommé la composante sur l'axe z des dipôles de chaque atome qui constitue l'ion selon l'équation :

$$\mu_{\text{ion},z} = \sum_{i=1}^{N_{\text{atome}}} \mu_{i,z} \quad (5.14)$$

avec $\mu_{i,z}$ le dipôle de l'atome polarisé i . Attention, il s'agit bien du dipôle induit puisque la contribution des charges partielles n'est pas prise en compte.

Afin de simplifier notre étude, et pour la suite de ce chapitre, nous avons fixé comme convention que le dipôle est positif s'il pointe la partie négative vers l'électrode, comme dans le cas

a) sur la Figure 5.8. Ainsi dans le cas d) sur la Figure 5.8), nous changeons le signe du dipôle qui devient positif. Lorsque le dipôle est négatif, alors il présente la partie chargée positivement en direction de l'électrode, comme dans le cas b) sur la Figure 5.8). Ainsi dans le cas c) sur la Figure 5.8) nous changeons le signe du dipôle qui devient négatif.

Interface à 0 V

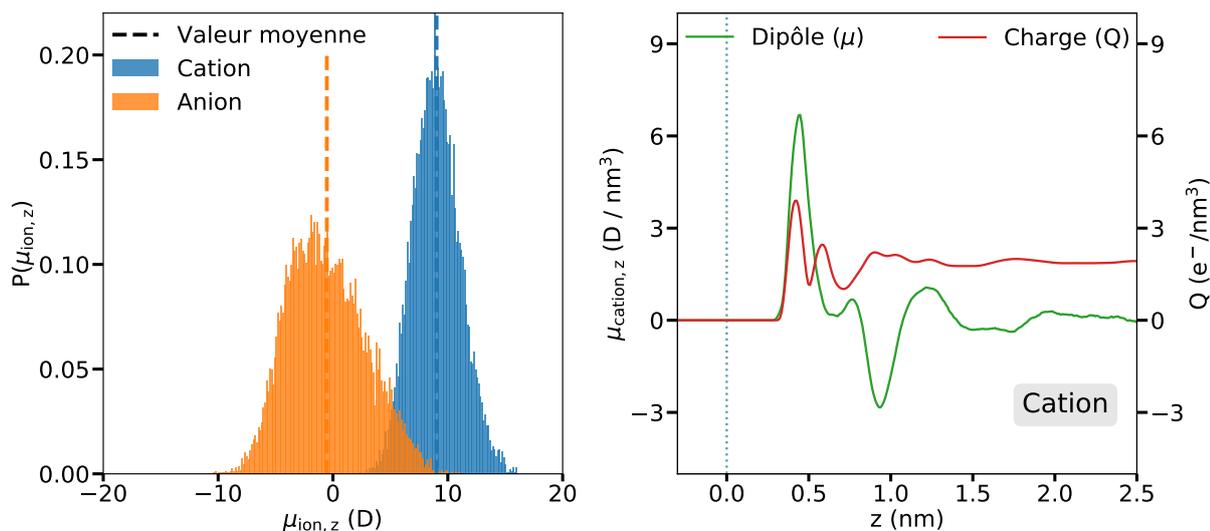


FIGURE 5.9 – Panneau de gauche : probabilité d’obtenir une valeur de dipôle pour chaque ion adsorbé à la surface de l’électrode, avec $\Delta\Psi_{\pm} = 0\text{ V}$, pour les cations (bleu) et les anions (orange). Les traits en pointillé représentent les valeurs moyennes. Panneau de droite : profils de densité de dipôle (vert) et de charge (rouge) pour les cations uniquement.

Le panneau de gauche de la Figure 5.9 représente la probabilité d’obtenir une valeur de dipôle total induit selon l’axe z d’un ion adsorbé pour $\Delta\Psi_{\pm} = 0\text{ V}$. Les valeurs sont obtenues sur l’ensemble de la trajectoire. Comme nous l’avons vu sur les profils de densité de dipôle, dans la section précédente, la couche d’ions adsorbés est globalement polarisée positivement. En réalité, ce sont les cations qui sont polarisés, la polarisation des anions étant en moyenne presque nulle. Pour expliquer ce phénomène, nous devons comparer les profils de densité des dipôles avec ceux des charges des cations (panneau de droite). Comme le montre le profil de densité de charge des cations, la partie en contact avec l’électrode est chargée positivement. Or, en se polarisant avec un dipôle positif, ils présentent la partie du dipôle chargée négativement vers l’électrode. Du point de vue de l’électrode, la charge du cation est donc écrantée par la partie du dipôle chargée négativement. En revanche, nous n’observons pas un phénomène similaire pour les anions. Nous verrons dans la suite que c’est dû à la différence d’orientation entre les cations et les anions adsorbés.

Interface à d'autres potentiels

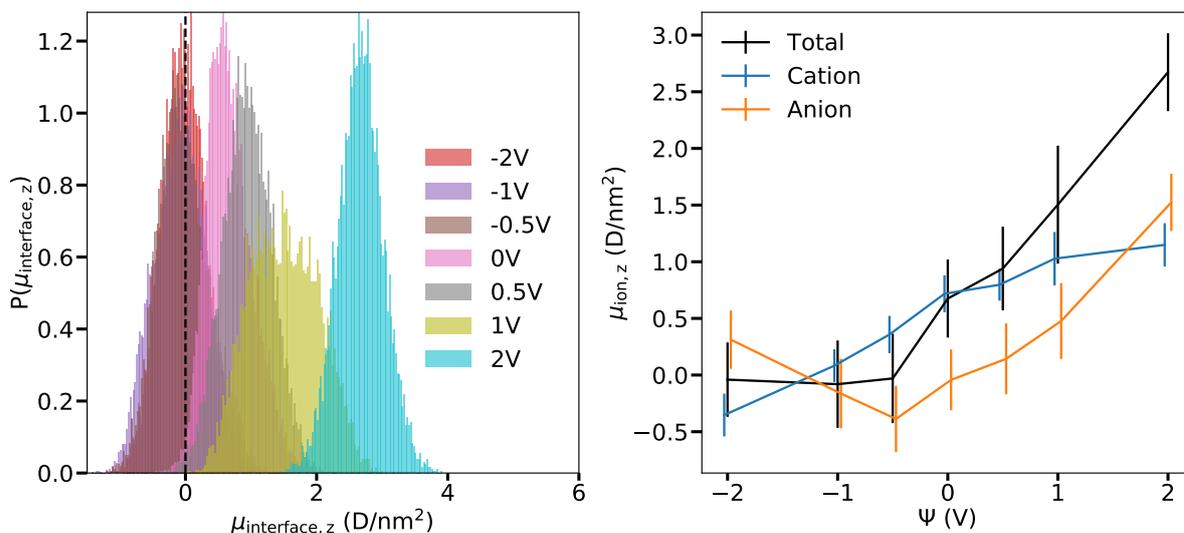


FIGURE 5.10 – Panneau de gauche : probabilité d’obtenir une valeur de $\mu_{\text{interface},z}$ en fonction du potentiel de l’électrode. Panneau de droite : valeur surfacique moyenne du dipôle (somme des ions adsorbés), pour les cations (bleu), les anions (orange) ou la somme des deux (noir), en fonction du potentiel de l’électrode. Les traits verticaux représentent l’erreur (un écart-type).

Maintenant, examinons la polarisation de l’ensemble des ions adsorbés (cations et anions). Pour cela, nous avons calculé $\mu_{\text{interface},z}$, qui correspond à la somme des dipôles des ions adsorbés sur la surface d’une électrode, et obtenu selon l’équation :

$$\mu_{\text{interface},z} = \sum_{j=1}^{N_{\text{ions}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{atome}}} \mu_{j,i,z} \quad (5.15)$$

avec $\mu_{j,i,z}$ le dipôle de l’atome polarisé i de l’ion j .

La probabilité d’obtenir une valeur de $\mu_{\text{interface},z}$ en fonction du potentiel de l’électrode est représentée sur le panneau de gauche de la Figure 5.10. Lorsque la charge de l’électrode est négative, les ions adsorbés ne sont globalement pas polarisés et ce, quel que soit le potentiel de l’électrode. Lorsqu’un potentiel positif est appliqué, les ions adsorbés se polarisent positivement, et de plus en plus fortement à mesure que la charge de l’électrode augmente.

Si nous étudions la polarisation en fonction du type d’ion et du potentiel de l’électrode (panneau de droite de la Figure 5.10), nous observons des tendances différentes. La densité surfacique des dipôles des cations initialement positive à 0V diminue jusqu’à devenir négative lorsque le potentiel de l’électrode est négatif (le passage d’une densité surfacique de dipôles positive à négative à lieu entre -1 et -2V). Lorsque le potentiel de l’électrode augmente, la densité surfacique des dipôles des cations augmente également. Pour l’anion, la densité surfacique des

dipôles nulle à 0 V augmente, plus fortement que pour le cation, lorsque l'électrode se charge positivement. Pour l'électrode avec un potentiel négatif, la densité surfacique des dipôles diminue dans un premier temps (entre 0 et -0.5 V) avant d'augmenter à nouveau, y compris de passer d'une valeur négative à positive entre -1 et -2 V.

La tendance de la courbe de densité surfacique de dipôles des cations est attendue. Lorsque l'électrode se charge négativement, les cations, qui présentaient la partie chargée négativement vers l'électrode, sont de moins en moins polarisés, jusqu'à que le dipôle s'inverse et qu'ils présentent la partie chargée positivement en direction de l'électrode pour écranter la charge négative de l'électrode. Similairement, lorsque l'électrode se charge positivement, le dipôle augmente pour écranter la charge positive de l'électrode qui augmente.

Pour les anions, la tendance est telle qu'attendue pour des potentiels d'électrodes entre -0.5 et +2 V. En revanche, pour des potentiels inférieurs, il est plus surprenant que la densité surfacique de dipôles augmente. Comme expliqué précédemment, il est possible que les anions compensent l'apparition de charge en se réorientant, et que cette réorientation entraîne une légère augmentation des dipôles.

La Figure 5.11 montre des configurations typiques issues des trajectoires, ainsi que les dipôles des ions adsorbés à la surface des électrodes à trois potentiels différents : a) -2 V, b) 0 V, c) +2 V.

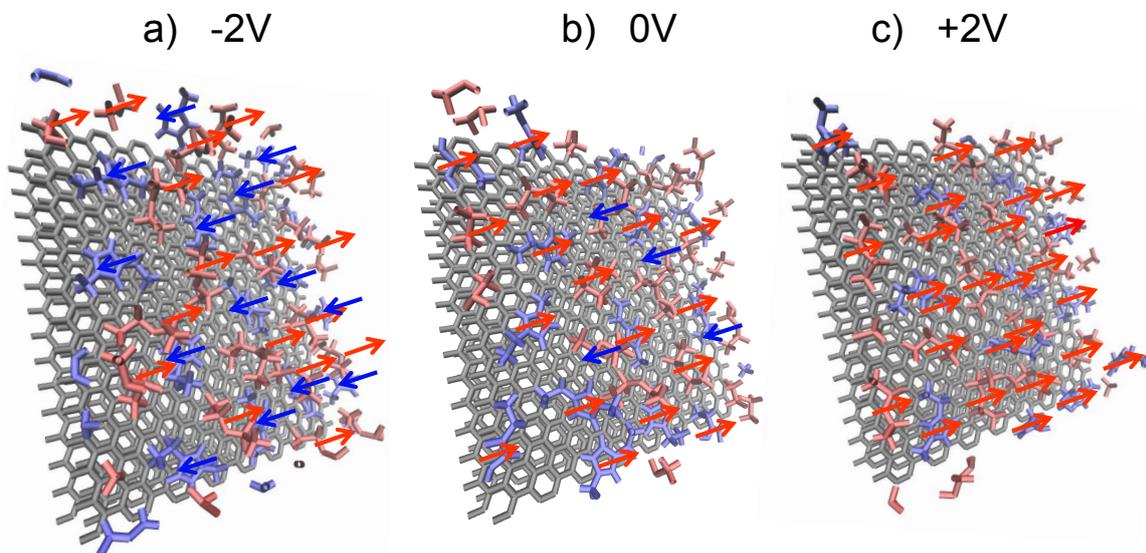


FIGURE 5.11 – Représentation des ions adsorbés : les cations (bleu clair), les anions (rouge clair) ainsi que leurs dipôles associés. La couleur des flèches détermine s'ils présentent la partie négative du dipôle au contact de l'électrode (rouge) ou positive (bleu). L'électrode est représentée en gris.

5.4 Influence de la polarisation sur la première couche

La question à laquelle nous allons tenter de répondre dans cette section est de savoir si la polarisation de l'électrolyte influence les phénomènes d'adsorption des ions en fonction de la charge de l'électrode. Nous étudierons également l'orientation des ions adsorbés.

5.4.1 Adsorption

La Figure 5.12 montre la variation du nombre de cations et d'anions adsorbés à l'interface avec l'électrode en fonction du potentiel. L'évolution du nombre de cations en fonction du potentiel de l'électrode est globalement similaire pour nos deux modèles : non-polarisable et polarisable. En revanche, pour les anions, nous observons une différence. Il y a moins d'échanges entre co-ions et contre-ions, lorsque les effets de polarisation sont inclus, et lorsque l'électrode se charge positivement. Lorsqu'un potentiel négatif est imposé à l'électrode, le nombre de désorption d'anions est similaire pour les deux modèles.

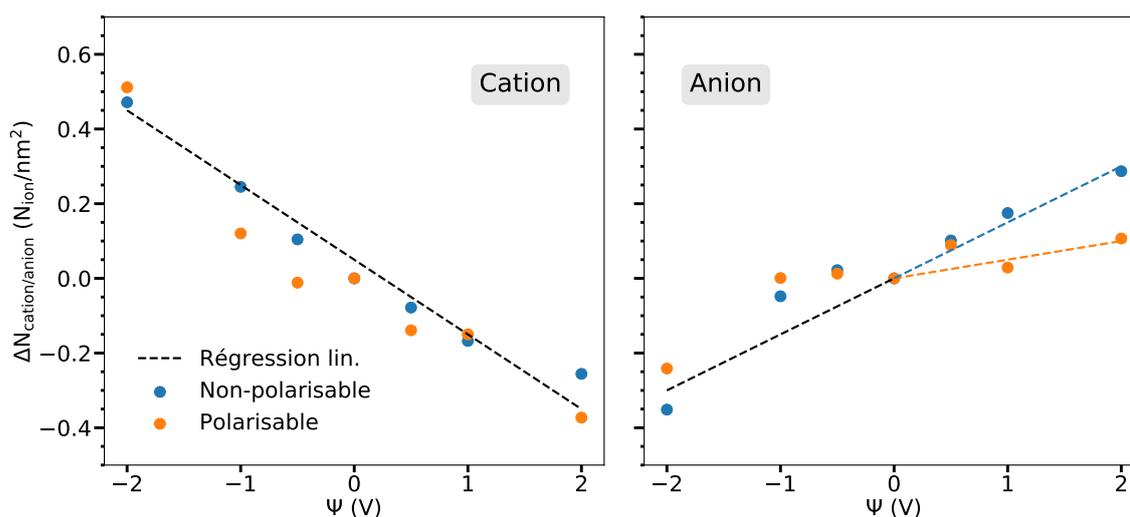


FIGURE 5.12 – Evolution de nombre de cations (panneau de gauche) et d'anions (panneau de droite) adsorbés en fonction du potentiel de l'électrode. L'évolution est calculée par rapport à l'interface de référence : l'électrode à 0V. Les lignes en pointillé représentent les régressions linéaires proposées pour le modèle non-polarisable (bleu), polarisable (orange) ou pour les deux modèles (noir).

Sur la Figure 5.10, nous avons vu que la polarisation, positive, des anions adsorbés augmente entre 0V et +2V. Or, si la polarisation augmente, chaque anion écran plus fortement la charge de l'électrode. En conséquence, un nombre plus faible d'anion est nécessaire. En revanche, entre -0.5V et -2V, la polarisation totale (cations et anions) est pratiquement nulle (courbe noire de la Figure 5.10). Nos deux modèles sont alors équivalents, et nous retrouvons les mêmes tendances d'adsorption et de désorption des cations et des anions.

Enfin, si nous étudions l'influence du potentiel de l'électrode sur le nombre total d'ions adsorbés à la surface de l'électrode (Figure 5.13), nous voyons une relation linéaire dans le cas du modèle polarisable. En effet, de -2 V à +2 V, le nombre d'ions adsorbés diminue de façon linéaire, avec une variation d'environ $-0.15 \text{ ion/nm}^2/\text{V}$. Nous verrons, dans la section suivante, que la diminution de la densité d'ions adsorbés est liée à l'orientation des ions.

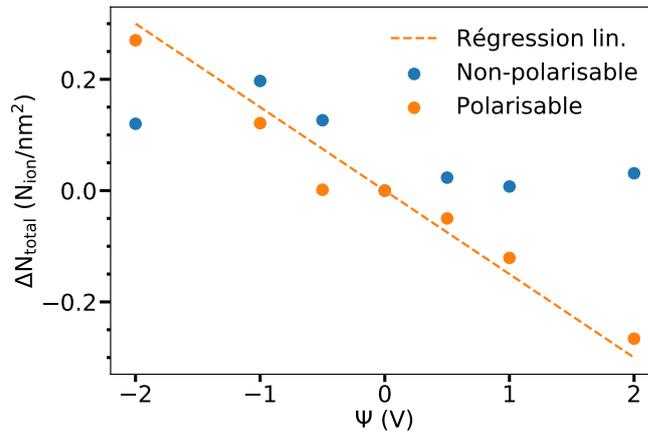


FIGURE 5.13 – Evolution de nombre d'ions (cations et anions) adsorbés en fonction du potentiel de l'électrode. L'évolution est calculée par rapport à l'interface de référence : lorsque le potentiel appliqué sur l'électrode est de 0 V. Les lignes en pointillé représentent les régressions linéaires proposées pour le modèle polarisable (orange).

5.4.2 Orientation

La Figure 5.14 compare les orientations des cations et des anions pour les modèles non-polarisable et polarisable. L'orientation des anions est similaire quel que soit le modèle. Ils sont globalement positionnés parallèlement à l'électrode et un plus grand pourcentage d'entre eux est orienté parallèlement pour des électrodes à des potentiels positifs.

L'orientation des cations, est, elle, modifiée par la présence des phénomènes de polarisation de l'électrolyte. Alors que, dans le modèle non-polarisable, la proportion de cations perpendiculaires augmente entre l'électrode à potentiel -2 V et +2 V, ce n'est pas le cas dans le modèle polarisable. Ainsi, quel que soit le potentiel de l'électrode, les cations restent parallèles à l'électrode (environ 20% d'entre eux sont orientés perpendiculairement), avec des variations de l'ordre de $\pm 10\%$ en fonction de la charge de l'électrode. En conséquence, l'orientation des cations reste globalement inchangée avec le potentiel de l'électrode.

L'absence de réorientation des cations lorsqu'ils sont adsorbés à la surface d'une électrode chargée positivement, combiné au fait que les anions sont, eux, de plus en plus orientés parallèlement, limite la surface disponible pour l'adsorption d'ions. Comme nous l'avons vu sur la

Figure 5.12, il y a donc moins d'anions qui s'adsorbent lorsque l'électrode se charge positivement dans le modèle polarisable, ce qui diminue le nombre d'ions dans la première couche (voir Figure 5.13).

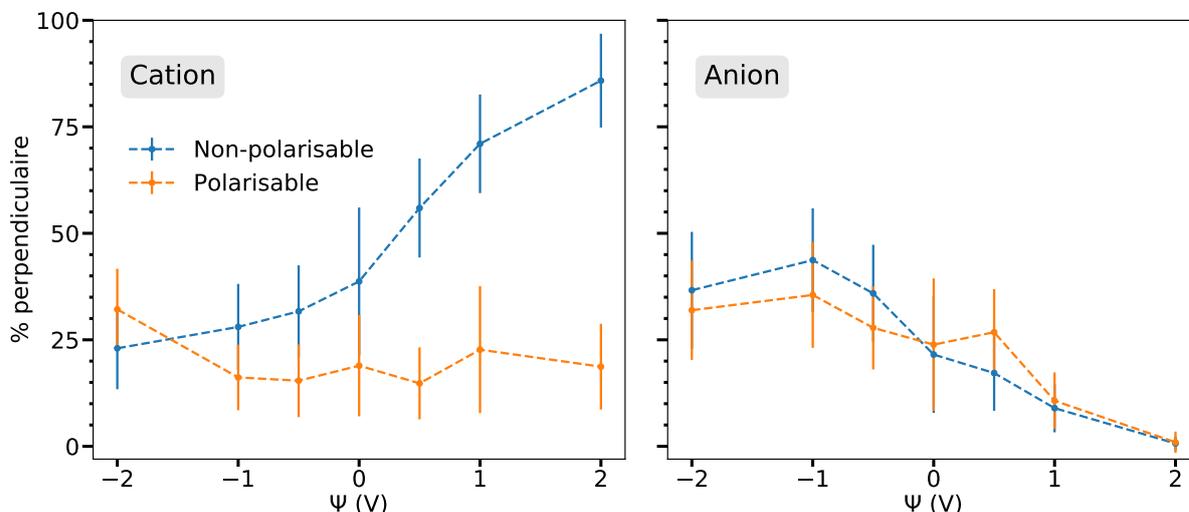


FIGURE 5.14 – Pourcentage de cations (panneau de gauche) et d'anions (panneau de droite) positionnés perpendiculairement à l'électrode. Les traits verticaux correspondent aux erreurs (un écart-type).

5.5 Atténuation de la structure en couche

Les profils de densité ionique ont aussi été obtenus pour nos deux modèles. Ils sont comparés pour $\Delta\Psi_{\pm} = 0\text{V}$ sur la Figure 5.15. Dans l'ensemble, les profils sont assez similaires. Seul le premier pic est légèrement plus intense pour le modèle polarisable.

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes, un écart entre les profils des modèles non-polarisable et polarisable apparaît à l'interface avec l'électrode positive. Sur l'autre interface, l'effet de la polarisation de l'électrolyte a peu d'impact. Par exemple, pour $\Delta\Psi_{\pm} = 4\text{V}$, le premier pic du profil de densité à l'interface avec l'électrode positive s'intensifie pour le modèle polarisable (voir panneau de droite, Figure 5.16). Les oscillations de densité sont également légèrement plus marquées.

Lorsque nous distinguons les profils de densité des anions et des cations, les profils sont assez similaires pour nos deux modèles quand $\Delta\Psi_{\pm} = 0$, comme le montre les panneaux supérieurs de la Figure 5.17. En revanche, au fur et à mesure qu'une différence de potentiel de plus en plus forte est appliquée, des écarts entre les modèles apparaissent. A 4 V (panneaux inférieurs), nous observons une atténuation de la structure en couche aux deux interfaces lorsque les effets de polarisation sont pris en compte. Alors que de fortes oscillations sont présentes au-delà

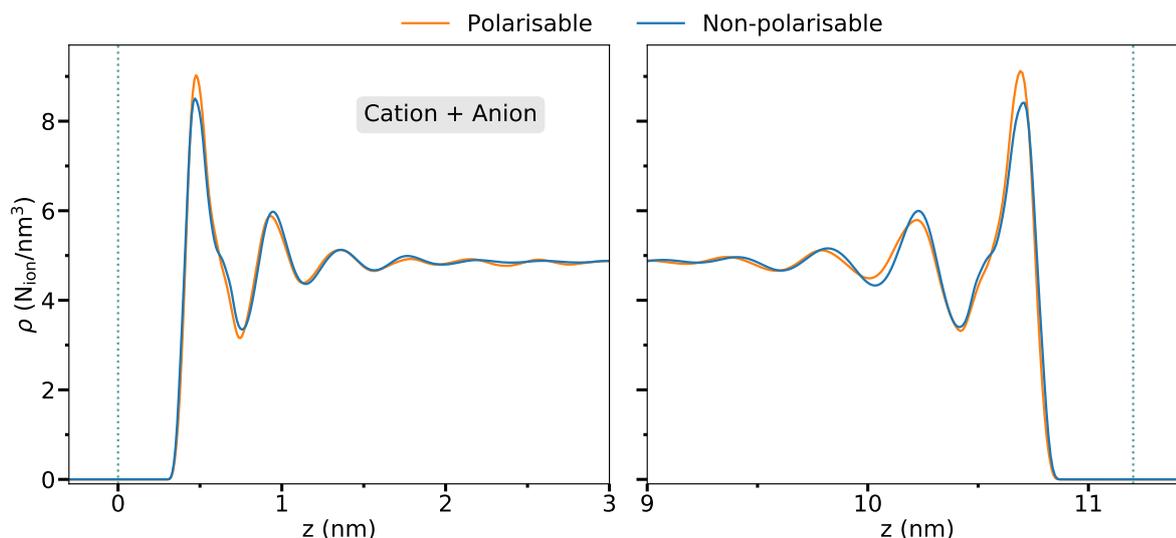


FIGURE 5.15 – Profil de densité ionique pour l'ensemble de l'électrolyte (cations et anions), pour le modèle non-polarisable (bleu) et polarisable (orange), pour la simulation à $\Delta\Psi_{\pm} = 0$ V.

de 2 nm de distance des électrodes, pour le modèle non-polarisable, ce n'est plus le cas pour le modèle polarisable. Lors d'une étude du liquide ionique BMIM-BF₄ au contact d'électrodes de graphite et dont les ions sont polarisables, Park *et al.* observent également une rapide diminution de la structure en couche au-delà de 1.5 nm de distance des électrodes [145]. Attention, l'anion BF₄ est plus compact, ce qui peut également influencer la structure en couche.

La structure en couche est liée aux fortes corrélations électrostatiques entre ions, ce qui limite la séparation entre les cations et les anions, y compris à longue distance. La perturbation de la densité d'ions créée par la rupture de symétrie causée par la présence de l'électrode et amplifiée par la présence de charges à la surface de l'électrode se propage jusqu'à plusieurs nanomètres de distance de l'interface. En incluant la polarisation des ions, les interactions électrostatiques entre les ions sont réduites [146], ce qui permet une réorganisation des ions sur des distances plus courtes comme nous le voyons ici.

Enfin, nous observons également qu'un premier pic pour le profil de densité des cations à l'interface avec l'électrode positive apparaît dans le modèle polarisable. Comme nous l'avons expliqué dans la section précédente, cela est dû à l'orientation des cations qui restent positionnés parallèlement à l'électrode, ce qui augmente le nombre d'atomes au contact de l'électrode.

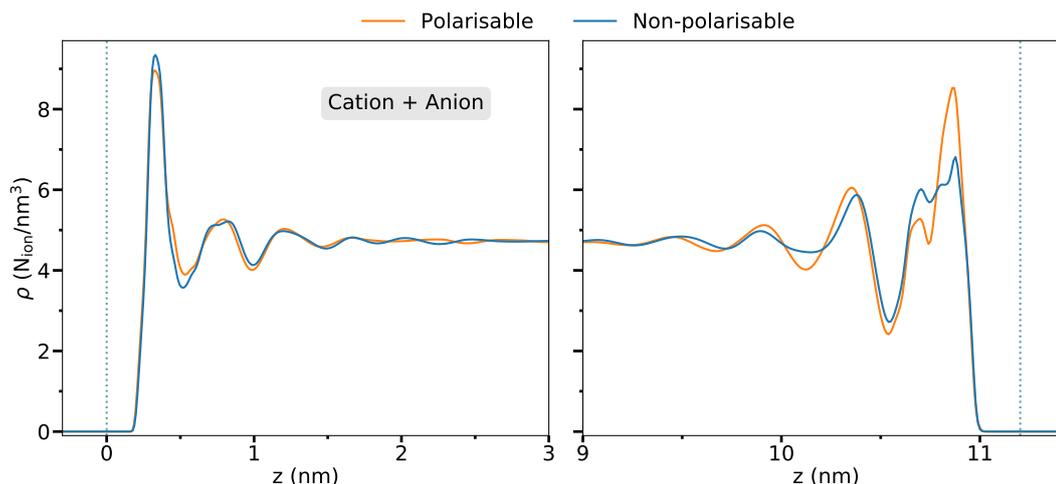


FIGURE 5.16 – Profil de densité ionique pour l'ensemble de l'électrolyte (cations et anions), pour le modèle non-polarisable (bleu) et polarisable (orange), pour la simulation à $\Delta\Psi_{\pm} = 4\text{ V}$.

5.6 Dynamique de charge accélérée

La Figure 5.18 représente l'évolution de la charge totale de l'électrode positive en fonction du temps. Pour une différence de potentiel de 1 ou 2 V appliquée entre les électrodes, les charges à l'équilibre sont les mêmes pour les modèles non-polarisable et polarisable. Par contre, lorsque $\Delta\Psi_{\pm} = 4\text{ V}$, le modèle polarisable a une charge supérieure à celle du modèle non-polarisable. Pour quantifier cette différence et s'assurer qu'elle est significative, et non le fruit d'un manque de statistique, il serait nécessaire de poursuivre les simulations sur des temps plus longs. Néanmoins, il n'est pas impossible que, pour des différences de potentiel élevées, les phénomènes de polarisation aient une influence sur la charge portée par les électrodes. Une étude plus détaillée est nécessaire pour s'en assurer.

Par ailleurs, les effets de polarisation réduisent les temps de charge. Or, dans la section 4.5.2 du chapitre précédent, nous avons vu que la résistance de notre système (et donc le temps de charge) est principalement déterminée par la résistance du bulk. Elle-même, est liée à la conductivité de l'électrolyte. Nous savons qu'en incluant la polarisation, la conductivité est augmentée. Ainsi, la résistance du bulk diminue, ce qui explique l'accélération de la charge.

| | Résistance | | Constante de temps | |
|-----|------------|------|--------------------|------|
| | Non-pol. | Pol. | Non-pol. | Pol. |
| 1 V | 5.0 | 1.0 | 0.82 | 0.15 |
| 2 V | 6.2 | 3.0 | 1.1 | 0.49 |
| 4 V | 4.4 | 2.9 | 0.65 | 0.47 |

TABLEAU 5.1 – Valeurs de résistance (10^8 Ohms) et constantes de temps (ns) obtenues par l'ajustement Eq. 4.2.

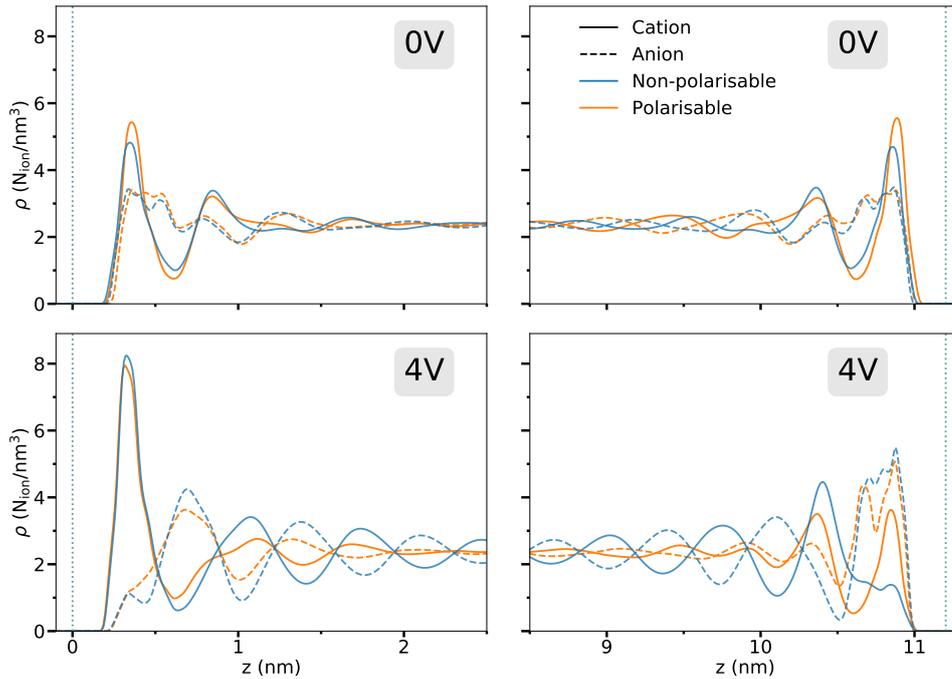


FIGURE 5.17 – Profils de densité ionique en fonction du type d’ion : les cations (traits plein) ou les anions (traits en pointillé) et du modèle employé : non polarisable (bleu) ou polarisable (orange). Les panneaux supérieurs représentent les profils lorsque $\Delta\Psi_{\pm} = 0V$ et les panneaux inférieurs lorsque $\Delta\Psi_{\pm} = 4V$. Les profils sont zoomés aux interfaces.

Nous avons déterminé la résistance du système, à partir de la méthode des ajustements, décrite dans le chapitre précédent. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 5.1. Les résistances sont réduites, ce qui signifie qu’à capacité égale, les temps de charges sont accélérés. Les constantes de temps ($\tau = RC$), qui correspondent au temps nécessaire pour atteindre 63% de la charge totale du système, ont été aussi calculées et sont résumées dans le même tableau. A nouveau, il est important de noter que pour obtenir une valeur plus précise de résistance et de temps caractéristique, il serait nécessaire de réaliser plusieurs charges du système, à partir de configurations initiales différentes.

5.7 Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle combinant la polarisation des ions de l’électrolyte avec la méthode des électrodes à potentiel constant, a été implémentée et validée dans le code de DM, MetalWalls. L’ajout du phénomène de polarisation de l’électrolyte est important si nous souhaitons décrire de façon plus réaliste les systèmes électrochimiques, et en particulier pour les électrolytes concentrés en ions comme les liquides ioniques. Le modèle mathématique qui permet le calcul des interactions à longues portées entre les dipôles et les charges gaussiennes des

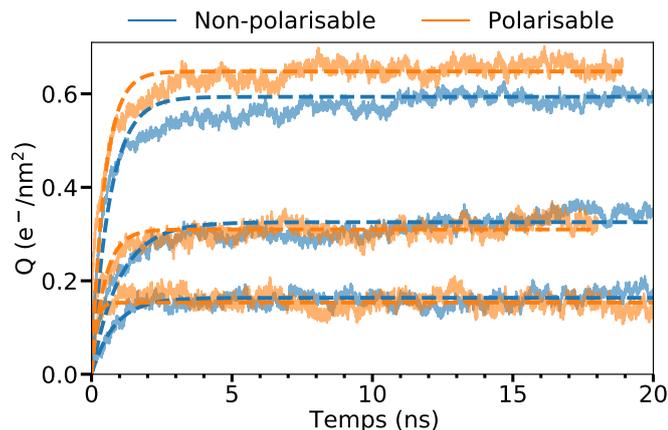


FIGURE 5.18 – Evolution temporelle de la charge des électrodes, pour le modèle non-polarisable (bleu) et polarisable (orange), avec $\Delta\Psi_{\pm} = 1, 2$ et 4 V. Les lignes en pointillé représentent l'ajustement.

électrodes a été implémenté par Alessandro Coretti. Ce modèle a été validé en comparant des systèmes similaires d'un point de vue physique, mais utilisant différents algorithmes.

Une fois le modèle implémenté et validé, nous avons comparé les effets de l'ajout de la polarisation des ions sur notre système type : le liquide ionique EMIM-TFSI au contact d'électrode de graphite. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

Pour $\Delta\Psi_{\pm} = 0$ V, les cations adsorbés à l'interface se polarisent, avec une valeur de dipôle positif, c'est-à-dire qu'ils présentent la partie chargée négativement au contact de l'électrode. Cela a pour conséquence une plus grande proportion de cations orientés parallèlement à l'électrode, en comparaison avec le modèle non-polarisable. A l'inverse, les anions ne sont globalement pas polarisés.

A des potentiels plus élevés ($\Psi > 0$ V), les ions se polarisent positivement pour écranter l'apparition de charges positives sur l'électrode. En conséquence, les cations restent orientés parallèlement à l'électrode, contrairement au modèle non-polarisable, où une part importante se positionne perpendiculairement. D'autre part, il y a moins d'adsorption d'anions dans le modèle polarisable, ce qui a pour effet de diminuer le nombre d'ions adsorbés par rapport à 0 V. A des potentiels plus faibles ($\Psi < 0$ V), les ions adsorbés ne sont pas, au global, polarisés. Ainsi, il y a assez peu de différence entre les modèles, que ce soit en terme d'adsorption ou d'orientation des ions.

De plus, l'ajout de la polarisation des ions a également des conséquences, au-delà de la première couche. En particulier, la structure en couche (alternance de couche riche en cations suivie d'une couche majoritairement constituée d'anions) est fortement réduite. Les oscillations sont beaucoup moins présentes à plus de 2 nm de distance des électrodes.

La dynamique de charge est également accélérée d'environ 50% grâce à l'augmentation de la conductivité dans le bulk ce qui réduit la résistance du système.

Enfin, les effets de l'ajout de la polarisation semblent dépendre des ions étudiés. Dans notre cas, les propriétés impactées ne sont pas les mêmes pour le cation et pour l'anion. Ainsi, les conclusions de ce chapitre peuvent varier si un autre liquide ionique présentant des géométries différentes pour le cation et l'anion est étudié. Néanmoins, la polarisation des ions joue un rôle essentiel, tant d'un point de vue structurel avec la modification de la double couche électrochimique, que dynamique, avec l'accélération de la charge. A l'avenir, si les capacités en calcul le permettent, il est important d'inclure ces effets en utilisant un champ de force polarisable pour décrire l'électrolyte.

Chapitre 6

Mécanismes de charge dans des électrodes nanoporeuses

Sommaire

| | | |
|------------|---|------------|
| 6.1 | Liquide ionique pur | 124 |
| 6.1.1 | Système à 0V | 125 |
| 6.1.2 | Mécanisme de charge | 125 |
| 6.1.3 | Nombre de coordination | 127 |
| 6.2 | Mélange acétonitrile / EMIM-TFSI | 130 |
| 6.2.1 | Mécanisme de charge | 130 |
| 6.2.2 | Nombre de coordination | 133 |
| 6.3 | Temps de charge et capacité | 136 |
| 6.3.1 | Dynamique de charge | 136 |
| 6.3.2 | Capacité | 138 |
| 6.4 | Conclusion | 138 |

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié des SC constitués d'électrodes de graphite. Cependant, les SC commerciaux utilisent des carbones poreux, car ils offrent une grande surface accessible et les moyens de fabrication sont bien établis, leur coût est donc réduit. Afin d'améliorer leurs performances, l'optimisation de la structure, la taille et la forme des pores des électrodes est un sujet de recherche actif. L'objectif est de maximiser la capacité du système. Par exemple, l'équipe de Patrice Simon a montré expérimentalement que ce sont les électrodes dont la taille des pores est similaire aux dimensions des ions qui affichent les plus grandes capacités [42, 43]. En effet, ces pores permettent aux ions de s'adsorber seuls, en se désolvant [147, 148, 71, 149].

Suite à ces résultats, les études suivantes ont cherché à révéler les paramètres clef qui déterminent la quantité de charges stockées. Ainsi, la distance ion - électrode [70], la taille des pores en fonction de la différence de potentiel appliquée [150], le degré de confinement des ions dans les pores [148], la présence de mésopores [151] ou les effets de désolvation [93] ont été analysés. Plus récemment, Liu *et al.* ont étudié, par la simulation, une large gamme d'électrodes de carbone ordonnées [152]. Ils ont montré que le descripteur appelé "Charge compensation per carbon" (CCpC) est fortement lié à la charge totale de l'électrode. Ce descripteur n'est pas uniquement basé sur des paramètres géométriques. Il correspond au nombre de charges de l'électrode présentes dans la première sphère de solvation de l'ion. Les sites avec une large CCpC sont les pores avec un faible rayon de courbure, ce qui permet de minimiser la distance entre de nombreux atomes de l'électrode et l'ion.

Les propriétés dynamiques, et en particulier le temps de charge, fait également l'objet de recherches. Toujours dans la même étude, Liu *et al.* ont montré que le temps de charge est inversement corrélé à la taille des pores. Plus ceux-ci sont petits, plus les ions sont piégés, ce qui empêche l'échange entre co-ions et contre-ions [152]. L'épaisseur de l'électrode joue également un rôle clef. En effet, l'électrode se charge progressivement : les charges apparaissent en premier lieu dans les pores les plus proches de l'interface avec le bulk, avant de progresser à l'intérieur de l'électrode [153]. Par ailleurs, lors de la charge, les co-ions initialement présents dans les pores peuvent être empêchés de quitter le pore à cause d'une accumulation de contre-ions à l'entrée [116]. Pour limiter ce phénomène, Kondrat *et al* proposent, dans une étude théorique, une méthode originale de charge. Au lieu d'appliquer une différence de potentiel entre les électrodes selon une fonction échelon, ils suggèrent d'augmenter progressivement la différence de potentiel. De cette façon, les contre-ions sont moins attirés par l'électrode, ce qui limite l'effet de surpeuplement en contre-ions, améliorant la dynamique de désorption des co-ions au sein des pores. Le temps de charge du SC est réduit [154].

Jusqu'à présent, les études par réalisées par simulation moléculaire utilisaient des modèles simplifiés, comme par exemple une représentation gros-grains de l'électrolyte, une structure

d'électrode poreuse simplifiée ou en ne considérant que les interactions électrostatiques. Grâce à l'augmentation des ressources informatiques, nous pouvons désormais utiliser des modèles plus complexes. Dans la suite de ce chapitre, nous allons réaliser des simulations d'un système composé d'électrodes nanoporeuses similaire à celle utilisée expérimentalement [91], avec un modèle tout-atome pour l'électrolyte. Deux électrolytes différents sont employés : le liquide ionique EMIM-TFSI, et un mélange constitué d'acétonitrile comme solvant et le liquide ionique EMIM-TFSI en concentration 2M. L'objectif est double, étudier les mécanismes de charges de ces deux systèmes mais également analyser l'influence du solvant sur l'organisation des ions à l'intérieur des pores.

Ces systèmes nécessitent de simuler un grand nombre d'atomes (< 45 000) et sur des durées longues (> 150ns). En conséquence, le modèle non-polarisable est utilisé afin de limiter les temps de simulations sur des durées raisonnables (< 1 an). Par la suite, il pourrait être envisagé de basculer sur le modèle polarisable.

6.1 Liquide ionique pur

Dans cette section, nous allons tout d'abord nous intéresser au système constitué du liquide ionique pur : EMIM-TFSI. Le système est représenté en (B) sur la Figure 2.11. Le détail des simulations est résumé sur les Figures 2.9 et 2.10. La Figure 6.1 représente l'électrode et ses ions adsorbés pour trois potentiels différents appliqués. Nous remarquons que le nombre de cations (bleu) ou d'anions (rouge) dépend du potentiel de l'électrode. A 0V (B), les deux types d'ions sont en proportion égale, tandis que pour un potentiel négatif (A) les anions sont prédominants et pour un potentiel positif (C) ce sont les cations. Dans la suite, nous allons décrire de manière plus quantitative le comportement de l'électrolyte dans les pores.

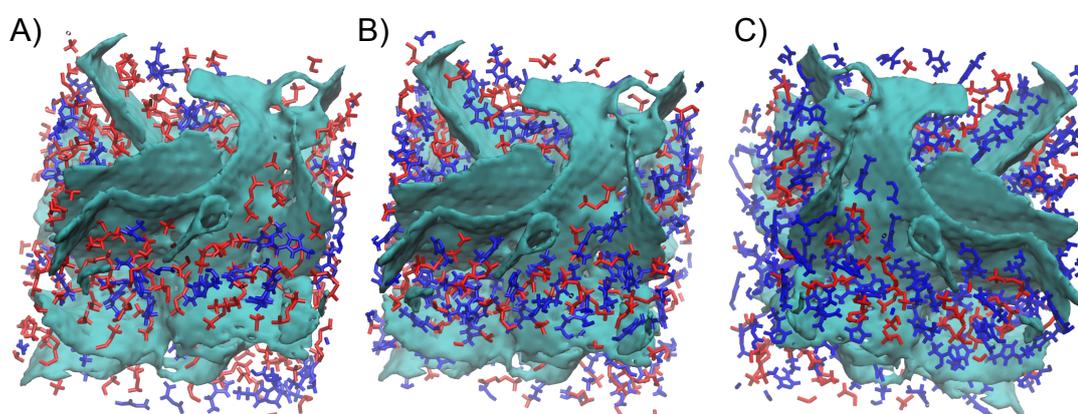


FIGURE 6.1 – Représentations d'une électrode (bleu clair), des cations (bleu foncé) et des anions (rouge) issues des simulations. A) $\Psi = -2\text{V}$, B) 0V et C) $+2\text{V}$.

6.1.1 Système à 0V

Lorsque $\Delta\Psi_{\pm} = 0\text{V}$, le système est déchargé. Cependant, des ions sont présents dans les pores, ici, il y a environ une centaine de paires d'ions. Pour déterminer la surface et le volume accessible dans les pores, nous avons utilisé le logiciel Zeo++ [92]. A partir d'une sonde dont nous définissons le rayon, cet outil réalise des simulations Monte-Carlo pour calculer le volume et la surface accessible. Nous avons utilisé une sonde de rayon 1.2\AA ce qui correspond à la taille d'une molécule d'eau. Les résultats sont : volume de 30.4nm^3 et surface de 139.4nm^2 soit $1915\text{m}^2/\text{g}$. Ces résultats sont proches de ceux obtenus expérimentalement ($1500 - 1700\text{m}^2/\text{g}$) [155], bien qu'ils utilisent des sondes différentes (argon, hydrogène, méthane).

Cependant, les molécules du liquide ionique étant plus volumineuses qu'une molécule d'eau, nous avons également réalisé des calculs de surface et de volume en utilisant une sonde de rayon 2\AA qui est un peu plus représentative du liquide ionique. Le volume accessible n'est alors plus que de 20.9nm^3 et la surface de 102nm^2 . De plus, nous avons également calculé le volume occupé par le liquide ionique, à partir de nos simulations de DM. Pour y parvenir, nous avons divisé notre système en cubes de $1.8 * 1.8 * 1.8\text{\AA}^3$ de coté. Si un atome d'électrolyte occupe un cube, alors il participe au volume de l'électrolyte. Si un cube n'est occupé ni par un atome d'électrolyte ni par un atome d'électrode alors il compte comme volume inaccessible. Enfin, connaissant le volume total, nous pouvons en déduire le volume de l'électrode qui correspond à la soustraction des volumes de l'électrolyte et volume inaccessible au volume total. Lorsque $\Delta\Psi_{\pm} = 0\text{V}$, l'électrolyte occupe un volume de 20.8nm^3 , ce qui est très proche des résultats précédents et confirme qu'un rayon de sonde de 2\AA est pertinent pour notre analyse. Par ailleurs, le volume total de l'électrode étant de 83.2nm^3 , le volume accessible correspond à seulement 25% du total. Enfin, le volume inaccessible est de 28.3nm^3 , soit près de 35% et l'électrode occupent un volume de 34nm^3 . Les ions sont volumineux et n'ont pas accès à certains pores. D'autres pores sont aussi fermés, sans accès de l'extérieur.

6.1.2 Mécanisme de charge

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes, des charges apparaissent à leur surface. Pour compenser cette charge, des phénomènes d'adsorption et de désorption d'ions dans les pores de l'électrode ont lieu. La Figure 6.2 représente l'évolution de la charge de l'électrolyte adsorbé dans les pores (courbe bleue, ordonnée à gauche) et l'évolution de la masse volumique de l'électrolyte adsorbé (courbe orange ordonnée à droite) en fonction de la charge de l'électrode. La charge de l'électrolyte dans les pores compense la charge sur l'électrode pour des simulations avec $\Delta\Psi_{\pm} = 0, 1, 2$ et 4V . Par ailleurs, comme le montre la courbe orange, les adsorptions et désorptions d'ions dans les pores entraînent une variation de masse de l'électrolyte lors de la charge de l'électrode. Cette variation de masse dépend du signe

de la charge de l'électrode, elle est plus importante lorsque l'électrode se charge positivement que négativement pour notre système.

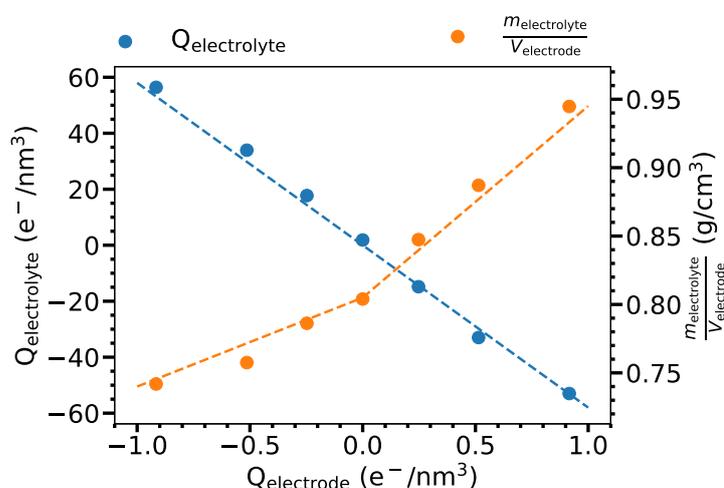


FIGURE 6.2 – Evolution de la charge (bleu) et de la masse volumique (orange) de l'électrolyte adsorbé par rapport à la charge de l'électrode, pour des simulations avec $\Delta\Psi_{\pm} = 0, 1, 2$ et 4 V .

Pour identifier le mécanisme de charge, nous avons calculé l'évolution du nombre d'ions dans les pores de l'électrode en fonction de la charge de celle-ci. Ces courbes sont représentées sur la Figure 6.3. Nous observons une relation linéaire entre la variation du nombre d'ions et la charge de l'électrode. Cependant, les pentes dépendent du type d'ions et du signe de la charge de l'électrode. Ainsi, lorsque l'électrode se charge positivement, il y a autant de désorption de cations que d'adsorption d'anions, 0.625 ions/e^- , ce qui compense l'augmentation de charge (pour rappel, les ions ont une charge de $\pm 0.8 \text{ e}^-$ dans notre modèle non-polarisable). Le mécanisme de charge est différent lorsque l'électrode se charge négativement, un plus grand nombre de cations s'adsorbent (0.75 cation/e^-) que d'anions qui se désorbent (0.5 cation/e^-). Cela signifie également que le nombre total d'ions dans l'électrode augmente lorsque celle-ci se charge négativement. Cette différence entre l'adsorption de cations et la désorption d'anions est probablement due à une affinité plus importante de l'anion pour l'électrode. En effet, comme nous l'avons vu dans la section 4.6, les forces de vdW entre l'anion et l'électrode sont plus attractives qu'entre le cation et l'électrode. En conséquence, il est difficile de désorber les anions pour compenser la charge, il est plus favorable d'adsorber des cations.

La différence de masse entre le cation et l'anion et les phénomènes d'adsorptions et de désorptions explique la variation de masse observée sur la Figure 6.2. En effet, l'anion étant beaucoup plus massique (280 g/mol) que le cation (111 g/mol), le remplacement d'un cation par un anion lorsque l'électrode se charge positivement entraîne une augmentation de masse de 169 g/mol/e^- soit $3.38 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3/\text{e}^-$. A l'interface positive, malgré un plus grand nombre d'ions adsorbés dans les pores lors de la charge de l'électrode, la masse diminue. En effet, la

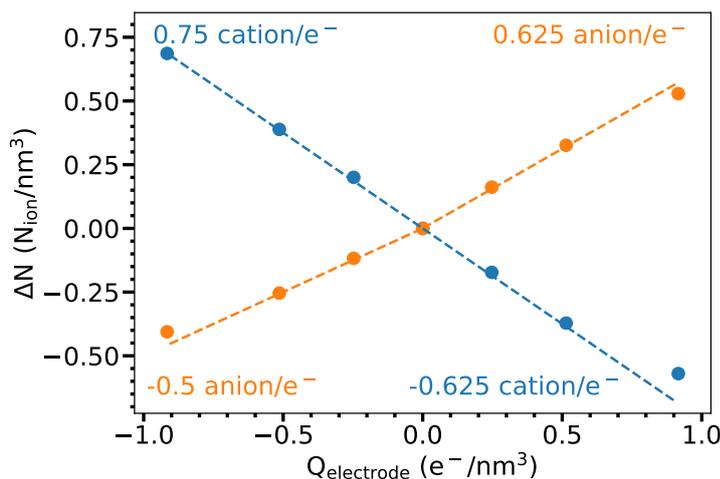


FIGURE 6.3 – Evolution du nombre de cations (bleu) et d’anions (orange) en fonction de la charge de l’électrode. Le système à 0V est pris comme référence.

masse des cations adsorbés ne compense pas la masse des anions désorbés. La diminution de masse est de -0.568 g/mol/e^- soit $-1.14 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3/\text{e}^-$.

Le mécanisme de charge observé ici est différent de celui obtenu expérimentalement par EQCM [61]. Dans cette étude, les auteurs proposent trois mécanismes. A l’interface avec l’électrode négative, la charge a lieu par adsorption de cations. A l’interface avec l’électrode positive, pour des charges faibles, un échange entre cations et anions est suggéré, enfin pour des charges plus élevées, les charges sur l’électrode sont compensées par l’adsorption d’anions. Les différences de mécanisme entre l’expérience et nos simulations peuvent provenir de plusieurs sources : une différence en termes de distributions de pores ou de structure entre l’électrode modélisée et celle utilisée expérimentalement ; l’expérience d’EQCM qui ne mesurerait que la variation d’une partie des ions adsorbés dans les micropores, ceux les plus proches des électrodes ; ou bien, cela peut provenir de l’utilisation d’un champ de force pour décrire les interactions entre les ions et l’électrode qui n’est pas développé *ad hoc* pour les systèmes électrochimiques comme nous l’avons vu dans le chapitre 4 ; enfin, la charge de l’électrode peut provoquer un gonflement de celle-ci (de l’ordre de 2% [156]), que nous n’avons pas modélisé ici. Nous pouvons également remarquer que leur étude est réalisée sur une plage de charge de l’électrode relativement faible (près de 10 fois inférieure à la nôtre). Enfin, malgré une différence dans les mécanismes de charge entre l’expérience et la simulation, dans les deux cas, les mécanismes sont différents si l’électrode se charge négativement ou positivement.

6.1.3 Nombre de coordination

Le nombre de coordination permet de connaître l’environnement des ions. En particulier, nous pouvons déterminer le type et le nombre de voisins pour chaque type d’ions. Nous avons

calculé l'évolution des nombres de coordination des ions au sein des pores en fonction de la charge de l'électrode. Ils sont obtenus à partir de l'équation 2.25 et en choisissant un rayon de coupure de 12 Å pour le couple cation - cation, 11 Å anion - anion et 9.2 Å cation - anion. Ces rayons de coupure correspondent au minimum des fonctions de distribution radiale entre les centres géométriques des cations et des anions pour une simulation bulk de EMIM-TFSI. Par ailleurs, si deux ions sont à une distance inférieure au rayon de coupure, mais qu'ils ne sont pas situés dans le même pore, comme sur la Figure 6.4, ils ne sont pas comptés comme voisins.

Pour connaître les ions dans cette situation, nous procédons en plusieurs étapes :

- Nous déterminons les ions adsorbés à la surface de l'électrode (voir section 3.3.1).
- Pour ces ions, nous identifions l'atome d'électrode le plus proche de la molécule.
- Nous calculons le vecteur normal à la surface de l'électrode en ce point de l'électrode.
- Nous déterminons les ions "cibles", c'est-à-dire dont le centre géométrique est inférieur à la distance de coupure.
- Pour ces ions "cibles", nous calculons l'angle formé entre le vecteur normal à la surface précédemment obtenue et le vecteur issu de l'atome de l'électrode sur laquelle la molécule de référence est adsorbée et le centre géométrique de l'ion "cible".
- Si l'angle formé est compris entre $\frac{2\pi}{3}$ et $\frac{4\pi}{3}$ alors nous sommes dans la situation représentée sur la Figure 6.4 et les deux ions ne sont pas comptés comme voisin. Sinon, ils sont situés dans le même pore et sont comptés comme voisin.

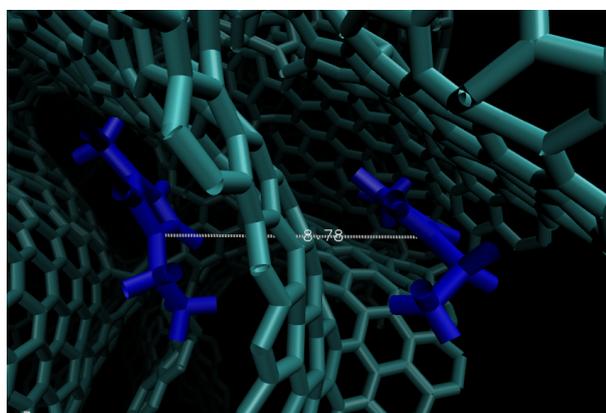


FIGURE 6.4 – Représentation de deux cations (en bleu) distants de moins de 12 Å mais séparés par un plan de carbone de l'électrode. Ils ne sont pas comptés comme voisins dans le calcul du nombre de coordination.

L'évolution des nombres de coordination en fonction de la charge de l'électrode est représentée sur la Figure 6.5. La courbe cation - cation, correspond au nombre de cations voisins moyen pour un cation, tandis que la courbe cation - anion représente le nombre d'anions voisins moyen pour un cation. Dans l'ensemble, les nombres de coordination des ions dans les pores de l'électrode sont beaucoup plus faibles que pour un système bulk. En effet, dans le bulk

le nombre cation - cation est de 20.0, anion - anion de 15.6 et cation - anion de 8.6. En comparaison à 0V, ces nombres sont de 7.9 pour cation - cation, 6.9 pour anion - anion, et de 4.5 pour les cation - anion et anion - cation (une étude précédente avec des électrodes identiques, mais un modèle gros-grains de l'électrolyte BMIM-PF₆ rapporte une valeur moyenne de 4 [12]). La diminution du nombre de voisins pour les ions adsorbés est assez logique, car seule une partie du volume de la sphère environnante de l'ion est accessible aux autres ions.

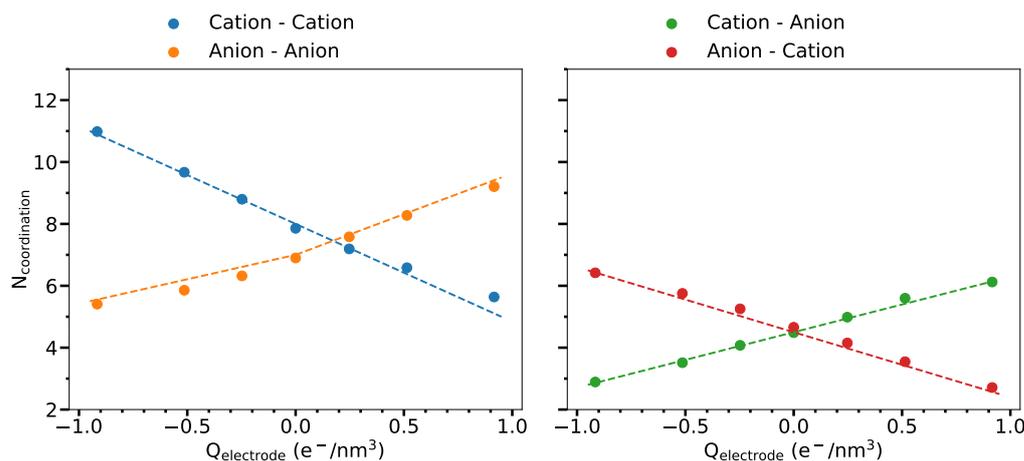


FIGURE 6.5 – Evolution du nombre de coordination des anions et des cations au sein de l'électrode en fonction de la charge de l'électrode. Panneau de gauche : cation - cation (bleu) et anion - anion (orange). Panneau de droite : cation - anion (vert) et anion - cation (rouge).

Les évolutions des nombres de coordination confirment le mécanisme de charge décrit dans la section précédente. Ainsi, lorsque l'électrode se charge négativement :

- le nombre d'anions voisins aux cations diminue, tandis que le nombre de cations voisins augmente. Les cations remplacent donc des anions dans les pores, et
- le nombre d'anions voisins à d'autres anions diminue, car ceux-ci sont moins présents dans les pores. Ils sont remplacés par des cations.

Lorsque l'électrode se charge positivement, un phénomène similaire est observé :

- le nombre de cations voisins d'autres cations diminue, car là aussi, ils sont moins présents dans les pores. Ils sont remplacés par des anions.
- Le nombre de cations voisins des anions diminue. Ils sont remplacés par un plus grand nombre d'anions voisins.

La Figure 6.6 représente la distribution de probabilité des nombres de coordination entre ions. Nous observons un décalage des distributions vers des nombres de coordination plus ou moins grands en fonction de la charge de l'électrode. L'effet est assez homogène, c'est-à-dire que c'est l'ensemble de la distribution qui est décalé vers des coordinations plus ou moins grandes.

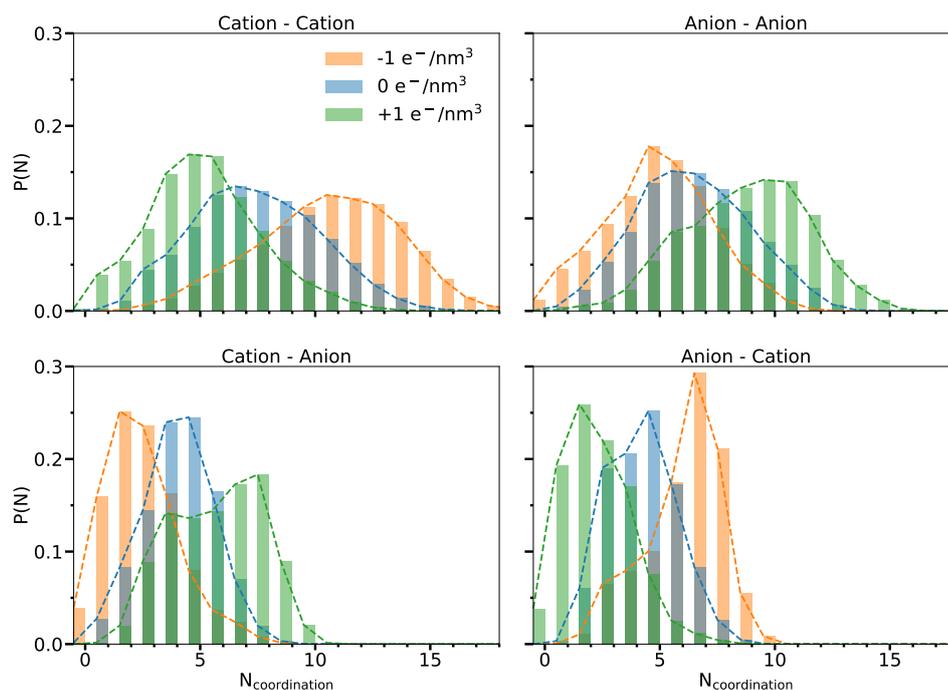


FIGURE 6.6 – Distributions de probabilité des nombres de coordination $P(N)$, pour différentes charges sur l'électrode.

6.2 Mélange acétonitrile / EMIM-TFSI

Nous avons ensuite étudié un système dont l'électrolyte est un mélange 2M de liquide ionique EMIM-TFSI dissous dans l'acétonitrile. Le système est représenté en (C) sur la Figure 2.11. Les détails des simulations sont résumés dans les tableaux 2.9 et 2.10. Le mélange acétonitrile et EMIM-TFSI est souvent utilisé dans les systèmes commerciaux [38], il est donc intéressant de comparer les propriétés de ce système avec celui constitué du liquide ionique pur. Nous avons réalisé des simulations sur une différence de potentiel allant jusqu'à 4V. Cet intervalle est supérieur à la fenêtre électrochimique du mélange, qui se situe autour de 2.8V. Cependant, simuler jusqu'à 4V permet de comparer les caractéristiques de ce système avec celui contenant uniquement le liquide ionique pur.

La Figure 6.7 représente une électrode et l'électrolyte adsorbé pour trois potentiels différents appliqués. Quel que soit le potentiel de l'électrode des cations, des anions et des molécules d'acétonitrile sont présents, mais leurs nombres varient d'un potentiel à l'autre.

6.2.1 Mécanisme de charge

La Figure 6.8 représente l'évolution de la masse de l'électrolyte en fonction de la charge de l'électrode. Tout d'abord, si nous comparons nos deux systèmes, avec et sans solvant, lorsque la

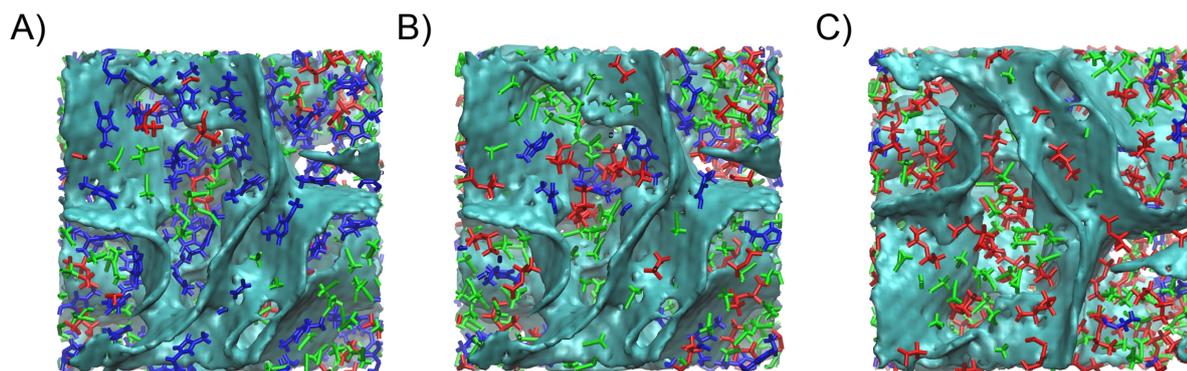


FIGURE 6.7 – Représentation d’une électrode (bleu clair), des cations (bleu foncé), des anions (rouge) et de l’acétonitrile (vert). A) $\Psi = -2\text{ V}$, B) 0 V et C) $+2\text{ V}$.

différence de potentiel appliqué sur l’électrode est similaire, la masse volumique d’électrolyte adsorbé est plus faible en présence du solvant. Elle passe de 0.8 g/cm^3 pour le liquide ionique pur à 0.63 g/cm^3 pour le mélange. En effet, des molécules d’acétonitrile remplacent des ions, une cinquantaine de paires d’ions sont échangés par environ 250 molécules d’acétonitrile. Or, l’acétonitrile est beaucoup plus léger, 41 g/mol contre 391 g/mol pour une paire d’ions. Ainsi, la masse est réduite pour le mélange.

Si nous étudions la variation de la masse avec la charge de l’électrode, nous remarquons une augmentation lorsque l’électrode se charge positivement. Celle-ci n’est pas linéaire, mais s’accroît au fur et à mesure que l’électrode se charge. Par ailleurs, lorsque la charge est négative, la masse de l’électrolyte diminue. La diminution est moins forte quand l’électrode a de fortes charges négatives. Entre -40 C/cm^3 et -70 C/cm^3 , la masse de l’électrolyte est même stable, voire augmente légèrement. Nous verrons dans la suite que ces variations de masse sont dues au mécanisme de charge.

La Figure 6.9 montre l’évolution du nombre d’ions et de molécules d’acétonitrile présents dans les pores en fonction de la charge de l’électrode. Sur le panneau de gauche, nous pouvons voir que le nombre total d’ions (cations et anions) augmente lorsque l’électrode se charge, quel que soit le signe de sa charge. A l’inverse, le nombre d’acétonitrile diminue. Cela signifie que pour compenser l’apparition de charge sur l’électrode, des ions sont adsorbés et remplacent des molécules d’acétonitrile.

Si nous distinguons l’adsorption des cations et des anions (panneau de droite), nous remarquons que, comme pour le système avec le liquide ionique pur, deux mécanismes différents ont lieu en fonction du signe de la charge de l’électrode. Lorsque l’électrode se charge négativement un plus grand nombre de cations s’adsorbent (0.875 cation/e^-) que d’anions qui se désorbent (-0.375 anion/e^-). Tandis que lorsque l’électrode se charge positivement, le nombre d’adsorption

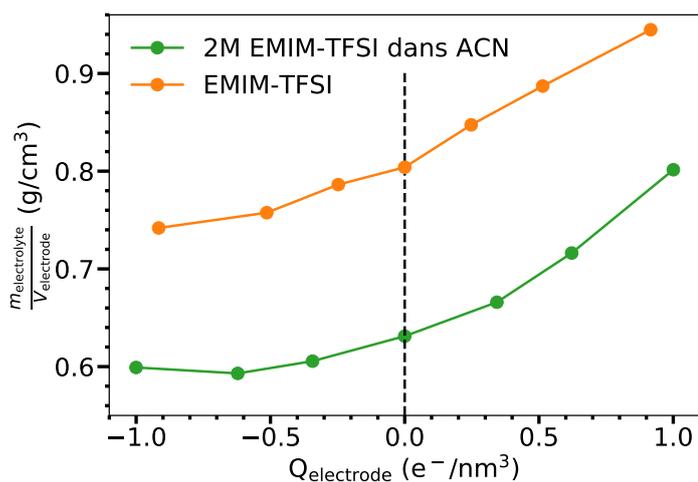


FIGURE 6.8 – Evolution de la masse de l'électrolyte par rapport à la charge de l'électrode, pour le système avec le liquide ionique pur (orange) et le mélange (vert) pour des simulations avec $\Delta\Psi_{\pm} = 0, 1, 2$ et 4 V .

d'anions ($+0.675 \text{ anion/e}^-$) est proche du nombre de désorption de cations ($-0.575 \text{ cation/e}^-$). Les valeurs d'adsorption ou de désorptions obtenues correspondent peuvent être approximées linéairement. En réalité, ces variations ne sont pas linéaires (comme le montre la variation de masse, sur la Figure 6.8 qui n'est pas linéaire). Toutefois, les régressions linéaires permettent d'avoir une première tendance.

Le mécanisme de charge est assez similaire à celui du système précédent avec le liquide ionique pur. Cependant, lorsque l'électrode se charge négativement, nous observons une plus grande différence d'adsorption de cations par rapport à la désorption d'anions en présence de solvant. Il est possible, que la désorption de l'acétonitrile libère de la place dans les pores permettant à un plus grand nombre de cations de s'adsorber, et limitant le nombre d'anions à se désorber. En effet, comme discuté dans la section 6.1.2, du faite de l'affinité des anions sur l'électrode, il est plus favorable d'adsorber les cations que de désorber les anions. De façon similaire, lorsque l'électrode se charge positivement, la désorption de molécules d'acétonitrile permet l'adsorption d'un plus grand nombre d'anions comparé au système sans solvant.

Par ailleurs, nous pouvons également calculer le nombre de molécules de solvant qui s'adsorbent avec les cations ou les anions. Pour cela, nous supposons que les cations et les anions lorsqu'ils s'adsorbent sont toujours entourés du même nombre de molécules d'acétonitrile indépendamment de la charge de l'électrode. Les anions s'adsorbent avec une molécule d'acétonitrile, tandis que les cations s'adsorbent sans solvant.

Enfin, les mécanismes de charge obtenus grâce à nos simulations sont différents des résultats expérimentaux par EQCM [61]. Expérimentalement, une augmentation de masse de l'électrolyte adsorbé lorsque l'électrode se charge est observée. A l'interface avec l'électrode négative,

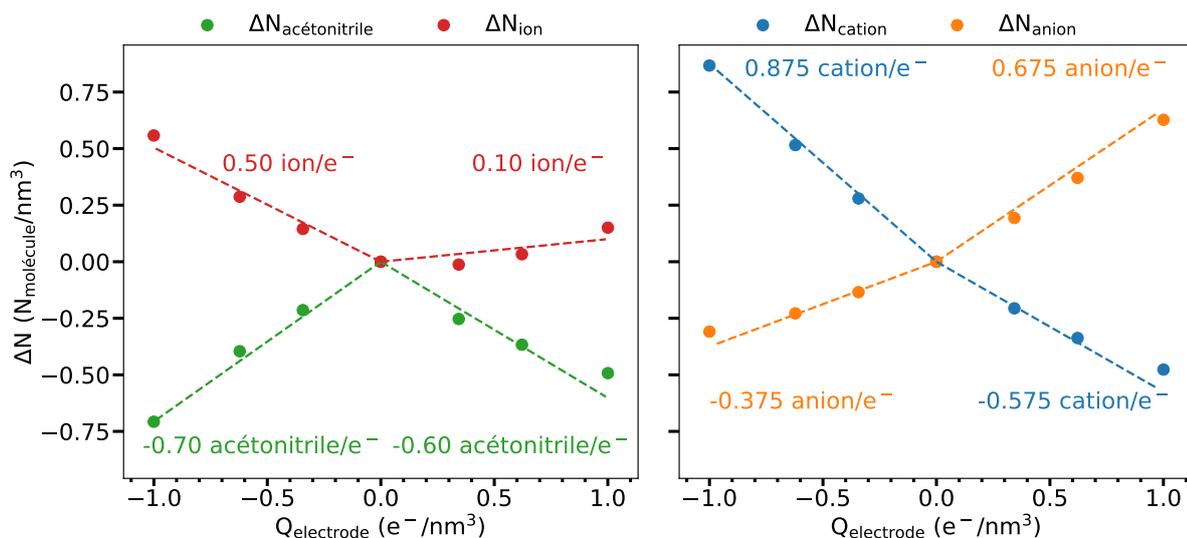


FIGURE 6.9 – Panneau de gauche : évolution du nombre de molécules d’acétonitrile (vert) et d’ions (rouge) dans les pores, en fonction de la charge de l’électrode. Panneau de droite : évolution du nombre de cations (bleu) et d’anions (orange) dans les pores. Le système à 0 V est pris comme référence.

le mécanisme obtenu correspond à l’adsorption d’un cation et 3.7 molécules d’acétonitrile tandis qu’à l’interface avec l’électrode positive, en échange entre cations et anions est observé, ce qui est similaire à nos résultats. Toutefois, les propositions qui expliquent les écarts de résultats sont détaillées dans la section 6.1.2.

6.2.2 Nombre de coordination

A nouveau, nous avons calculé les nombres de coordination des cations, anions et des molécules d’acétonitrile au sein des pores de l’électrode en fonction de la charge de l’électrode (voir Figure 6.10). Les rayons de coupure choisis sont de 13.0 Å pour cation - cation, 12.7 Å pour anion - anion, 8.75 Å pour cation - anion et anion - cation, 8.25 Å pour cation - acétonitrile, 7.45 Å pour anion - acétonitrile et 6.85 Å pour acétonitrile - acétonitrile. Ces valeurs ont été obtenues en prenant le premier minimum de la fonction de distribution radiale d’une simulation bulk.

Les valeurs bulks des nombres de coordination sont de, respectivement, 10.4, 3.90 et 12.0 pour cation - cation, cation - anion et cation - acétonitrile. Pour l’anion, les nombres sont, respectivement, de 3.90, 9.50, 8.90 pour anion - cation, anion - anion et anion - acétonitrile. Enfin le nombre de coordination acétonitrile - acétonitrile est de 7.70.

A 0V, les cations dans les pores ont en moyenne 4.8 cations, 2.5 anions et 6.9 acétonitriles comme voisins. Par rapport au bulk, le cation perd 5.1 molécules de solvant comme voisins.

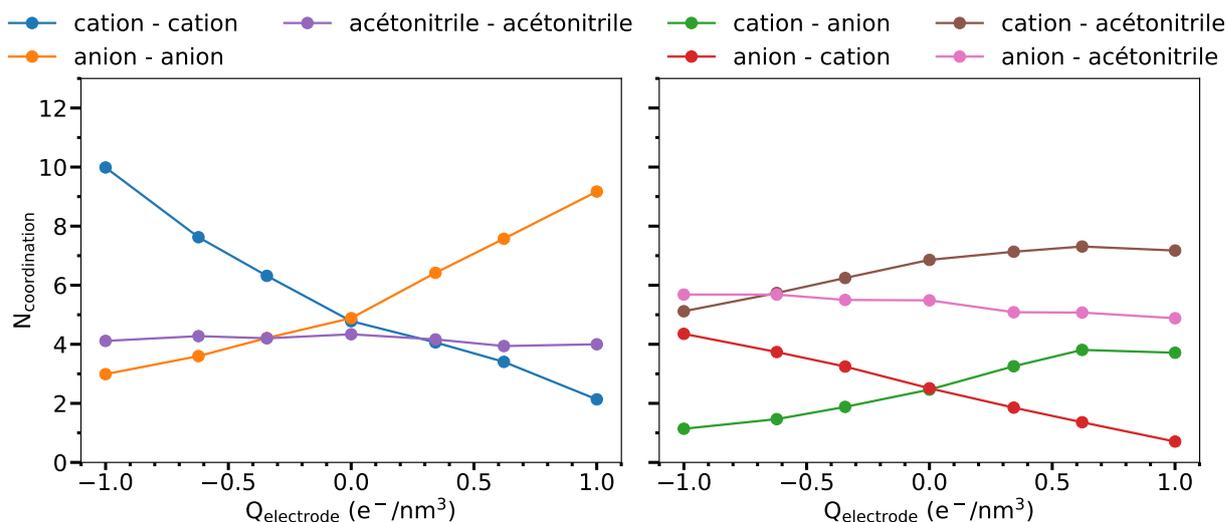


FIGURE 6.10 – Evolution du nombre de coordination en fonction de la charge sur l'électrode. Panneau de gauche : entre cations (bleu), entre anions (orange) et entre molécules d'acétonitrile (violet). Panneau de droite : entre cations et anions (vert), entre anions et cations (rouge), entre cations et molécules d'acétonitrile (marron) et entre anions et molécules d'acétonitrile (rose). Le calcul est réalisé à partir des centres géométriques.

Les anions ont, eux, 4.8 anions, 2.5 cations et 5.5 acétonitriles comme voisins. Ils perdent 3.4 molécules de solvant comme voisins par rapport au bulk. Le nombre de molécules de solvant autour du cation ou de l'anion obtenu ici est en accord avec une étude similaire basée sur un modèle gros-grains du liquide ionique BMIM-PF₆ [148]. Enfin, par rapport au liquide ionique pur, plusieurs cations et anions voisins sont remplacés par des molécules d'acétonitrile.

L'évolution des nombres de coordination cation - cation, cation - anion, anion - anion et anion - cation en fonction de la charge montre des tendances similaires au système avec le liquide ionique pur. Toutefois, les nombres de coordination sont plus faibles en présence d'un solvant, ce qui est attendu puisque des molécules de solvant remplacent des ions. Enfin, l'évolution des nombres de coordination avec la charge est plus marquée en présence d'un solvant.

Les évolutions des nombres de coordination confirment le mécanisme de charge décrit dans la section précédente, ainsi lorsque l'électrode se charge négativement :

- Le nombre d'anions et dans une moindre mesure, d'acétonitrile voisins aux cations diminue, tandis que le nombre de cations voisins augmente. Les cations remplacent donc des anions et quelques molécules d'acétonitrile dans les pores.
- Le nombre d'anions voisins à d'autres anions diminue, car ceux-ci sont moins présents dans les pores. Ils sont remplacés par des cations.

Lorsque l'électrode se charge positivement, un phénomène similaire est observé :

- Le nombre de cations voisins d'autres cations diminue, car là aussi, ils sont moins présents dans les pores. Ils sont remplacés par des anions.
- Le nombre de cations voisins des anions diminue. Ils sont remplacés par un plus grand nombre d'anions voisins.

La Figure 6.11 représente les distributions de probabilité des nombres de coordination entre ions. Ici aussi, l'apparition de charge sur l'électrode a un effet assez homogène sur la coordination des ions, avec un décalage de l'ensemble de la distribution de probabilité vers des valeurs plus ou moins grandes de nombre de coordination. En revanche, à l'exception des cations pour des charges sur les électrodes négatives, le nombre de molécules de solvant voisins aux cations, anions et autres molécules d'acétonitrile évolue peu (voir Figure 6.12). L'effet de désolvatation n'est que faiblement influencé par l'apparition de charges sur les électrodes, cependant par rapport au bulk, les ions restent très désolvatés.

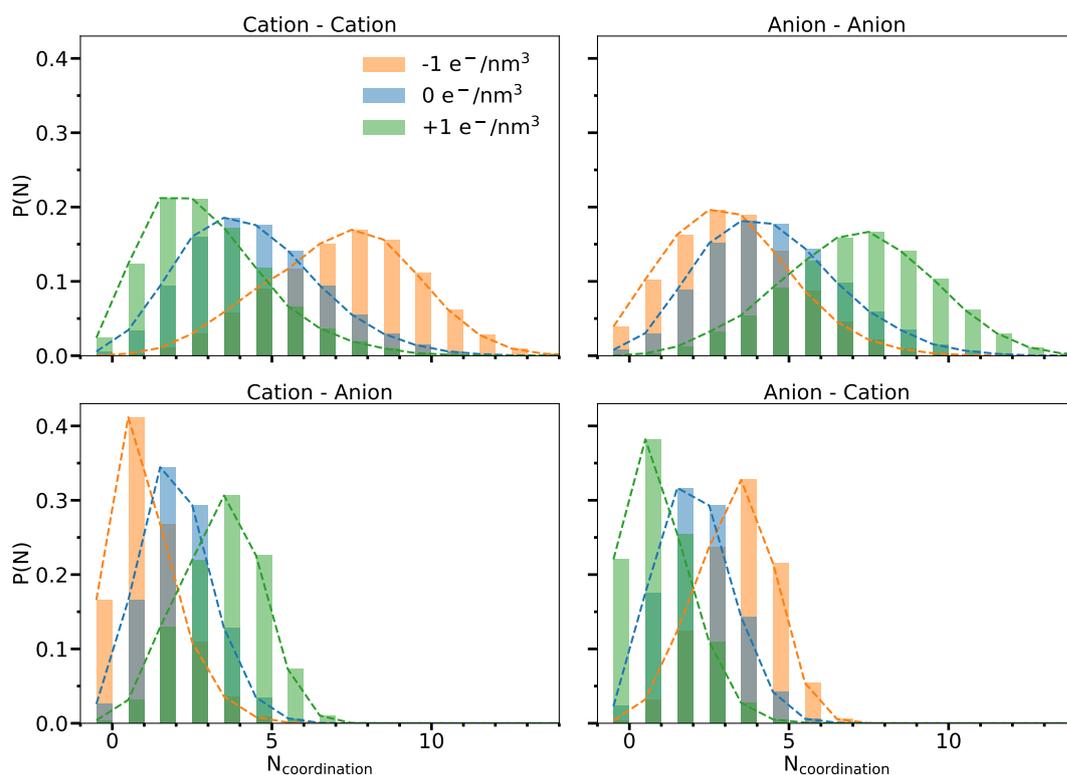


FIGURE 6.11 – Distributions de probabilité des nombres de coordination $P(N)$, pour différentes charges sur l'électrode, pour les nombres de coordination cation - cation (panneau supérieur à gauche), cation - anion (panneau inférieur à gauche), anion - anion (panneau supérieur à droite) et anion - cation (panneau inférieur à droite).

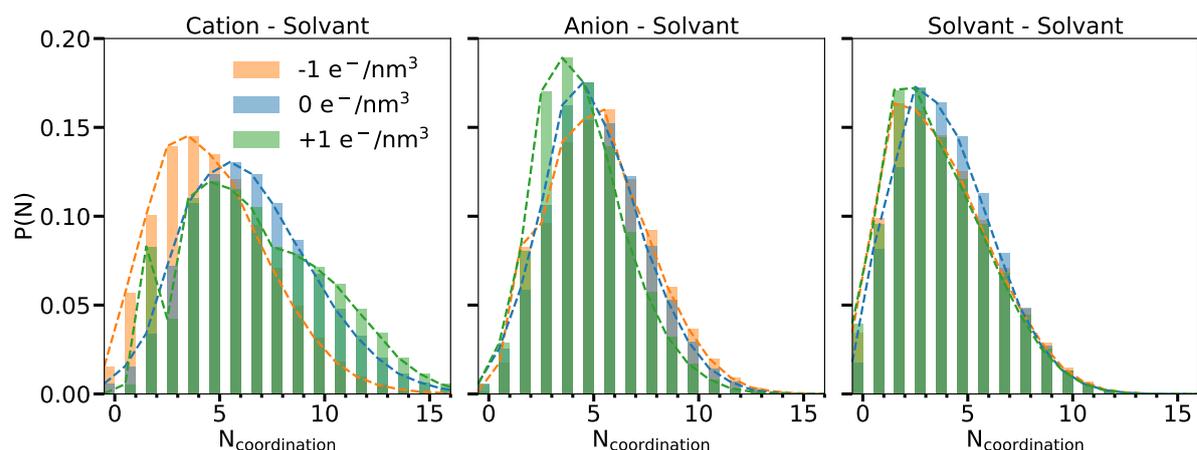


FIGURE 6.12 – Distributions de probabilité des nombres de coordination $P(N)$, pour différentes charges sur l'électrode, pour les nombres de coordination cation - solvant (panneau de gauche), anion - solvant (panneau du milieu) et solvant - solvant (panneau de droite).

6.3 Temps de charge et capacité

Dans cette section, nous allons nous intéresser aux temps de charge et à la capacité des deux systèmes précédemment étudiés.

6.3.1 Dynamique de charge

Dans la section 4.5.2, nous avons vu que le temps de charge d'un système composé d'électrodes de graphite est principalement déterminé par la résistance bulk de l'électrolyte, et donc à sa conductivité. Pour des électrodes nanoporeuses, l'épaisseur de l'électrode joue également un rôle significatif [153]. Plus celle-ci est épaisse, plus les temps de charge sont longs, car le temps nécessaire aux ions pour diffuser dans la totalité de l'électrode s'allonge.

La Figure 6.13 représente les courbes de charges pour l'électrode positive en fonction du temps. Nous observons que le temps de charge est beaucoup plus long pour des électrodes de carbones nanoporeux que de graphite, de l'ordre de la centaine de nanosecondes, contre une dizaine de nanosecondes (voir Figure 3.1).

Il est difficile de déterminer les temps de charge. En effet, malgré des durées de simulations longues (> 100 ns) la charge à l'équilibre n'est pas nécessairement atteinte pour tous les systèmes. Toutefois, la viscosité d'EMIM-TFSI dans l'acétonitrile étant plus faible que pour le liquide ionique pur, le temps de charge devrait être réduit pour le mélange.

Pour connaître les temps caractéristiques d'évolution de la charge sur les électrodes, nous avons calculé les fonctions d'autocorrelation de la charge selon l'équation 2.26. Les temps

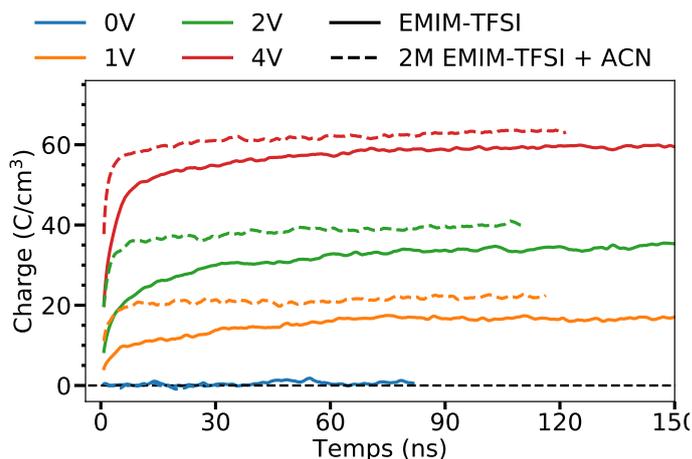


FIGURE 6.13 – Evolution de la charge totale pour l'électrode positive en fonction du temps pour $\Delta\Psi_{\pm} = 0, 1, 2$ et 4 V, pour le liquide ionique pur (traits pleins) et le mélange EMIM-TFSI dans l'acétonitrile (traits en pointillé). Les courbes représentent une moyenne glissante sur 1 ns.

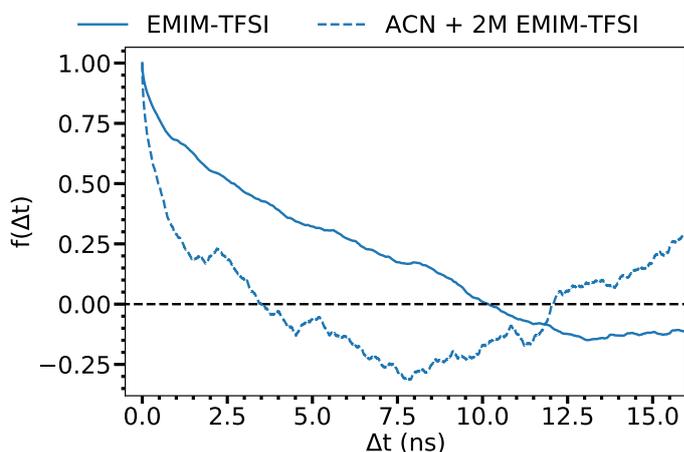


FIGURE 6.14 – Fonctions d'autocorrelation de la charge, calculées selon l'équation 2.26 pour le liquide ionique pur (trait plein) et pour le mélange acétonitrile et EMIM-TFSI (trait en pointillé) lorsque $\Delta\Psi_{\pm} = 0$ V. Les durées de simulations sont respectivement de 82 ns et 32 ns, pour EMIM-TFSI et acétonitrile + EMIM-TFSI.

caractéristiques correspondent à l'intervalle de temps nécessaire à la fonction pour atteindre 0. La Figure 6.14 représente l'autocorrelation de la charge pour les simulations à 0 V. Les courbes sont fortement bruitées. Cela signifie que la durée des simulations n'est pas suffisamment longue pour avoir assez de statistique et obtenir des fonctions d'autocorrelation qui ont convergées. Toutefois, nous observons que la courbe pour le système avec le liquide ionique pur décroît moins vite que pour le mélange acétonitrile et EMIM-TFSI. Nous pouvons également estimer que le temps caractéristique est d'environ 5 ns pour le mélange et autour de 10 ns pour liquide ionique pur. Il y a donc un facteur 2 entre les systèmes. En conséquence, nous pouvons nous attendre à une différence de temps de charge équivalente.

6.3.2 Capacité

Si nous observons à nouveau la Figure 6.13, nous notons que les charges à l'équilibre pour l'électrolyte constitué du mélange acétonitrile + 2M EMIM-TFSI sont plus importantes que pour le liquide ionique pur. Cela se traduit par des valeurs de capacité plus grande pour le premier système (voir tableau 6.1). La différence de capacité est particulièrement importante pour $\Delta\Psi_{\pm}$ faible. A 4V, les capacités sont presque identiques.

| | EMIM-TFSI | ACN + EMIM-TFSI |
|----|-----------|-----------------|
| 1V | 95 | 123 (+30%) |
| 2V | 99 | 115 (+16%) |
| 4V | 87 | 90 (+3%) |

TABLEAU 6.1 – Valeurs de capacité intégrale massique pour une électrode en F/g, calculés à partir de l'équation 2.22. Pour le système avec l'acétonitrile les valeurs entre parenthèses correspondent à l'augmentation de capacité par rapport au système avec le liquide ionique pur, en %.

Ces résultats montrent qu'il est plus facile de séparer les charges en présence d'un solvant. En effet, il y a de fortes interactions électrostatiques entre ions dans le liquide ionique, qui sont partiellement écrantées en présence d'un solvant. Néanmoins, dans le cas du mélange acétonitrile et EMIM-TFSI, lorsque l'électrode se charge, l'électrolyte adsorbé dans les pores devient très chargé en ions. En conséquence, la structure de l'électrolyte au sein des pores tend à ressembler à celle du liquide ionique pur, ce qui pourrait expliquer que les différences de capacité se réduisent pour $\Delta\Psi_{\pm}$ élevée.

Par ailleurs, les valeurs de capacité sont proches de celles obtenues expérimentalement qui se situent entre 110-130F/g pour les deux électrolytes étudiés ici [42, 43]. Une précédente étude basée sur un modèle gros grains avait trouvé des valeurs plus élevées (160-174F/g) [12]. Toutefois, en utilisant un modèle gros-grains d'un liquide ionique différent et des électrodes avec des pores plus petites, ainsi qu'en réalisant les simulations à plus haute température (340K), Burt *et al.* ont obtenu des capacités similaires au notre (115-140F/g) [157]. Néanmoins en utilisant un modèle tout-atome, nos valeurs de capacité sont plus proche de l'expérience.

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le mécanisme de charge de deux systèmes. Le premier est constitué d'un liquide ionique pur (EMIM-TFSI). Le deuxième est un mélange du même liquide ionique en concentration 2M dans l'acétonitrile. Les électrodes sont les mêmes dans les deux cas : des électrodes de carbones nanoporeuses avec une taille de pore moyenne de 9Å.

Pour chacun de ces systèmes, nous avons étudié le mécanisme de charge qui est différent en fonction de l'électrode et du signe de la charge de l'électrode.

Les mécanismes de charge observés consistent en un échange de co-ions par des contre-ions, néanmoins, à l'interface avec l'électrode négative, un plus grand nombre de cations s'adsorbent que d'anions qui se désorbent. Ceci est dû à la plus grande affinité des anions avec l'électrode. A l'interface avec l'électrode positive, il y a, globalement, autant d'adsorption d'anions que de désorption de cations. De plus, dans le cas du système avec le solvant, les molécules d'acétonitrile se désorbent pour faire place à des ions lorsque des charges apparaissent sur l'électrode.

Enfin, nous avons vu que les temps de charges de ces systèmes sont beaucoup plus longs qu'avec des électrodes de graphite. Malgré des temps de simulations déjà longs (> 100 ns), ce n'est pas suffisant pour calculer avec précision des temps de charge. En revanche, les valeurs de capacité obtenues sont proches de celles expérimentales, ce qui permet de valider notre modèle, et en particulier de confirmer l'importance d'utiliser un modèle tout atome pour déterminer les propriétés électrochimiques de ces systèmes.

Conclusion et perspectives

Dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie, et en particulier des supercondensateurs (SCs), l'augmentation de la densité d'énergie est l'un des principaux défis. De plus, cette augmentation ne doit pas se faire au détriment de la densité de puissance ou de la durée de vie des dispositifs. Parmi les solutions envisagées, deux sont étudiés ici : (i) l'utilisation d'un électrolyte qui offre une large fenêtre électrochimique, tel que les liquides ioniques ; (ii) la recherche de la meilleure combinaison électrolyte/électrode afin de maximiser la capacité du système, ce qui nécessite de caractériser l'organisation des ions à l'interface avec des surfaces chargées.

Par ailleurs, le phénomène à l'origine du stockage d'énergie, l'adsorption d'ions sur les électrodes, est difficilement observable expérimentalement, car l'échelle de taille est de l'ordre de la molécule et l'échelle de temps de l'ordre de la nanoseconde. En conséquence, la dynamique moléculaire est une méthode de choix afin d'apporter des informations complémentaires aux techniques expérimentales. Cependant, afin de limiter les temps de calcul des simulations sur des durées raisonnables, plusieurs simplifications sont introduites. Ces simplifications se font au détriment de la comparaison avec les résultats expérimentaux, certaines propriétés ne sont pas reproduites quantitativement. Par exemple, les valeurs de capacité obtenues par dynamique moléculaire sont généralement sur-estimées pour les systèmes avec des carbones nanoporeux ou sous-estimées pour des électrodes de graphite.

Grâce à l'augmentation des ressources en calcul et au développement de modèles de SC plus fidèles, dans cette thèse, nous avons étudié des systèmes plus réalistes. Dans un premier temps, nous avons employé un modèle d'électrolyte tout-atome pour le liquide ionique pur EMIM-TFSI. Dans un second temps, nous avons employé un modèle qui inclut les effets de polarisation de l'électrolyte, après avoir validé son implémentation dans MetalWalls.

Le modèle tout-atome nous a permis de mieux caractériser l'organisation des ions à l'interface avec une électrode de géométrie simple : des feuillets de graphite. En particulier, nous avons déterminé la couche d'ions adsorbés à la surface de l'électrode et nous avons pu calculer l'écrantage de la charge de l'électrode par cette couche. Nous n'avons pas observé le phénomène de surécrantage de la couche adsorbées, phénomène théorisé dans les modèles de champs

moyens pour les liquides ioniques. C'est un résultat inédit. Nous avons montré que la structure en couche correspond à une alternance d'orientation préférentielle des ions due à la modification de l'organisation des ions à la surface par rapport au bulk, et non au phénomène de surécranage. Nous avons étudié l'influence des interactions de van der Waals à courte portée entre les ions et l'électrode sur la structure en couche, puis l'impact de l'ajout des effets de polarisation de l'électrolyte.

Nous avons également examiné en détail le mécanisme de charge de l'électrode. Nous avons observé deux phénomènes : le remplacement de co-ions par des contre-ions dans la couche d'ions adsorbés, mais également la modification de l'orientation de ceux-ci par rapport à l'électrode. Nous avons vu qu'en augmentant l'affinité des ions avec l'électrode, moins d'échanges entre co-ions et contre-ions ont lieu et que ceux-ci s'orientent parallèlement à l'électrode de façon plus marquée, alors que l'ajout de la polarisation favorise l'orientation parallèle à l'électrode des cations uniquement.

Les propriétés énergétiques sont également influencées par les modifications des interactions. Nous avons observé une dépendance de la capacité avec les forces de van der Waals. En effet, les charges sur les électrodes à l'équilibre sont réduites lorsque les ions sont plus fortement adsorbés à l'interface. L'ajout des effets de polarisation réduit la durée de charge, en lien avec l'augmentation de la conductivité de l'électrolyte dans le bulk.

Enfin, nous avons analysé des systèmes avec des électrodes plus réalistes et complexes : des carbones nanoporeux. Nous avons dévoilé le mécanisme de charge de l'électrolyte qui dépend du signe de la charge de l'électrode. A l'interface positive, un mécanisme d'échange des cations par des anions a lieu. A l'interface négative, un plus grand nombre de cations s'adsorbent par rapport au nombre d'anions qui se désorbent. Cette dissymétrie est liée à la plus grande affinité des anions avec l'électrode. Finalement, nous avons vu qu'en présence d'un solvant, l'acétonitrile, la différence entre nombre de cations qui s'adsorbent et nombre d'anions qui se désorbent à l'interface négative est exacerbée.

L'emploi de modèles tout-atome s'est largement généralisé pour l'étude des SCs. Ils permettent de reproduire quantitativement les capacités obtenues expérimentalement pour des électrodes de carbones nanoporeux. Néanmoins, les mécanismes de charges observés dans nos simulations ne sont pas similaires aux expériences "electrochemical quartz crystal microbalance". Il est nécessaire de modéliser des systèmes plus proches de ceux expérimentaux afin de comparer pouvoir les mécanismes de charge. De plus, l'utilisation d'un modèle qui combine les effets de polarisation de l'électrolyte avec l'utilisation d'électrodes à potentiel constant peut être appliquée aux systèmes constitués des électrodes nanoporeuses. Ce couplage va permettre de reproduire plus fidèlement les propriétés dynamiques de ces systèmes, comme par exemple

en augmentant les densités de puissance.

Lors de ce travail, un unique liquide ionique et seulement deux types d'électrodes ont été étudiés. L'immense variété de liquides ioniques et de structures d'électrodes rend une caractérisation expérimentale exhaustive difficile. Avec l'apparition de méthode de criblage à haut débit, l'étude par dynamique moléculaire va permettre d'accélérer la sélection des combinaisons électrolyte/électrode les plus performantes, dont les caractéristiques pourront être ensuite validées expérimentalement. Enfin, l'utilisation de champs de forces incluant la modélisation des réactions chimiques, combinés aux méthodes dites de "Machine Learning" donne l'opportunité d'étudier de nouveaux types de SC, tels que les SCs pseudo-capacitif.

Annexe A

Publication issue de ce travail

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

Autres publications

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

A. Coretti, L. Scalfi, C. Bacon, B. Rotenberg, R. Vuilleumier, G. Ciccotti, M. Salanne, and S. Bonella. Mass-zero constrained molecular dynamics for electrode charges in simulations of electrochemical systems. *J. Chem. Phys.*, 152(19) :194701, 2020.

A. Sasikumar, A. Belhboub, C. Bacon, A. C. Forse, J. M. Griffin, C. P. Grey, P. Simon, and C. Merlet. Mesoscopic simulations of the in situ NMR spectra of porous carbon based supercapacitors : electronic structure and adsorbent reorganisation effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23(30) :15925–15934, 2021.

Bibliographie

- [1] P. R. Shukla, J. Skea, E. Calvo Buendia, V. Masson-Delmotte, H.-O. Pörtner, D. C. Roberts, P. Zhai, R. Slade, S. Connors, R. van Diemen, M. Ferrat, E. Haughey, S. Luz, S. Neogi, M. Pathak, J. Petzold, J. Portugal Pereira, P. Vyas, E. Huntley, K. Kissick, M. Belkacemi, and J. Malley. Ipcc, 2019 : Summary for policymakers. in : *Climate Change and Land : an IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems*. <https://www.ipcc.ch/srccl/chapter/summary-for-policymakers/>.
- [2] International Energy Agency. Key world energy statistics, 2017. <https://www.connaissancedesenergies.org/sites/default/files/pdf-actualites/keyworld2017.pdf>.
- [3] T. Bruckner, I. A. Bashmakov, Y. Mulugetta, H. Chum, A. de la Vega Navarro, J. Edmonds, A. Faaij, B. Fungtammasan, A. Garg, E. Hertwich, D. Honnery, D. Infield, M. Kainuma, S. Khennas, S. Kim, H. B. Nimir, K. Riahi, N. Strachan, R. Wisner, and X. Zhang. Climate change 2014 : Mitigation of climate change. https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/ipcc_wg3_ar5_chapter7.pdf.
- [4] British Petroleum. Statistical review of world energy 2020. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-oil.pdf>.
- [5] M. Jakob and J. Hilaire. Unburnable fossil-fuel reserves. *Nature*, 517(7533) :150–151, 2015.
- [6] Ministère de la transition écologique et solidaire. Stratégie nationale bas-carbone, 2020. https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/2020-03-25_MTES_SNBC2.pdf.
- [7] ADEME. Chiffres clés, données 2015. <https://www.ademe.fr/expertises/mobilite-transport/chiffres-cles-observations/chiffres-cles>.

- [8] P. Godoy Hilario. Nombre de nouvelles immatriculations de voitures à batterie électrique et hybrides rechargeables en France. <https://fr.statista.com/statistiques/830112/immatriculations-voitures-electriques-hybrides-france/>.
- [9] ADEME. Piles et accumulateurs | données 2018. <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/piles-accumulateurs-donnees-2018-rapport-annuel.pdf>.
- [10] M. Winter and J. R. J. Brodd. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem. Rev.*, 104(10) :4245–4270, 2004.
- [11] M. Salanne, B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P.-L. Taberna, C. P. Grey, B. Dunn, and P. Simon. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors. *Nat. Energy*, 1(6) :16070, 2016.
- [12] C. Merlet. Modélisation de l'adsorption des ions dans les carbones nanoporeux. UPMC, Thèse de doctorat, 2013.
- [13] C. Pean. Modélisation des processus dynamiques dans les supercondensateurs. UPMC, Thèse de doctorat, 2015.
- [14] J. R. Miller, P. Azaïs, P.-L. Taberna, and P. Simon. *Supercapacitors : Materials, Systems, and Applications*. 2013.
- [15] J. R. Miller and A. F. Burke. Electrochemical capacitors : Challenges and opportunities for real-world applications. *Electrochem. Soc. Interface*, 17(1) :53–57, 2008.
- [16] H. Ji, X. Zhao, Z. Qiao, J. Jung, Y. Zhu, Y. Lu, L. L. Zhang, A. H. MacDonald, and R. S. Ruoff. Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors. *Nat. Commun.*, 5(1) :53–57, 2014.
- [17] Z. Lin, E. Goikolea, A. Balducci, K. Naoi, P.-L. Taberna, M. Salanne, G. Yushin, and P. Simon. Materials for supercapacitors : When li-ion battery power is not enough. *Mater. Today*, 21(4) :419–436, 2018.
- [18] P. Simon, Y. Gogotsi, and B. Dunn. Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science*, 343(6176) :1210–1211, 2014.
- [19] A. Muzaffar, A. M. Basheer, K. Deshmukh, and J. Thirumalai. A review on recent advances in hybrid supercapacitors : Design, fabrication and applications. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 101 :123–145, 2019.

- [20] F. Zhang, T. Zhang, X. Yang, L. Zhang, K. Leng, Y. Huang, and Y. Chen. A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene-enhanced electrode materials with ultrahigh energy density. *Energy Environ. Sci.*, 6(5) :1623, 2013.
- [21] C. Choi, D. S. Ashby, D. M. Butts, R. H. DeBlock, Q. Wei, J. Lau, and B. Dunn. Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials. *Nat. Rev. Mater.*, 5(1) :5–19, 2019.
- [22] Mordor Intelligence LLP. Supercapacitors market - growth, trends, and forecasts (2020 - 2025). https://www.reportlinker.com/p05826241/Supercapacitors-Market-Growth-Trends-and-Forecast.html?utm_source=GNW, 2020.
- [23] Marketsandmarkets. Battery technology market by technology type (lithium-ion battery, lead acid battery, nickel metal hydride battery, other battery technologies), application (power and utilities, transportation, consumer electronics) and region - global forecast to 2025. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/battery-technology-market-253343109.html>, 2020.
- [24] A. Burke and M. Miller. The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications. *J. Power Sources*, 196(1) :514–522, 2011.
- [25] A. Gonzalez, E. Goikolea, J. A. Barrena, and R. Mysyk. Review on supercapacitors : Technologies and materials. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 58 :1189–1206, 2016.
- [26] T. S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, and Y. Gogotsi. Energy storage data reporting in perspective-guidelines for interpreting the performance of electrochemical energy storage systems. *Adv. Energy Mater.*, 9(39) :1902007, 2019.
- [27] P. Ball and Y. Gogotsi. Super-capacitors take charge in germany. *MRS Bull.*, 37(9) :802–803, 2012.
- [28] H. Helmholtz. Studien uber electrische grenzsichten. *Annalen der Physik und Chemie*, 243(7) :337–382, 1879.
- [29] M. Gouy. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.*, 9(1) :457–468, 1910.
- [30] D. L. Chapman. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.*, 25(148) :475–481, 1913.

- [31] O. Stern. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift fur Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, pages 508–516, 1924.
- [32] A. A. Kornyshev. Double-layer in ionic liquids : Paradigm change? *J. Phys. Chem. B*, 111(20) :5545–5557, 2007.
- [33] V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero, E. Frackowiak, and F. Béguin. High-voltage asymmetric supercapacitors operating in aqueous electrolyte. *Appl. Phys. A*, 82(4) :567–573, 2005.
- [34] M. Salanne. Simulations of room temperature ionic liquids : from polarizable to coarse-grained force fields. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(22) :14270–14279, 2015.
- [35] K. G. Reeves, A. Serva, G. Jeanmairet, and M. Salanne. A first-principles investigation of the structural and electrochemical properties of biredox ionic species in acetonitrile. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22(19) :10561–10568, 2020.
- [36] R. Berthin, A. Serva, K. G. Reeves, E. Heid, C. Schroder, and M. Salanne. Solvation of anthraquinone and TEMPO redox-active species in acetonitrile using a polarizable force field. *J. Chem. Phys.*, 155(7) :074504, 2021.
- [37] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Adv. Mater.*, 26(14) :2219–2251, 2014.
- [38] A. Balducci. Electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors : A perspective article. *J. Power Sources*, 326 :534–540, 2016.
- [39] P. Simon and Y. Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.*, 7(11) :845–854, 2008.
- [40] J. Jiang, L. Zhang, X. Wang, N. Holm, K. Rajagopalan, F. Chen, and S. Ma. Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes. *Electrochim. Acta*, 113 :481–489, 2013.
- [41] P. Azais, L. Duclaux, P. Florian, D. Massiot, M.-A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, J.-P. Peres, C. Jehoulet, and F. Béguin. Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte. *J. Power Sources*, 171(2) :1046–1053, 2007.
- [42] J. Chmiola, Y. Yushin, G. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P.-L. Taberna. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*, 313(5794) :1760–1763, 2006.

- [43] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(9) :2730–2731, 2008.
- [44] E. Raymundo-Pinero, K. Kierzek, J. Machnikowski, and F. Beguin. Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes. *Carbon*, 44(12) :2498–2507, 2006.
- [45] E. Frackowiak. Carbon materials for supercapacitor application. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(15) :1774, 2007.
- [46] J. Gamby, P.-L. Taberna, P. Simon, J.-F. Fauvarque, and M. Chesneau. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *J. Power Sources*, 101(1) :109–116, 2001.
- [47] Y. Ding, T. Wang, D. Dong, and Y. Zhang. Using biochar and coal as the electrode material for supercapacitor applications. *Front. Energy Res.*, 7, 2020.
- [48] V. Presser, M. Heon, and Y. Gogotsi. Carbide-derived carbons - from porous networks to nanotubes and graphene. *Adv. Funct. Mater.*, 21(5) :810–833, 2011.
- [49] P. Simon and Y. Gogotsi. Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems. *Acc. Chem. Res.*, 46(5) :1094–1103, 2012.
- [50] C. Portet, P.-L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut, and C. Laberty-Robert. High power density electrodes for carbon supercapacitor applications. *Electrochim. Acta*, 50(20) :4174–4181, 2005.
- [51] L. L. Zhang, R. Zhou, and X. S. Zhao. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *J. Mater. Chem.*, 20(29) :5983, 2010.
- [52] E. Raymundo-Pinero, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, S. Delpeux, E. Frackowiak, K. Szostak, and F. Beguin. High surface area carbon nanotubes prepared by chemical activation. *Carbon*, 40(9) :1614–1617, 2002.
- [53] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, and L.-C. Qin. Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(39) :17615, 2011.
- [54] H. Itoi, H. Nishihara, T. Kogure, and T. Kyotani. Three-dimensionally arrayed and mutually connected 1.2-nm nanopores for high-performance electric double layer capacitor. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(5) :1165–1167, 2011.

- [55] C. O. Ania, V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero, J. B. Parra, and F. Beguin. The large electrochemical capacitance of microporous doped carbon obtained by using a zeolite template. *Adv. Funct. Mater.*, 17(11) :1828–1836, 2007.
- [56] P.-L. Taberna, P. Simon, and J. F. Fauvarque. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 150(3) :A292, 2003.
- [57] J. Segalini. Etude de l'adsorption des ions dans des carbones microporeux : application aux supercondensateurs. *Université Toulouse III : Paul Sabatier*, Thèse de doctorat, 2013.
- [58] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, and R. Méallet-Renault. *Electrochimie*. Dunod, 2011.
- [59] M. D. Levi, G. Salitra, N. Levy, D. Aurbach, and J. Maier. Application of a quartz-crystal microbalance to measure ionic fluxes in microporous carbons for energy storage. *Nat. Mater.*, 8(11) :872–875, 2009.
- [60] M. D. Levi, N. Levy, S. Sigalov, G. Salitra, D. Aurbach, and J. Maier. Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) studies of ions and solvents insertion into highly porous activated carbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(38) :13220–13222, 2010.
- [61] W.-Y. Tsai, P.-L. Taberna, and P. Simon. Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) study of ion dynamics in nanoporous carbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(24) :8722–8728, 2014.
- [62] J. Ye, Y.-C. Wu, K. Xu, K. Ni, N. Shu, P.-L. Taberna, Y. Zhu, and P. Simon. Charge storage mechanisms of single-layer graphene in ionic liquid. *J. Am. Chem. Soc.*, 141(42) :16559–16563, 2019.
- [63] Y.-C. Wu, J. Ye, G. Jiang, K. Ni, N. Shu, P.-L. Taberna, Y. Zhu, and P. Simon. Electrochemical characterization of single layer graphene/electrolyte interface : Effect of solvent on the interfacial capacitance. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 133(24) :13429–13434, 2021.
- [64] N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton, and N. Quirke. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. *Carbon*, 27(6) :853–861, 1989.
- [65] J. Landers, G. Y. Gor, and A. V. Neimark. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 437 :3–32, 2013.

- [66] H. Shao, Y.-C. Wu, Z. Lin, P.-L. Taberna, and P. Simon. Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage. *Chem. Soc. Rev.*, 49(10) :3005–3039, 2020.
- [67] Y. Wang, Y. Song, and Y. Xia. Electrochemical capacitors : mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 45(21) :5925–5950, 2016.
- [68] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, and N. Quirke. Pore size distribution analysis of microporous carbons : a density functional theory approach. *J. Phys. Chem.*, 97(18) :4786–4796, 1993.
- [69] P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark. Density functional theory model of adsorption on amorphous and microporous silica materials. *Langmuir*, 22(26) :11171–11179, 2006.
- [70] C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, and M. Salanne. On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes. *Nat. Mater.*, 11(4) :306–310, 2012.
- [71] S. Kondrat and A. Kornyshev. Superionic state in double-layer capacitors with nanoporous electrodes. *J. Phys. Condens. Matter*, 23(2) :022201, 2010.
- [72] A. Marin-Lafleche, M. Haefele, L. Scalfi, A. Coretti, T. Dufils, G. Jeanmairret, S. Reed, A. Serva, R. Berthin, C. Bacon, S. Bonella, B. Rotenberg, P. Madden, and M. Salanne. Metalwalls : A classical molecular dynamics software dedicated to the simulation of electrochemical systems. *J. Open. Source Softw.*, 5(53) :2373, 2020.
- [73] L. Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159(1) :98–103, 1967.
- [74] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and R. Wilson, K. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.*, 76(1) :637–649, 1982.
- [75] W. G. Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31(3) :1695–1697, 1985.
- [76] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H. J. C. Berendsen. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints : molecular dynamics of n-alkanes. *J. Comput. Phys.*, 23(3) :327–341, 1977.
- [77] C. Merlet, C. Péan, B. Rotenberg, P. A. Madden, P. Simon, and M. Salanne. Simulating supercapacitors : Can we model electrodes as constant charge surfaces ? *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(2) :264–268, 2012.

- [78] J. Siepmann and M. Sprik. Influence of surface topology and electrostatic potential on water/electrode systems. *J. Chem. Phys.*, 102(1) :511–524, 1995.
- [79] S. K. Reed, O. J. Lanning, and P. A. Madden. Electrochemical interface between an ionic liquid and a model metallic electrode. *J. Chem. Phys.*, 126(8) :084704, 2007.
- [80] A. Serva, L. Scalfi, B. Rotenberg, and M. Salanne. Effect of the metallicity on the capacitance of gold-aqueous sodium chloride interfaces. *J. Chem. Phys.*, 155(4) :044703, 2021.
- [81] P. P. Ewald. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Ann. Phys.*, 369(3) :253–287, 1921.
- [82] E. Rabani, J. D. Gezelter, and B. J. Berne. Calculating the hopping rate for self-diffusion on rough potential energy surfaces : Cage correlations. *J. Chem. Phys.*, 107(17) :6867–6876, 1997.
- [83] C. Merlet, M. Salanne, B. Rotenberg, and 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(33) :16613–16618, 2011.
- [84] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, A. M. Bin Hasan Susan, and M. Watanabe. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *J. Phys. Chem. B*, 109(13) :6103–6110, 2005.
- [85] J. N. Canongia Lopes, J. Deschamps, and A. A. H. Padua. Modeling ionic liquids using a systematic all-atom force field. *J. Phys. Chem. B*, 108(6) :2038–2047, 2004.
- [86] V. Chaban. Polarizability versus mobility : atomistic force field for ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(35) :16055, 2011.
- [87] B. L. Bhargava and S. Balasubramanian. Refined potential model for atomistic simulations of ionic liquid [bmim][PF6]. *J. Chem. Phys.*, 127(11) :114510, 2007.
- [88] Y. Zhang and E. J. Maginn. A simple AIMD approach to derive atomic charges for condensed phase simulation of ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, 116(33) :10036–10048, 2012.
- [89] K. Goloviznina, J. N. Canongia Lopes, M. Costa Gomes, and A. A. H. Padua. Transferable, polarizable force field for ionic liquids. *J. Chem. Theory Comput.*, 15(11) :5858–5871, 2019.

- [90] X. Grabuleda, C. Jaime, and P. A. Kollman. Molecular dynamics simulation studies of liquid acetonitrile : New six-site model. *J. Comput. Chem.*, 21(10) :901–908, 2000.
- [91] J. C. Palmer, A. Llobet, S.-H. Yeon, J. E. Fischer, Y. Shi, Y. Gogotsi, and K. E. Gubbins. Modeling the structural evolution of carbide-derived carbons using quenched molecular dynamics. *Carbon*, 48(4) :1116–1123, 2010.
- [92] T. F. Willems, C. H. Rycroft, M. Kazi, J. C. Meza, and M. Haranczyk. Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 149(1) :134–141, 2012.
- [93] N. Ganfoud, A. Sene, M. Haefele, A. Marin-Lafleche, B. Daffos, P.-L. Taberna, M. Salanne, P. Simon, and B. Rotenberg. Effect of the carbon microporous structure on the capacitance of aqueous supercapacitors. *Energy Stor. Mater.*, 21 :190–195, 2019.
- [94] M. W. Cole and J. R. Klein. The interaction between noble gases and the basal plane surface of graphite. *Surf. Sci.*, 124(2-3) :547–554, 1983.
- [95] L. Martinez, R. Andrade, E. G. Birgin, and J. M. Martinez. Packmol : A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *J. Comput. Chem.*, 30(13) :2157–2164, 2009.
- [96] R. L. Gardas, M. G. Freire, J. Carvalho, P., I. M. Marrucho, I. M. A. Fonseca, A. G. M. Ferreira, and J. A. P. Coutinho. ρ pt measurements of imidazolium-based ionic liquids. *J. Chem. Eng. Data*, 52(5) :1881–1888, 2007.
- [97] G. Hong, J. Jacquemin, P. Husson, M. F. Costa Gomes, M. Deetlefs, M. Nieuwenhuyzen, O. Sheppard, and C. Hardacre. Effect of acetonitrile on the solubility of carbon dioxide in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(24) :8180–8188, 2006.
- [98] M. Z. Bazant, B. D. Storey, and A. A. Kornyshev. Double layer in ionic liquids : Overscreening versus crowding. *Phys. Rev. Lett.*, 106(4) :046102, 2011.
- [99] Z. A. H. Goodwin, G. Feng, and A. A. Kornyshev. Mean-field theory of electrical double layer in ionic liquids with account of short-range correlations. *Electrochim. Acta*, 225 :190–197, 2017.
- [100] D. T. Limmer, C. Merlet, M. Salanne, D. Chandler, P. A. Madden, R. van Roij, and B. Rotenberg. Charge fluctuations in nanoscale capacitors. *Phys. Rev. Lett.*, 111(10), 2013.

- [101] J. Vatamanu, O. Borodin, D. Bedrov, and G. D. Smith. Molecular dynamics simulation study of the interfacial structure and differential capacitance of alkyimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [cnmim][TFSI] ionic liquids at graphite electrodes. *J. Phys. Chem. C*, 116(14) :7940–7951, 2012.
- [102] N. N. Rajput, J. Monk, and F. R. Hung. Structure and dynamics of an ionic liquid confined inside a charged slit graphitic nanopore. *J. Phys. Chem. C*, 116(27) :14504–14513, 2012.
- [103] N. N. Rajput, J. Monk, R. Singh, and 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(8) :5169–5181, 2012.
- [104] Y. Okada, T. Ito, T. Minamikawa, H. Kamisuki, S. Higai, and K. Shiratsuyu. Molecular dynamics study of ionic liquids in graphite nanopores. *Electrochemistry*, 81(10) :808–810, 2013.
- [105] Z. Hu, J. Vatamanu, O. Borodin, and D. Bedrov. A comparative study of alkyimidazolium room temperature ionic liquids with FSI and TFSI anions near charged electrodes. *Electrochim. Acta*, 145 :40–52, 2014.
- [106] G. Feng, S. Li, W. Zhao, and P. T. Cummings. Microstructure of room temperature ionic liquids at stepped graphite electrodes. *AIChE J*, 61(9) :3022–3028, 2015.
- [107] Y. Zhang and P. T. Cummings. Effects of solvent concentration on the performance of ionic-liquid/carbon supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11(45) :42680–42689, 2019.
- [108] A. Fang and A. Smolyanitsky. Simulation study of the capacitance and charging mechanisms of ionic liquid mixtures near carbon electrodes. *J. Phys. Chem. C*, 123(3) :1610–1618, 2019.
- [109] R. Atkin, S. Z. El Abedin, R. Hayes, L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, and 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(30) :13266–13272, 2009.
- [110] F. Wu, W. V. Karunaratne, and C. J. Margulis. Ionic liquid mixture at the vacuum interface and the peaks and antipeaks analysis of x-ray reflectivity. *J. Phys. Chem. C*, 123(8) :4914–4925, 2019.
- [111] S. Li, Z. Zhao, and X. Liu. Electric double layer structure and capacitance of imidazolium-based ionic liquids with FSI- and tf- anions at graphite electrode by molecular dynamic simulations. *J. Electroanal. Chem.*, 851 :113452, 2019.

- [112] S. Baldelli. Surface structure at the ionic liquid-electrified metal interface. *Acc. Chem. Res.*, 41(3) :421–431, 2008.
- [113] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, Q. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychoz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, and R. S. Ruoff. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 332(6037) :1537–1541, 2011.
- [114] R. Burt, G. Birkett, M. Salanne, and X. S. Zhao. Molecular dynamics simulations of the influence of drop size and surface potential on the contact angle of ionic-liquid droplets. *J. Phys. Chem. C*, 120(28) :15244–15250, 2016.
- [115] T. Werder, J. H. Walther, R. L. Jaffe, T. Halicioglu, and P. Koumoutsakos. On the water-carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 107(6) :1345–1352, 2003.
- [116] S. Kondrat, P. Wu, R. Qiao, and A. A. Kornyshev. Accelerating charging dynamics in subnanometre pores. *Nat. Mater.*, 13(4) :387–393, 2014.
- [117] A. A. Lee, S. Kondrat, G. Oshanin, and A. A. Kornyshev. Charging dynamics of supercapacitors with narrow cylindrical nanopores. *Nanotechnology*, 25(31) :315401, 2014.
- [118] S. Kondrat and A. A. Kornyshev. Pressing a spring : what does it take to maximize the energy storage in nanoporous supercapacitors ? *Nanoscale Horiz.*, 1(1) :45–52, 2016.
- [119] Z. Gan, Y. Wang, M. Wang, E. Gao, F. Huo, W. Ding, H. He, and S. Zhang. Ionophobic nanopores enhancing the capacitance and charging dynamics in supercapacitors with ionic liquids. *J. Mater. Chem. A*, 9(29) :15985–15992, 2021.
- [120] H. Yang, Z. Bo, J. Yang, J. Yan, and K. Cen. Towards understanding the effects of van der waals strengths on the electric double-layer structures and capacitive behaviors. *J. Power Sources*, 366 :218–225, 2017.
- [121] W. Jin, X. Liu, Y. Han, S. Li, and T. Yan. Effects of repulsive interaction on the electric double layer of an imidazolium-based ionic liquid by molecular dynamics simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(4) :2628–2633, 2015.
- [122] W. A. Steele. The interaction of rare gas atoms with graphitized carbon black. *J. Phys. Chem.*, 82(7) :817–821, 1978.
- [123] G. Chen, Y. Guo, N. Karasawa, and W. A. Goddard. Electron-phonon interactions and superconductivity in K₃C₆₀. *Phys. Rev. B*, 48(18) :13959–13970, 1993.

- [124] L. A. Girifalco, M. Hodak, and R. S. Lee. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential. *Phys. Rev. B*, 62(19) :13104–13110, 2000.
- [125] M. Kaukonen, A. Gulans, P. Havu, and E. Kauppinen. Lennard-jones parameters for small diameter carbon nanotubes and water for molecular mechanics simulations from van der waals density functional calculations. *J. Comput. Chem.*, 33(6) :652–658, 2012.
- [126] L. Prasetyo, S. Tan, Y. Zeng, D. D. Do, and D. Nicholson. An improved model for n₂ adsorption on graphitic adsorbents and graphitized thermal carbon black—the importance of the anisotropy of graphene. *J. Chem. Phys.*, 146(18) :184702, 2017.
- [127] R. Sundararaman, D. Vigil-Fowler, and K. Schwarz. Improving the accuracy of atomistic simulations of the electrochemical interface. *Chem. Rev.*, 122(12) :10651–10674, 2022.
- [128] J. G. Brandenburg, A. Zen, M. Fitzner, B. Ramberger, G. Kresse, T. Tsatsoulis, A. Gruneis, A. Michaelides, and D. Alfe. Physisorption of water on graphene : Subchemical accuracy from many-body electronic structure methods. *J. Phys. Chem. Lett.*, 10(3) :358–368, 2019.
- [129] J. G. Brandenburg, A. Zen, D. Alfe, and A. Michaelides. Interaction between water and carbon nanostructures : How good are current density functional approximations ? *J. Chem. Phys.*, 151(16) :164702, 2019.
- [130] S. Zhang, Y. Lu, C. Peng, H. Liu, and D. Jiang. Structure and interaction of ionic liquid monolayer on graphite from first-principles. *J Phys. Chem. C*, 123(1) :618–624, 2018.
- [131] C. Wei, K. Jiang, T. Fang, and X. Liu. Effects of anions and alkyl chain length of imidazolium-based ionic liquids at the au (111) surface on interfacial structure : a first-principles study. *Green Chem. Eng.*, 2(4) :402–411, 2021.
- [132] V. V. Chaban, N. A. Andreeva, and E. E. Fileti. Graphene/ionic liquid ultracapacitors : does ionic size correlate with energy storage performance? *New J. Chem.*, 42(22) :18409–18417, 2018.
- [133] M. Salanne and P. A. Madden. Polarization effects in ionic solids and melts. *Mol. Phys.*, 109(19) :2299–2315, 2011.
- [134] K. Goloviznina, Z. Gong, M. F. Costa Gomes, and A. Padua. Extension of the CL&pol polarizable force field to electrolytes, protic ionic liquids, and deep eutectic solvents. *J. Chem. Theory Comput.*, 17(3) :1606–1617, 2021.

- [135] L. R. Olano and S. W. Rick. Fluctuating charge normal modes : An algorithm for implementing molecular dynamics simulations with polarizable potentials. *J. Comput. Chem.*, 26(7) :699–707, 2005.
- [136] D. Bedrov, J.-P. Piquemal, O. Borodin, A. D. MacKerell, B. Roux, and C. Schroder. Molecular dynamics simulations of ionic liquids and electrolytes using polarizable force fields. *Chem. Rev.*, 119(13) :7940–7995, 2019.
- [137] M. Pounds, S. Tazi, M. Salanne, and P. A. Madden. Ion adsorption at a metallic electrode : an ab initio based simulation study. *J. Phys : Condens. Matter*, 21(42) :424109, 2009.
- [138] S. Tazi, M. Salanne, C. Simon, P. Turq, M. Pounds, and 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.
- [139] F. Wang, O. Borodin, M. S. Ding, M. Gobet, J. Vatamanu, X. Fan, T. Gao, N. Edison, Y. Liang, S. Greenbaum, K. Xu, and C. Wang. Hybrid Aqueous/Non-aqueous Electrolyte for Safe and High-Energy Li-Ion Batteries. *Joule*, 2 :927–937, 2018.
- [140] P. Monmarché, J. Weisman, L. Lagardère, and J.-P. Piquemal. Velocity jump processes : an alternative to multi-timestep methods for faster and accurate molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 153 :024101, 2020.
- [141] D. T. Margul and M. E. Tuckerman. A stochastic, resonance-free multiple time-step algorithm for polarizable models that permits very large time steps. *J. Chem. Theory Comput.*, 12 :2170–2180, 2016.
- [142] A. Coretti, C. Bacon, R. Berthin, A. Serva, L. Scalfi, I. Chubak, K. Goloviznina, M. Haeefe, A. Marin-Lafèche, B. Rotenberg, S. Bonella, and M. Salanne. MetalWalls : Simulating electrochemical interfaces between polarizable electrolytes and metallic electrodes. *ChemRxiv*, 10.26434/chemrxiv-2022-hx4c7, 2022.
- [143] J. G. McDaniel, E. Choi, C. Y. Son, J. R. Schmidt, and A. Yethiraj. *Ab Initio* force fields for imidazolium-based ionic liquids. *J Phys. Chem. B*, 120(28) :7024–7036, 2016.
- [144] Y.-J. Tu and J. G. McDaniel. Structure capacitance relationships of graphene/ionic liquid electrolyte double layers. *J Phys. Chem. C*, 125(37) :20204–20218, 2021.
- [145] S. Park and J. G. McDaniel. Interference of electrical double layers : Confinement effects on structure, dynamics, and screening of ionic liquids. *J Chem. Phys.*, 152(7) :074709, 2020.

- [146] J. B. Haskins and J. W. Lawson. Evaluation of molecular dynamics simulation methods for ionic liquid electric double layers. *J Chem. Phys.*, 144(18) :184707, 2016.
- [147] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi. Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47(18) :3392–3395, 2008.
- [148] C. Merlet, C. Pean, B. Rotenberg, P. A. Madden, B. Daffos, P.-L. Taberna, P. Simon, and M. Salanne. Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors. *Nat. Commun.*, 4(1) :2701, 2013.
- [149] S. Kondrat, N. Georgi, M. V. Fedorov, and A. A. Kornyshev. A superionic state in nanoporous double-layer capacitors : insights from monte carlo simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(23) :11359, 2011.
- [150] S. Kondrat, C. R. Perez, V. Presser, Y. Gogotsi, and A. A. Kornyshev. Effect of pore size and its dispersity on the energy storage in nanoporous supercapacitors. *Energy Environ. Sci.*, 5(4) :6474, 2012.
- [151] T. Mendez-Morales, N. Ganfoud, Z. Li, M. Haefele, B. Rotenberg, and M. Salanne. Performance of microporous carbon electrodes for supercapacitors : Comparing graphene with disordered materials. *Energy Stor. Mater.*, 17 :88–92, 2019.
- [152] Y. M. Liu, C. Merlet, and B. Smit. Carbons with regular pore geometry yield fundamental insights into supercapacitor charge storage. *ACS Cent. Sci.*, 5(11) :1813–1823, 2019.
- [153] C. Pean, C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P.-L. Taberna, B. Daffos, M. Salanne, and P. Simon. On the dynamics of charging in nanoporous carbon-based supercapacitors. *ACS Nano*, 8(2) :1576–1583, 2014.
- [154] K. Breitsprecher, C. Holm, and S. Kondrat. Charge me slowly, i am in a hurry : Optimizing charge–discharge cycles in nanoporous supercapacitors. *ACS Nano*, 12(10) :9733–9741, 2018.
- [155] R. Dash, J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, G. Laudisio, J. Singer, J. Fischer, and S. Kucheyev. Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy-related applications. *Carbon*, 44(12) :2489–2497, 2006.
- [156] M. M. Hantel, V. Presser, R. Kotz, and Y. Gogotsi. In situ electrochemical dilatometry of carbide-derived carbons. *Electrochem. commun.*, 13(11) :1221–1224, 2011.
- [157] R. Burt, K. Breitsprecher, B. Daffos, P.-L. Taberna, P. Simon, G. Birkett, X. S. Zhao, C. Holm, and M. Salanne. Capacitance of nanoporous carbon-based supercapacitors is a

trade-off between the concentration and the separability of the ions. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7(19) :4015–4021, 2016.

Résumé

Le phénomène à l'origine du stockage électrochimique de l'énergie dans les supercondensateurs, l'adsorption d'ions de l'électrolyte sur des électrodes chargées, est étudié par dynamique moléculaire classique. Un modèle tout-atome et polarisable est employé pour examiner un système constitué d'électrodes de graphite maintenus à potentiel constant et d'un liquide ionique. L'utilisation de ce modèle, plus réaliste que lors des études précédentes, montre que la structure en couche obtenue ne présente pas de phénomènes de surécranage de l'électrode par l'électrolyte, comme cela est prédit par la théorie du champ moyen. En réalité, les couches d'ions successives à l'interface résultent d'orientations préférentielles des ions qui persistent sur plusieurs nanomètres. Par ailleurs, la structure en couche est réduite lorsque les interactions à courte portée entre les ions et les électrodes s'intensifient ou si les effets de polarisation de l'électrolyte sont pris en compte. De plus, l'augmentation des forces à courte portée diminue la densité d'énergie, tandis que l'ajout des effets de polarisation accélère la dynamique de charge. Enfin, des systèmes avec des électrodes nanoporeuses sont étudiés et les différents mécanismes de charge sont révélés.

Mots clés : supercondensateur, dynamique moléculaire, liquide ionique, adsorption, double couche électrochimique, surécranage, mécanisme de charge

Abstract

The phenomenon behind electrochemical energy storage in supercapacitors, the adsorption of electrolyte ions onto charged electrodes, is studied by classical molecular dynamics. An all-atom and polarizable model is employed to examine a system consisting of graphite electrodes maintained at constant potential and an ionic liquid. The use of this model, which is more realistic than in previous studies, shows that the resulting layered structure does not exhibit the phenomena of overscreening of the electrode by the electrolyte, as predicted by the mean field theory. In fact, the successive ion layers at the interface result from preferential ion orientations that persist over several nanometers. Furthermore, the layered structure is reduced when the short-range interactions between ions and electrodes increase or if the polarization effects of the electrolyte are taken into account. In addition, increasing short-range forces decreases the energy density, while adding polarization effects accelerates the charge dynamics. Finally, systems with nanoporous electrodes are studied and the different charging mechanisms are revealed.

Keywords : supercapacitor, molecular dynamics, ionic liquid, adsorption, electrochemical double layer, overscreening, charging mechanism