



HAL
open science

Simulation moléculaire d'électrolytes aqueux dans les carbones nanoporeux : énergie bleue et désalinisation de l'eau

Nidhal Ganfoud

► **To cite this version:**

Nidhal Ganfoud. Simulation moléculaire d'électrolytes aqueux dans les carbones nanoporeux : énergie bleue et désalinisation de l'eau. Chimie analytique. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS108 . tel-02944730

HAL Id: tel-02944730

<https://theses.hal.science/tel-02944730>

Submitted on 21 Sep 2020

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 de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre (ED 388)

Simulation moléculaire d'électrolytes aqueux dans les carbones nanoporeux : Energie bleue et désalinisation de l'eau

Présentée par : Nidhal GANFOUD

Directeur de thèse : Benjamin ROTENBERG

Soutenance publique prévue le *24 septembre 2019* devant un jury composé de :

M. Laurent JOLY *Rapporteur*

M. Benoit COASNE *Rapporteur*

Mme Marie-Laure BOCQUET *Examinatrice*

Mme Céline MERLET *Examinatrice*

M. Hubert PERROT *Examinateur*

M. Benjamin ROTENBERG *Directeur de thèse*

Remerciements

Cette thèse marque la fin d'un long voyage que je n'aurais pas fait sans le soutien de ma famille. Je remercie mes parents Fethi et Raoudha pour la possibilité qu'ils m'ont offerte d'étudier et pour leur soutien dans les choix que j'ai faits au cours de cette période de ma vie. Je remercie ma chère épouse Haifa d'avoir été toujours à mes côtés et de sa disponibilité à parler à tout moment. Il ne serait pas exagéré de dire que, sans son aide, cette thèse n'aurait jamais été finie. Je remercie mon frère Aymen de m'avoir rappelé ce qui compte dans la vie et de son soutien moral et financier.

Je remercie mon directeur de thèse, Benjamin Rotenberg de m'avoir donné la possibilité de travailler sur ce sujet, de m'avoir transmis sa passion pour la simulation et de m'avoir encouragé à participer à onze conférences pendant ces trois années de thèse. Il était toujours disponible, rareté de supervision qui m'a beaucoup marqué. J'ai apprécié son soutien, sa patience, son aide, sa confiance et ses encouragements au cours de ces années. Je suis profondément reconnaissant pour ses critiques et tous les conseils concernant le manuscrit de thèse. Grâce à lui, j'ai acquis une expérience inestimable qui me sera certainement bénéfique dans les années à venir. Je remercie également Mathieu Salanne que je considère comme un encadrant "officieux". Je reconnais être impressionné par la compétence scientifique extrême de Benjamin et Mathieu. J'ai vraiment apprécié leurs conseils précis pour mener mes travaux de recherche de manière très efficace. Michele Simoncelli mérite aussi une reconnaissance exceptionnelle pour avoir préparé l'environnement numérique et scientifique de ce travail et pour sa coopération et sa collaboration durant toute la première année de cette thèse. Je remercie également Céline Merlet de m'avoir aidé dans le calcul de certaines propriétés.

Un grand merci pour la ville de Paris du soutien financier de cette thèse. Je suis très reconnaissant au GENCI et à PRACE ainsi qu'à MeSU pour les heures de calculs allouées à ce projet.

Du côté de Maison de la Simulation, j'aimerais remercier Matthieu Haelele et Abel Marin-Lafèche pour leur bienveillance régulière sur l'optimisation et le bon fonctionnement du code numérique que j'ai utilisé dans mes calculs.

Je tiens à exprimer ma gratitude à nos amis expérimentateurs du laboratoire CIRIMAT : Patrice Simon, Assane Sene, Pierre-Louis Taberna et Barbara Daffos pour avoir fourni toute la partie expérimentale évoquée dans cette thèse.

Je remercie mon cher ami et collègue Adelchi Jacques Asta pour les nombreuses discussions utiles que nous avons eues dans le laboratoire. Je remercie mes trois collègues de bureau Thomas Dufils, Jesse Riedl et Samuel Coles ainsi que mes ex-collègues de bureau Pauline Bacle et Pauline Simonnin avec qui j'ai eu des moments très amusants. Je remercie "my coffee friend" Alessandra Serva, connue également sous les noms de Alina, Sandy et Vanessa, pour toutes les pauses café que nous avons prises ensemble. Je remercie "mon zinc" Sebastien Le Crom de son attention sur mes fautes de français et de tout le vocabulaire parallèle qu'il m'a appris. Je remercie Laura Scalfi, Dominika Lesnicki, Guillaume Jeanmairat, Étienne Mangaud, Lisbeth Ocampo et Olivier Bernard avec qui j'ai eu des discussions scientifiques très enrichissantes. J'aimerais remercier aussi Roxane et Camille, les deux stagiaires qui m'ont permis d'auto-évaluer mes compétences en leur transmettant une partie de mes connaissances en simulation moléculaire. Un grand merci à Mitradeep, Kyle, Amandine, Nathaly, Thiago, Agathe, Pierre, Andris, Cherazade et tout le reste de la bande "Cantine" pour les agréables pauses déjeuner, les discussions enrichissantes et les pauses cafés très agréables.

Pendant cette période, j'ai eu l'occasion de participer à l'enseignement au sein du département de chimie de Sorbonne Université. Je suis très content de cette expérience instructive et je tiens à exprimer ma gratitude à l'équipe pédagogique qui m'a permis de bénéficier de cette expérience, en particulier Laurent Gaillon et Laurent Delannoy.

Je suis reconnaissant à tous les membres du laboratoire PHENIX qui ont diversement réussi à me divertir au cours des trois dernières années. Je tiens tout particulièrement à remercier Nicolas, Jean-Pierre, Serge, Natalie, Marie, Vincent, Guillaume, Virginie et Emmanuelle pour leurs discussions passionnantes et stimulantes sur la science et la vie.

Un grand merci à Brigitte, Lise, Stéphanie et Gérard pour leur soutien administratif.

Enfin, je remercie l'ensemble des membres de mon jury de thèse : Benoit Coasne, Laurent Joly, Hubert Perrot, Marie-Laure Bocquet et Céline Merlet de m'avoir fait l'honneur d'accepter l'étude avec attention et l'évaluation de mon travail.

Je m'excuse auprès des nombreuses personnes que j'ai oublié de mentionner. J'espère qu'ils attribueront cet oubli au stress de la rédaction d'une thèse et non à une malveillance.

Certes, je repenserai à ces beaux souvenirs avec une savoureuse nostalgie.

Résumé

Lors du mélange de l'eau douce des rivières avec l'eau salée de la mer, une quantité considérable d'énergie est dissipée. Plusieurs procédés sont actuellement à l'étude pour parvenir à exploiter cette énergie bleue (Blue Energy). Inversement, la désalinisation de l'eau de mer pour la production d'eau potable nécessite de très grandes quantités d'énergie. Depuis la proposition en 2009 d'une nouvelle approche pour parvenir à ces objectifs, grâce à des cycles thermodynamiques reposant sur la charge/décharge d'électrodes à forte/faible concentration en sel, expérimentateurs et ingénieurs ont essayé d'améliorer le procédé. Dans ce contexte, l'utilisation d'électrodes nanoporeuses de carbone semble une piste très prometteuse. Un défi de taille reste à relever pour déterminer les quantités pertinentes (capacité électrique et quantité de sel adsorbé en fonction de la composition de l'électrolyte et de sa concentration). En effet, les modèles traditionnels (Poisson-Boltzmann, etc) ne peuvent pas être utilisés dans ce cas où les interactions au niveau moléculaire jouent un rôle essentiel. Nous surmontons cette difficulté grâce aux simulations de dynamique moléculaire, qui permettent également de comprendre les mécanismes microscopiques à l'origine des propriétés observées. Nous étudions également l'influence de la structure microporeuse de l'électrode de carbone ainsi que l'effet de la nature du sel chimique.

Mots clefs : Energie bleue, supercondensateurs, électrolytes aqueux, simulation de dynamique moléculaire, carbone nanoporeux.

Abstract

When fresh river water mixes with salty sea water, a large amount of energy is lost. Conversely, the desalination of seawater for the production of drinking water requires very large amounts of energy. A new approach has been proposed in 2009 to harvest this "blue energy", thanks to the charge/discharge of electrodes in electrolytes with high/low salt concentration. The use of nanoporous carbon electrodes seems promising, but the traditional models (such as Poisson-Boltzmann) used to determine the relevant quantities do not apply in this case where molecular interactions play an essential role. We overcome this difficulty by performing molecular dynamics simulations of nanoporous carbon electrodes in the presence of an aqueous electrolyte. We evaluate the electrical capacity and the amount of ions adsorbed inside the electrodes as a function of the electrolyte composition and its concentration. In addition, these simulations allow us to understand the microscopic mechanisms leading to the storage of the charge, the effect of the structure of the carbon electrode, the salt concentration in the electrolyte and the chemical nature of the salt.

Keywords : Blue energy, supercapacitors, aqueous electrolytes, molecular dynamics simulation, nanoporous carbon.

Sommaire

Liste des tableaux	v
Table des figures	viii
1 Introduction générale	2
1.1 Contexte	3
1.1.1 Energie extraite du gradient de salinité	3
1.1.2 Techniques d'extraction d'énergie bleue	5
1.1.2.1 Osmose à pression retardée	5
1.1.2.2 Électrodialyse inverse	6
1.1.2.3 Mélange capacitif (CapMix)	8
1.1.3 Utilisations des supercondensateurs pour CapMix et CDI	8
1.1.3.1 Les condensateurs à double couche électrique	8
1.1.3.2 Mélange capacitif et cycle thermodynamique de Brogioli	11
1.1.3.3 Désalinisation par déionisation capacitive	15
1.2 Les carbones poreux comme matériau d'électrode	16
1.2.1 Particularité des carbones poreux	17
1.2.2 Caractérisation expérimentale des carbones poreux	18
1.3 Modélisation des électrodes nanoporeuses	19
1.3.1 Limites des modèles classiques	19
1.3.2 Simulation moléculaire	21
1.4 Objectifs de la thèse	22
2 Méthodes de simulation moléculaire	26
2.1 Introduction	28
2.2 Dynamique moléculaire	29
2.2.1 Algorithme de Verlet	29
2.2.2 Choix du pas de temps	31

2.2.3	Champs de force	31
2.2.4	Conditions aux limites périodiques	32
2.2.5	Sommation d'Ewald	34
2.2.6	Algorithme SHAKE	36
2.2.7	Ensemble thermodynamique	36
2.2.8	Propriétés physiques	38
2.3	Modélisation de l'électrolyte	41
2.4	Modélisation de l'électrode	43
2.4.1	Structures non poreuses	44
2.4.2	Structures poreuses	46
2.5	Simulation à potentiel constant	47
2.6	Paramètres de simulations	49
3	Des simulations moléculaires au modèles continus	53
3.1	Capacité	54
3.1.1	Capacité différentielle	54
3.1.2	Capacité intégrale	55
3.2	Comparaison avec les expériences électrochimiques	58
3.3	Prédictions des modèles continus	61
3.3.1	Modèle de Debye-Hückel	61
3.3.2	Théorie de Poisson-Boltzmann	63
3.3.3	Modèle de Donnan modifié	65
3.4	Prédiction de l'énergie bleue récupérable par CapMix	68
3.5	Etude structurale du fluide à l'intérieur de l'électrode	70
3.5.1	Profils de densité	70
3.5.2	Prédictions de la quantité de sel adsorbé par CDI	73
3.5.3	Solvatation et confinement des ions à l'intérieur des électrodes	75
4	Effet de la structure du carbone sur la capacité	82
4.1	Capacités expérimentales	83
4.2	Caractérisation des structures étudiées	84
4.3	Effet de la structure du carbone	88
4.3.1	Electrodes poreuses	88
4.3.2	Electrodes planes	91

4.4	Organisation microscopique de l'électrolyte	93
4.4.1	Organisation du solvant	93
4.4.2	Solvatation des ions	95
5	Effet de l'espèce cationique de l'électrolyte	101
5.1	Effet du cation sur la capacité d'une électrode nanoporeuse	102
5.1.1	Capacité des systèmes à base d'électrodes CDC-800	102
5.1.2	Etude structurale des différents électrolytes à l'intérieur de l'électrode . .	104
5.2	Effet du cation sur la capacité d'une électrode plane de carbone	110
5.2.1	Profils de densité	111
5.2.2	Nombres de coordination	114
5.3	Discussion	116
	Conclusions et Perspectives	118
	Annexes	122
	A Thermodynamique du Mélange Capacitif	123
	B Analyse structurale du système CDC-800 NaCl 0.5 M	125
B.1	Fonctions de distribution radiale	125
B.2	Nombre de solvatation et degré de confinement	127
	C Données supplémentaires sur l'effet de la structure de l'électrode	128
C.1	Profils de densité des systèmes CDCs NaCl 0.5 M	128
C.2	Simulation des systèmes à base de graphite avec la bonne densité d'eau	129
C.3	Données supplémentaires du système graphite NaCl 0.5 M	131
	D Données supplémentaires sur l'effet de l'électrolyte	132
	Publications issues de ce travail	I
	Bibliographie	III

Liste des tableaux

2.1	Paramètres du modèle d'eau SPC/E.	42
2.2	Paramètres du champ de force utilisé pour les électrolytes	43
2.3	Paramètres du champ de force utilisé pour le carbone	44
2.4	Nombre d'atomes et dimensions des boîtes de simulations à base d'électrodes de CDC	50
2.5	Nombre d'atomes et dimensions de la boîte de simulation à base d'électrodes de graphite	51
3.1	Charges totales moyennes de l'électrode positive et capacités intégrales correspondantes pour les deux systèmes CDC-800 / NaCl 0.5 M et 1.0 M	58
3.2	Capacité de l'électrode de CDC-800 en fonction de la concentration de NaCl à partir des expériences de voltamétrie cyclique.	61
3.3	Capacité spécifique de l'électrode de CDC-800 pour deux concentrations en sel en utilisant la théorie de Debye-Hückel	62
3.4	Capacité spécifique de l'électrode de CDC-800 pour deux concentrations en sel en utilisant la théorie de Poisson-Boltzmann	64
3.5	Capacité spécifique de l'électrode de CDC-800 pour deux concentrations en sel en utilisant le modèle de Donnan modifié	67
3.6	Capacité d'électrode pour une cellule électrochimique symétrique à électrodes de CDC-800 sous une d.d.p. de 1.0 V	69
3.7	Concentrations de cations et d'anions et densité de l'eau, dans le bulk et dans les pores des électrodes CDC-800, à partir d'une simulation moléculaire sous une d.d.p. de 1.0 V	72
3.8	Comparaison entre les simulations et le modèle de Donnan modifié pour la quantité de sel adsorbé à l'intérieur des micropores des électrodes CDC-800	73
3.9	Quantité de sel adsorbé par une cellule électrochimique symétrique à électrodes de CDC-800 sous une d.d.p. de 1.0 V	74

4.1	Capacité spécifique expérimentale de trois structures différentes de carbone à partir de la voltamétrie cyclique.	84
4.2	Caractérisation géométrique des deux structures simulées CDC-8x et CDC-1x . . .	88
4.3	Capacité spécifique des électrodes simulées CDC-8x et CDC-1x avec deux concentrations en NaCl	89
4.4	Nombre moyen de cations et d'anions à l'intérieur des deux électrodes et dans le bulk pour les système CDC-8x et CDC-1x	91
4.5	Capacité surfacique des électrodes de graphite avec des solutions aqueuses de NaCl 0.5 M et 1.0 M, obtenues par simulation moléculaire.	92
5.1	Capacité spécifique de trois cellules à électrodes de CDC-800 sous une d.d.p. de 1.0 V avec différents électrolytes.	103
5.2	Propriétés structurales de Li^+ , Na^+ et K^+ dans le bulk.	106
5.3	Rayon ionique hydraté et énergies libres d'hydratation de Li^+ , Na^+ et K^+	110
5.4	Capacité spécifique de trois cellules à électrodes de graphite sous une d.d.p. de 1.0 V avec différents électrolytes.	111
5.5	Positions des deux premières couches de cations à l'interface d'une électrode de graphite et le nombre moyen de cations dans chaque couche	113
5.6	Nombre moyen de solvatation pour les deux premières couches de cations et pour la région bulk	115

Table des figures

1.1	Procédé PRO pour la production d'électricité utilisant l'eau de mer et de rivière	5
1.2	Concept de l'électrodialyse inverse (RED) et la production d'électricité	7
1.3	Schéma représentatif d'un condensateur conventionnel	9
1.4	Illustration des trois modèles classiques pour la description de la double couche électrique	11
1.5	Représentation schématique des quatre étapes du cycle CapMix	13
1.6	Représentation du cycle CapMix en quatre étapes sur l'évolution du potentiel φ en fonction de la charge Q	15
1.7	Représentation schématique d'un supercondensateur.	17
1.8	Représentation d'un système typique simulé	23
2.1	Potentiel de Lennard-Jones	32
2.2	Représentation schématique des conditions aux limites périodiques	33
2.3	Représentation à une dimension de la méthode de répartition des interactions de longue portée dans la technique de la sommation d'Ewald.	35
2.4	Illustration du calcul de la fonction de distribution radiale $g(r)$	40
2.5	Schéma représentatif du calcul du nombre de coordination	41
2.6	Illustration du modèle d'eau SPC/E	42
2.7	Structure représentative du réseau cristallin du graphite	44
2.8	Représentation d'une boîte de simulation d'un supercondensateur à électrodes de graphite	45
2.9	Analyses structurales permettant la comparaison de structures de CDC obtenues par QMD avec des structures expérimentales	46
3.1	Représentation typique du profil de potentiel de Poisson pour un électrolyte entre deux électrodes planes	56
3.2	Forme du potentiel appliqué lors d'une expérience de voltamétrie cyclique.	59

3.3	Voltamogrammes cycliques de cellules électrochimiques à base d'électrodes de CDC-800 et NaCl aqueux à différentes concentrations	60
3.4	Capacité de la double couche électrique en fonction du potentiel de l'électrode pour différentes valeur de γ	64
3.5	Cycle thermodynamique de CapMix, utilisant deux électrolytes avec différentes concentrations en sel	68
3.6	Profils de densité pour les deux concentrations étudiées du NaCl avec des électrodes de CDC-800	71
3.7	Fonctions de distribution radiale pour (a) Na^+ - Eau et (b) Cl^- - Eau	76
3.8	Représentation explicative du calcul de l'angle solide	77
3.9	Représentation intuitive de différents degrés de confinement	78
3.10	Distribution du nombre de solvation des ions pour le système NaCl (1.0 M) entre des électrodes de CDC-800 sous une tension de 1.0 V	78
3.11	Distribution jointe du nombre de solvation et du degré de confinement (d.o.c.) des ions dans les électrodes pour le système CDC-800 - NaCl - 1.0 M	79
4.1	Voltamogrammes cycliques de trois cellules électrochimiques à différentes structures	83
4.2	Illustrations des deux structures poreuses de carbone simulées CDC-8x et CDC-1x	85
4.3	Comparaison des images HRTEM expérimentales aux reconstructions des images HRTEM ses systèmes simulées	86
4.4	Distribution de taille des pores pour les électrodes CDC-1x et CDC-8x	87
4.5	Comparaison de la structure locale des CDC-8x, CDC-1x et SiC-CDC	88
4.6	Profils de densité pour une solution de NaCl (1.0 M) avec CDC-8x et CDC-1x	90
4.7	Profils de densité de l'eau et des ions pour le cas du graphite	92
4.8	Illustration de la définition des deux angles θ et β pour la description de l'orientation d'une molécule d'eau.	93
4.9	Distribution d'orientation pour les molécules d'eau situées dans la première couche au voisinage de l'électrode négative de graphite	94
4.10	(a) Illustration de l'orientation la plus probable des molécules d'eau situées dans la première couche d'eau à l'interface. (b) Profil de densité pour une solution d'eau pure et des électrodes de graphite sous une tension de 1.0 V	95
4.11	Comparaison de la distribution du nombre de solvation de Na^+ et de Cl^- entre le CDC-8x, le CDC-1x et le graphite	97

4.12	Illustrations des complexes de sphère externe et sphère interne de coordination . . .	98
5.1	Voltamogrammes cycliques de trois cellules électrochimiques à différents électrolytes	103
5.2	Fonctions de distribution radiale pour Li^+ - Eau, Na^+ - Eau et K^+ - Eau	105
5.3	Distributions des nombres de solvation de Li^+ , Na^+ et K^+ dans le bulk et dans l'électrode négative de CDC-800	107
5.4	Illustration d'un cation hydraté Li^+ à l'intérieur d'un pore	108
5.5	Distributions jointes du nombre de solvation et du degré de confinement des différents cations étudiés dans les deux électrodes de CDC-800	109
5.6	Profils de densité des trois systèmes LiCl , NaCl et KCl (1.0 M) avec des électrodes de graphite sous une tension de 1.0 V.	112
5.7	Illustration du complexe de sphère interne pour le cas de Li^+ au voisinage d'une électrode négative de graphite	113
5.8	Distributions de nombres de solvation de Li^+ , Na^+ et K^+ (1.0 M) entre deux électrodes de graphite	114
B.1	Fonctions de distribution radiale pour Na^+ - Eau pour le système NaCl (0.5 M) entre des électrodes de CDC-800 sous une tension de 1.0 V	125
B.2	Fonctions de distribution radiale pour Cl^- - Eau pour le système NaCl (0.5 M) entre des électrodes de CDC-800 sous une tension de 1.0 V	126
B.3	Distribution du nombre de solvation des ions pour le système NaCl (0.5 M) entre des électrodes de CDC-800 sous une tension de 1.0 V	127
B.4	Distribution jointe du nombre de solvation et du degré de confinement (d.o.c.) des ions pour le système NaCl (0.5 M) entre des électrodes de CDC-800 sous une tension de 1.0 V	127
C.1	Profils de densité pour une solution de NaCl (0.5 M) avec CDC-8x et CDC-1x	128
C.2	Evolution de la charge en fonction du temps pour le système NaCl 1.0M et des électrodes de graphite sous une tension de 1.0 V	130
C.3	Profils de densité pour une solution de NaCl 1.0 M et des électrodes de graphite sous une tension de 1.0 V	130
C.4	Profils de densité pour une solution de NaCl 0.5 M et des électrodes de graphite sous une tension de 1.0 V	131

C.5	Distribution jointe de $\cos\theta$ et $\cos\beta$ pour les molécules d'eau situées dans la première couche au voisinage de l'électrode négative de graphite (système NaCl 0.5 M)	131
D.1	Profils de densité des trois systèmes LiCl, NaCl et KCl (0.5 M) avec des électrodes de graphite sous une tension de 1.0 V.	132
D.2	Distributions des nombres de solvatation de Li^+ , Na^+ et K^+ (0.5 M) entre deux électrodes de graphite	133

Introduction générale

Sommaire

1.1	Contexte	3
1.1.1	Energie extraite du gradient de salinité	3
1.1.2	Techniques d'extraction d'énergie bleue	5
1.1.2.1	Osmose à pression retardée	5
1.1.2.2	Électrodialyse inverse	6
1.1.2.3	Mélange capacitif (CapMix)	8
1.1.3	Utilisations des supercondensateurs pour CapMix et CDI	8
1.1.3.1	Les condensateurs à double couche électrique	8
1.1.3.2	Mélange capacitif et cycle thermodynamique de Brogioli	11
1.1.3.3	Désalinisation par déionisation capacitive	15
1.2	Les carbones poreux comme matériau d'électrode	16
1.2.1	Particularité des carbones poreux	17
1.2.2	Caractérisation expérimentale des carbones poreux	18
1.3	Modélisation des électrodes nanoporeuses	19
1.3.1	Limites des modèles classiques	19
1.3.2	Simulation moléculaire	21
1.4	Objectifs de la thèse	22

1.1 | Contexte

La croissance de la demande énergétique et les problèmes liés à l'utilisation des combustibles fossiles, en particulier les changements climatiques, ont excité l'intérêt pour les sources d'énergie tendant vers plus de renouvelabilité, d'exploitation propre, d'impact réduit sur les écosystèmes et l'utilisation des ressources terrestres. Comme il est clair que tout processus de production d'énergie a une empreinte environnementale et qu'il est peu probable qu'une seule source d'énergie renouvelable puisse satisfaire à toutes les demandes, la tendance actuelle est d'identifier un "mix énergétique" optimal comme un compromis entre l'économie et les réponses aux questions sociales et environnementales. Il est possible de réduire l'impact de notre production énergétique en introduisant de nouvelles ressources renouvelables, encore inexploitées, chacune optimale pour une localisation géographique donnée et ne couvrant qu'une fraction du besoin énergétique total.

De manière générale, un processus de production d'énergie à empreinte minimale doit intercepter un processus naturel impliquant une perte d'énergie libre ; ceci doit avoir lieu sans modifier de manière significative les résultats naturels du processus. Dans certains cas, la dissipation d'énergie libre d'un processus naturel est évidente, par exemple dans le cas d'une cascade pouvant être exploitée par une centrale hydroélectrique. L'estuaire d'une rivière est un cas moins évident, dans lequel une production d'entropie a lieu lors du mélange de l'eau de rivière et de l'eau de mer. L'augmentation de l'entropie correspond à une dissipation d'énergie libre d'environ 2.4 kJ L^{-1} d'eau douce dispersée dans la mer. Cette quantité est équivalente à l'énergie dissipée par le même litre d'eau tombant d'un barrage d'environ 240 m de haut [1].

Il est possible d'intercepter cette dissipation d'énergie libre et de la convertir en travail, par exemple sous la forme de travail électrique, en interposant un dispositif approprié entre l'eau salée et l'eau douce, de sorte que le mélange se fasse de manière contrôlée [2, 3]. Dans ce contexte, diverses techniques ont été développées à partir de la crise pétrolière des années 1970 [4], lorsque des sources d'énergie alternatives ont été recherchées pour des raisons économiques. Cette technologie est souvent appelée énergie extraite du gradient de salinité, ou "énergie bleue".

1.1.1 | Énergie extraite du gradient de salinité

L'énergie extraite du gradient de salinité (Salinity Gradient Energy, SGE), appelée aussi énergie bleue, est une source d'énergie qui a été identifiée pour la première fois dans les années 1950 [2]. Cette source d'énergie repose sur l'énergie dissipée lorsque deux solutions avec des salinités différentes se mélangent. C'est une source d'énergie renouvelable qui est directement

liée au cycle de l'eau complexe de la Terre. Dans ce cycle, l'eau s'évapore des plans d'eau, principalement en raison du rayonnement solaire. Les solutions à base d'eau à faible concentration en sel sont transportées sous forme de nuages, pour finalement atteindre le sol une fois de plus sous forme de précipitations. La pluie ou le ruissellement de la neige fondue s'enrichit légèrement de minéraux au cours de son voyage, généralement sous la forme de rivières, pour atteindre l'océan.

L'une des difficultés à communiquer sur l'énergie extraite du gradient de salinité est que cette source d'énergie repose sur un concept complexe d'énergie libre de mélange. Par exemple, à un point où l'eau douce d'une rivière rencontre l'eau salée d'un océan, la différence de concentration crée une différence d'énergie libre par unité de volume. Pour mieux comprendre le concept d'énergie extraite du gradient de salinité, il faut examiner le concept d'enthalpie libre de mélange. L'enthalpie libre molaire du mélange peut être exprimée comme suit :

$$\begin{aligned}\Delta_{mél}G &= G_s - (G_c + G_d) \\ &= \Delta_{mél}H - T\Delta_{mél}S\end{aligned}\tag{1.1}$$

où l'indice c représente la solution concentrée, l'indice d représente la solution diluée et l'indice s représente la solution saumâtre résultant du mélange. Pour des solutions diluées idéales, $\Delta_{mél}H = 0$ et l'on obtient simplement :

$$\Delta_{mél}G = -T\Delta_{mél}S\tag{1.2}$$

où T est la température (en K) et $\Delta_{mél}S$ (en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) peut être exprimée comme :

$$\Delta_{mél}S = -R \sum_i x_i \ln x_i\tag{1.3}$$

où $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ est la constante de gaz universelle, x_i est la fraction molaire du composant i (dans le cas de l'océan et de l'eau douce, i principalement H_2O , Na^+ et Cl^-).

Selon Schaetzle *et al.* [5], une solution de NaCl peut être approchée comme une solution idéale, c'est-à-dire ayant une enthalpie de mélange nulle et des volumes strictement additifs. En particulier, l'approximation idéale de la solution est raisonnable dans des plages de salinités et de taux de récupération typiques de l'industrie du dessalement d'eau de mer car beaucoup de non-idéalités s'annulent, mais pas parce que la solution se comporte idéalement.

En utilisant les équations ci-dessus, il est possible de calculer l'énergie qui peut potentiellement être récupérée à partir de n'importe quel estuaire de rivière. Par exemple, mélanger 1 m^3 d'eau de

mer à 0.5 mol L^{-1} de NaCl avec 1 m^3 d'eau de rivière à 0.01 mol L^{-1} de NaCl à une température de 298 K conduit à un maximum théorique d'énergie extractible de 1.4 MJ . Sur la base de ces calculs, le potentiel théorique maximal mondial de la technologie d'extraction d'énergie du gradient de salinité est d'environ $8\,500 \text{ TWh}$ par an [3]. Bien entendu, cette valeur suppose des conditions idéales et l'exploitation de tous les sites possibles, ce qui n'est jamais le cas. Selon l'Agence Internationale de l'Énergie, la production énergétique mondiale en 2015 est estimée à $24\,255 \text{ TWh}$ dont 15% provenait des énergies renouvelables.

1.1.2 | Techniques d'extraction d'énergie bleue

1.1.2.1 | Osmose à pression retardée

Compte tenu de l'importante production potentielle d'une telle source d'énergie, plusieurs technologies ont été envisagées pour l'utilisation de l'énergie extraite du gradient de salinité. Certaines approches ont même atteint la phase pilote. L'une d'entre elles est appelée Osmose à Pression Retardée (PRO) [3, 6–8] illustrée dans la Figure 1.1.

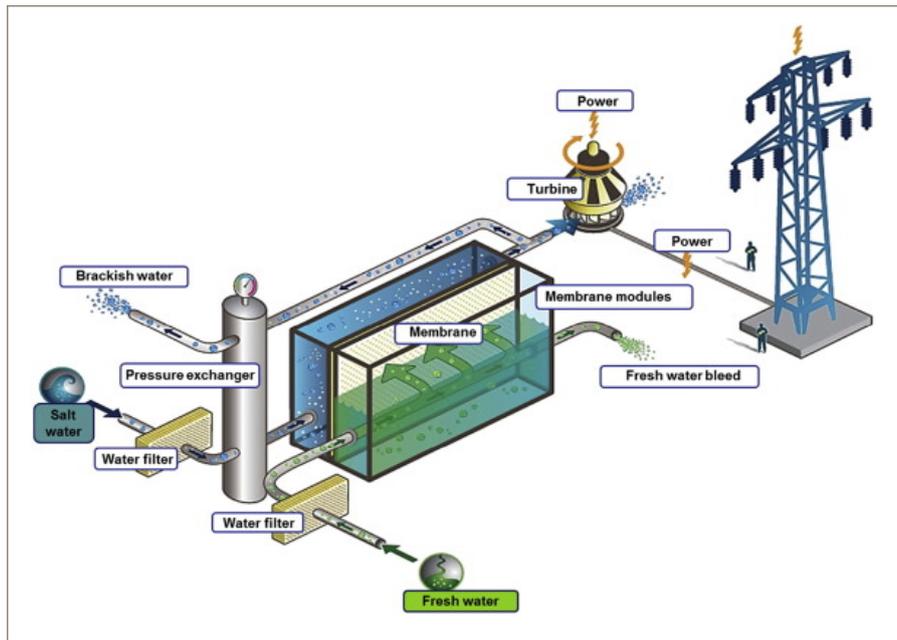


Figure 1.1 – Procédé PRO (Pressure Retarded Osmosis, osmose à pression retardée) pour la production d'électricité utilisant l'eau de mer et de rivière (illustration tirée de la référence [9]).

Deux compartiments, séparés par une membrane semi-perméable (qui ne laisse passer que des molécules d'eau), sont remplis d'eau salée et d'eau douce. Dans cette approche, l'eau s'écoule de la solution diluée à la solution concentrée afin d'équilibrer les potentiels chimiques des deux

côtés de la membrane. Le mélange des solutions est contrôlé car seule l'eau peut circuler entre les solutions de différentes concentrations de sel. La substitution de l'eau de mer, qui devient moins concentrée, ne nécessite pas de travail important et est réalisée au moyen de ce que l'on appelle un échangeur de pression. Le passage de l'eau entraîne une augmentation de pression dans le compartiment d'eau salée, d'où le nom d'«osmose à pression retardée» donné à la technique. Cette pression provoquée peut être utilisée pour alimenter des turbines qui transforment l'énergie mécanique en électricité. Cette technique a été développée jusqu'au stade d'une usine pilote par une société norvégienne spécialisée dans l'exploitation de turbines. Statkraft, la première centrale à énergie osmotique basée sur la technique PRO a été lancée en 2009. Une deuxième usine pilote a été ouverte au Japon et une autre est en cours de développement aux Etats-Unis. Cependant, l'approche PRO est très sensible à l'encrassement de la membrane, dû à l'accumulation de matière (écaillage des minéraux, croissance des organismes, etc.). Pour cette raison, de l'eau très propre est nécessaire pour le fonctionnement du système. En outre, cette approche nécessite une surface de membrane d'environ 250 000 m² par mégawatt. L'élaboration de telles membranes représente un défi en raison de leur coût élevé et leurs faibles performances ($\sim 3 \text{ W m}^{-2}$).

1.1.2.2 | **Électrodialyse inverse**

Une deuxième approche pour extraire l'énergie du gradient de salinité et qui a atteint la phase pilote est appelée électrodialyse inverse (Reverse electrodialysis, RED). Cette technologie repose sur l'utilisation de membranes échangeuses d'ions. Ce sont des membranes qui laissent passer des ions chargés négativement (dans des membranes échangeuses d'anions) ou des ions chargés positivement (dans des membranes échangeuses de cations). La particularité de telles membranes est que la séparation des charges qu'elles opèrent du fait de leur composition chimique conduit à la formation d'un potentiel électrochimique. Lorsque plusieurs de ces membranes sont empilées de façon à avoir des membranes échangeuses d'anions et de cations alternées (Figure 1.2) et des solutions aqueuses de concentrations différentes de chaque côté des membranes, il est possible de générer un potentiel électrique considérable qui peut être utilisé comme une force motrice pour produire de l'électricité. Ce potentiel électrique est converti en un flux d'électrons par des réactions redox réversibles (par exemple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ou ferricyanure/ferrocyanure [10]) ou irréversibles (par exemple réduction de H_2O en H_2 et oxydation de Cl^- en Cl_2 [10]), ou par adsorption ionique dans des électrodes capacitatives [11].

Les enjeux de la technologie RED consistent essentiellement en son adaptation à un environnement réel dans lequel les solutions aqueuses ont des compositions plus complexes que les

solutions simples utilisées en laboratoire. Les compositions de solution du monde réel sont moins contrôlables, conduisant à des changements de concentration et de température au cours du temps. De plus, la vraie eau de mer ou de rivière contient de nombreuses impuretés qui peuvent gêner considérablement le fonctionnement d'un système RED.

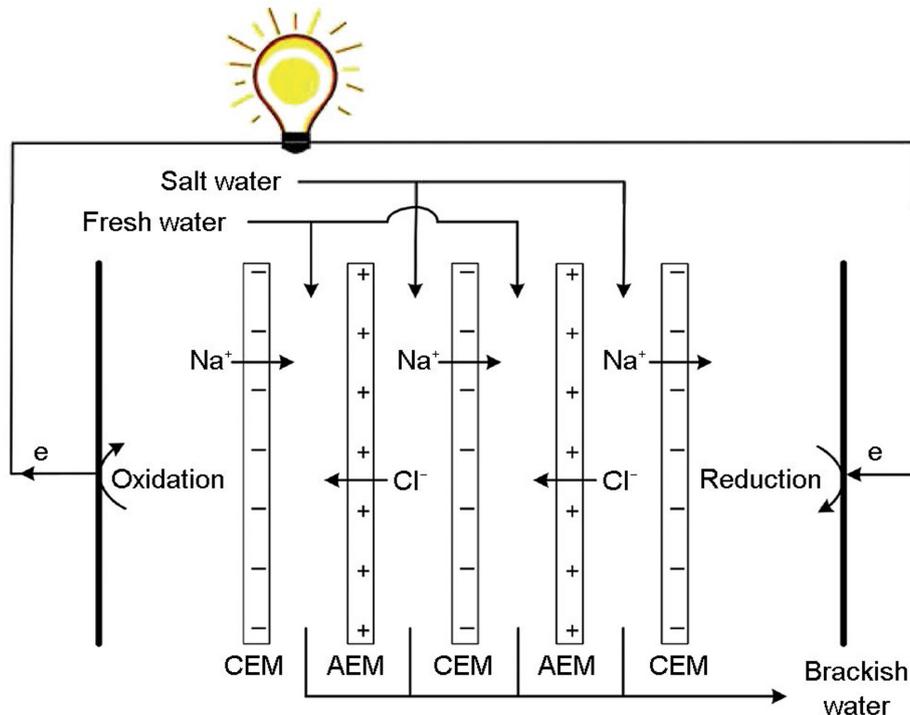


Figure 1.2 – Concept de l'électrodialyse inverse et la production d'électricité. CEM : membranes échangeuses de cations, AEM : membranes échangeuses d'anions (tiré de [12]).

Comme pour PRO [13], la technologie RED se situe au niveau des petites installations pilotes [14, 15]. Les principaux obstacles au développement industriel de ces techniques sont le coût élevé des membranes et la courte durée de vie due à l'encrassement (accumulation de poudres et croissance d'organismes vivants). Les prétraitements, comme le filtrage, sont coûteux en énergie : ils sont choisis comme un compromis entre la nécessité d'augmenter la durée de vie des membranes (ce qui diminue le coût de la substitution) et la nécessité de réduire le coût de l'énergie. L'amélioration de la perméabilité, de la conductivité et de la sélectivité des membranes est l'un des objectifs de la recherche fondamentale dans ce domaine [14, 15]. Une fois que les défis mentionnés précédemment auront été résolus, la technologie RED sera prête à être mise en œuvre à plus grande échelle, ce qui est susceptible de se produire dans les décennies à venir. Cette approche est actuellement mise en œuvre aux Pays-Bas sur la digue d'Afsluitdijk par une usine opérée par la société RedStack.

1.1.2.3 | Mélange capacitif (CapMix)

Parallèlement au développement des technologies PRO et RED, de nouvelles approches pour la production d'énergie à partir des gradients de salinité ont été développées ces dernières années. De nouvelles technologies telles que les systèmes capacitifs [16,17] ou les batteries au sel [18] ont été proposées, sans atteindre un niveau de maturité technologique élevé. Parmi les nouvelles méthodes alternatives se trouve la méthode dite de "mélange capacitif" (Capacitive Mixing, CapMix) qui permet l'extraction de l'énergie bleue en effectuant le mélange de l'eau salée et l'eau douce entre les électrodes d'un supercondensateur à double couche électrique : les électrodes sont chargées lorsqu'elles sont immergées dans l'eau de mer (adsorption d'ions) et déchargées lorsqu'elles sont immergées dans l'eau douce (désorption des ions). Depuis, le progrès de la compréhension fondamentale et le développement pratique de cette idée ont été remarquables [19,20].

Faire ce processus dans la direction opposée permet d'éliminer les ions de la solution par une technique appelée Déionisation Capacitive (CDI) qui offre une alternative aux techniques de dessalement à base de membranes [21,22]. A partir de deux volumes d'eau saumâtre, le processus de charge se fait dans l'un de ces volumes : les ions sont adsorbés dans les électrodes et de l'eau pure est produite. Ensuite, le processus de décharge se fait dans l'autre volume d'eau salée, augmentant sa concentration en sel. Il y a encore beaucoup de questions ouvertes sur la meilleure façon de faire ce processus. Nous reviendrons sur cette technique dans la partie 1.1.3.3.

1.1.3 | Utilisations des supercondensateurs pour CapMix et CDI

1.1.3.1 | Les condensateurs à double couche électrique

Un condensateur à double couche électrique (Electric Double Layer Capacitor, EDLC) ou supercondensateur est un dispositif de stockage d'énergie à l'interface électrolyte/électrode exploitant l'adsorption d'ions à la surface de l'électrode. Le stockage de la charge à la surface de l'électrode sans réaction redox permet une puissance spécifique très élevée par rapport aux batteries tandis que l'énergie spécifique est bien inférieure. Un autre avantage d'un condensateur à double couche électrique réside dans sa capacité de subir plusieurs cycles de charge/décharge sans être abîmé. De plus, la quantité d'énergie stockée peut atteindre des valeurs très élevées grâce à l'augmentation des surfaces spécifiques des électrodes.

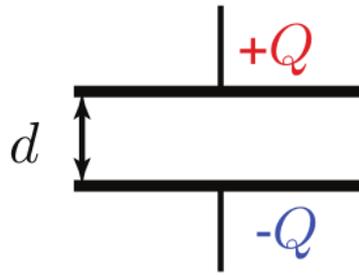


Figure 1.3 – Schéma représentatif d'un condensateur conventionnel.

Commençons par rappeler brièvement les caractéristiques d'un tel condensateur conventionnel, constitué de deux plaques conductrices (électrodes) parallèles de surface A séparées par une couche d'un milieu diélectrique d'épaisseur d (voir la Figure 1.3). Le rapport entre la charge Q (en coulombs) accumulée sur l'électrode et la différence de potentiel $\Delta\Psi$ (en volts) appliquée entre les électrodes est donné par la capacité :

$$C = \frac{Q}{\Delta\Psi} \quad (1.4)$$

Pour un condensateur diélectrique à électrodes planes, cette capacité est inversement proportionnelle à la distance séparant les deux électrodes :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (1.5)$$

avec ϵ_0 la permittivité dans le vide et ϵ_r la permittivité relative du milieu diélectrique. Outre la capacité, une des propriétés essentielles d'un condensateur est l'énergie stockée au sein du système, donnée par :

$$E = \frac{1}{2} C \Delta\Psi^2 \quad (1.6)$$

où $\Delta\Psi$ est la différence de potentiel (d.d.p.) appliquée entre les bornes du condensateur et C est la capacité du système.

Dans le cas d'un EDLC, les électrodes sont séparées par un électrolyte. Les matériaux utilisés pour les électrodes dans les supercondensateurs sont généralement des matériaux poreux afin d'obtenir une surface spécifique très élevée de l'électrode. La capacité du système dépend principalement des propriétés électrochimiques du matériau de l'électrode ainsi que la nature des espèces chimiques présentes dans la solution de l'électrolyte et sa concentration en ions. L'augmentation de la capacité avec la concentration en ions de l'électrolyte a été largement étudiée dans la littérature expérimentale [23, 24]. En effet, puisque la charge développée à la

surface de l'électrode dépend des échanges d'ions entre l'électrolyte et l'interface de l'électrode, la charge et par conséquent la capacité du système augmente avec la concentration en ions de l'électrolyte. Comme l'énergie stockée dans le système est directement liée à la capacité, l'amélioration de cette dernière est nécessaire pour optimiser les performances du condensateur. La capacité totale d'un condensateur à double couche électrique est liée aux capacités des deux interfaces électrolyte/électrode négative et électrolyte/électrode négative positive par :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C^-} + \frac{1}{C^+} \quad (1.7)$$

où C^- et C^+ sont respectivement les capacités de l'électrode négative et de l'électrode positive. En jouant sur la compatibilité entre la structure de l'électrode et la structure de l'électrolyte, la capacité ainsi que l'énergie stockée dans le système peuvent être augmentées [25].

Le stockage d'énergie par un supercondensateur EDLC se fait grâce un processus non faradique, c'est-à-dire via uniquement un mécanisme d'adsorption d'ions à la surface des électrodes et sans réaction chimique d'oxydoréduction (contrairement au cas des batteries). Le mot "double-couche" découle de la polarisation de la surface métallique associée à la formation d'une zone de charge électrique dans le liquide à l'interface, résultant de la migration des ions. Afin de décrire ce phénomène, plusieurs modèles de double couche ont été développés. Le premier modèle d'EDL a été proposé par Helmholtz en 1879 [26], dans lequel une seule couche d'ions (plus précisément de contre-ions) est adsorbée à la surface et la double couche est considéré comme un simple condensateur dont la capacité est égale à :

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (1.8)$$

où A est la surface de l'électrode, ϵ_r est la permittivité relative de l'électrolyte, ϵ_0 est la permittivité du vide et d est la distance entre la surface de l'électrode et les ions adsorbés. Plus tard, Gouy et Chapman [27, 28] ont fait un progrès significatif dans cette théorie par l'introduction d'un modèle diffusif de la double couche, lié à l'agitation thermique, où le potentiel diminue de façon exponentielle à travers la double couche. Cette chute de potentiel est marquée par une distance caractéristique, dépendante de la concentration de l'électrolyte, appelée distance d'écrantage ou distance de Debye dans le modèle de Debye-Hückel (qui sera introduit dans la partie 1.3.1). Aujourd'hui un des modèles utilisés pour la description de l'EDL est celui de Stern [29], qui combine les deux modèles précédents en prenant en compte à la fois la couche dense de Helmholtz (appelée aussi couche de Stern) et la couche diffuse de Gouy-Chapman. La

capacité de la double couche est alors exprimée par :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (1.9)$$

où C_H et C_{GC} correspondent respectivement aux capacités de la couche dense d'Helmholtz et la capacité de la couche diffuse de Gouy-Chapman.

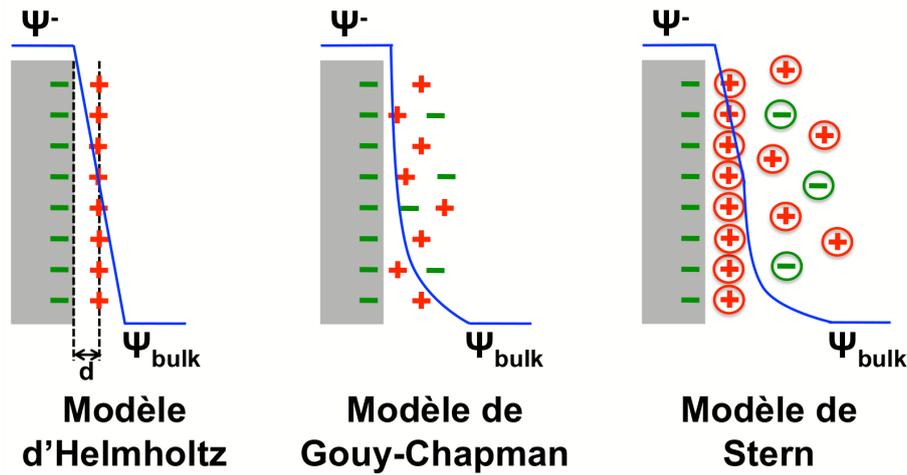


Figure 1.4 – Illustration des trois modèles classiques pour la description de la double couche électrique et du potentiel électrostatique correspondant (tirée de la référence [30]).

Tous ces modèles sont basés sur des théories de champ moyen où chaque ion interagit avec le champ électrostatique moyen créé par les autres sites dans un solvant continu représenté par sa constante diélectrique. Cependant, compte tenu de la nature discrète des espèces chargées en solution considérées dans ces modèles, les effets électrostatiques au delà du champ moyen ainsi que les effets de volume exclu sont négligés et les corrélations ioniques ne sont pas pris en compte. Ces modèles ne sont donc valables que pour des électrodes planes de charge uniforme et des solutions très diluées.

1.1.3.2 | Mélange capacitif et cycle thermodynamique de Brogioli

En 2009, Brogioli a démontré la faisabilité du mélange capacitif (CapMix) par une alternance de cycles charge/décharge d'un supercondensateur en utilisant de l'eau à haute/faible concentration en sel comme électrolyte [16]. Le cycle thermodynamique, analogue à celui des moteurs thermiques, est réalisé dans une cellule composée de deux électrodes poreuses mises en contact avec les solutions d'alimentation, alternativement concentrées et diluées. Un courant est amené à traverser la cellule dans une direction lors du chargement des électrodes, puis dans la direction

opposée lors de la décharge. Le cycle est représenté sur la Figure 1.5. En commençant par la cellule remplie de la solution à haute salinité, les étapes sont les suivantes :

- Phase (A) : La cellule, remplie d'eau salée, est portée d'un potentiel initial φ_D à un potentiel final φ_{charge} grâce à une alimentation externe. Dans cette phase, la charge des électrodes augmente de Q_2 jusqu'à Q_1 et de l'énergie est stockée dans la cellule.
- Phase (B) : L'alimentation externe est déconnectée (circuit ouvert). Les charges dans les électrodes restent alors fixes à Q_1 et l'eau concentrée en sel est remplacée par de l'eau douce. Au cours de ce processus, la différence de potentiel entre les électrodes augmente. Cette augmentation est souvent estimée par les ingénieurs grâce à la solution de l'équation de Gouy-Chapman qui relie la densité surfacique de charge σ et la différence de potentiel φ entre l'électrode et la solution de bulk par l'expression :

$$\varphi = \frac{2k_B T}{e} \sinh^{-1} \left(\frac{\sigma}{\sqrt{8C\epsilon_0\epsilon_r k_B T}} \right) \quad (1.10)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, e la charge élémentaire, C la capacité, ϵ_0 la permittivité dans le vide et ϵ_r la permittivité relative de l'électrolyte. La tension augmente de φ_{charge} à φ_B , et la quantité d'énergie stockée dans la cellule augmente également, en raison de la diminution de la capacité.

- Phase (C) : Les électrodes sont maintenant connectées à un circuit externe à travers lequel elles se déchargent jusqu'à ce que la différence de potentiel entre elles atteigne la valeur d'alimentation φ_{charge} . Par conséquent, dans cette phase, l'énergie est extraite de la cellule et la charge des électrodes revient à Q_2 .
- Phase (D) : Les électrodes sont déconnectées du circuit externe (circuit ouvert) et la cellule électrochimique est rincée de nouveau avec la solution salée. La charge dans l'électrode reste fixe à Q_2 et la différence de potentiel diminue à φ_D en raison de l'augmentation de la capacité.

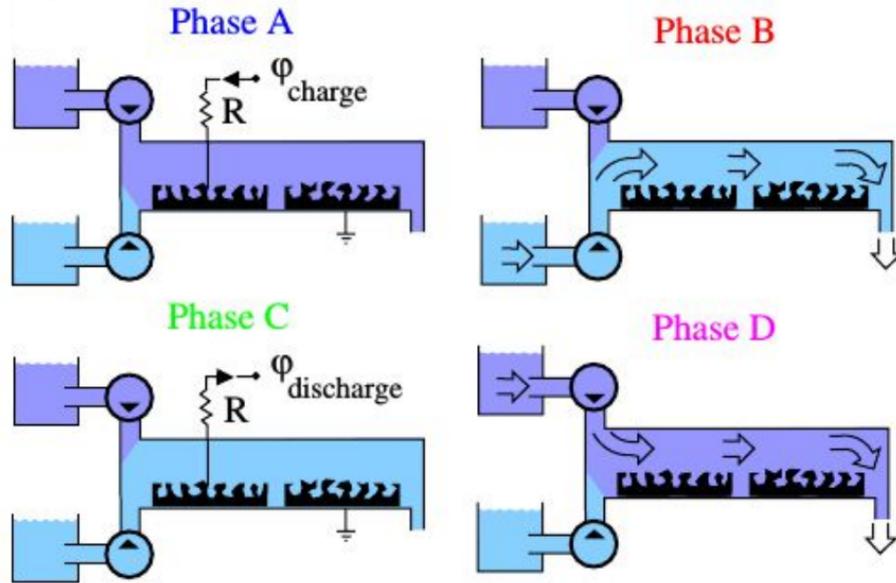


Figure 1.5 – Représentation schématique des quatre étapes du cycle CapMix (tirée de la référence [16]). Le cycle commence par la cellule remplie de la solution à haute salinité. Étape A : Un courant circule dans une direction. Étape B : le circuit est ouvert. Le liquide dans la cellule est échangé avec la solution d'alimentation à faible salinité. Étape C : Un courant circule dans le sens opposé par rapport à l'étape A. Étape D : Le circuit est ouvert. Le liquide dans la cellule est échangé avec la solution d'alimentation à haute salinité.

Le cycle représenté sur la Figure 1.6 est capable d'extraire une quantité de travail W parce que la capacité de la cellule dépend de la concentration en sel de l'électrolyte. En regardant le travail par cycle, nous avons :

$$\begin{aligned}
 W &= - \oint \varphi(t) \frac{dQ}{dt} dt \\
 &= - \int_A \varphi(t) \frac{dQ}{dt} dt - \int_B \varphi(t) \frac{dQ}{dt} dt - \int_C \varphi(t) \frac{dQ}{dt} dt - \int_D \varphi(t) \frac{dQ}{dt} dt
 \end{aligned} \tag{1.11}$$

or le circuit est ouvert pendant la phase B et D d'où :

$$\int_B \varphi(t) \frac{dQ}{dt} dt = \int_D \varphi(t) \frac{dQ}{dt} dt = 0 \tag{1.12}$$

Si l'on considère $\Delta\varphi$ la différence de potentiel appliquée entre les électrodes pendant la charge, l'énergie extraite par cycle peut s'écrire :

$$\begin{aligned}
 E_{cycle} = W &= - \int_A \varphi_A dQ - \int_C \varphi_C dQ \\
 &= - \int_{Q_D}^{Q_A} \varphi_A dQ - \int_{Q_B}^{Q_C} \varphi_A dQ \\
 &= - \int_{C_2\Delta\varphi}^{C_1\Delta\varphi} \frac{Q}{C_1} dQ - \int_{C_1\Delta\varphi}^{C_2\Delta\varphi} \frac{Q}{C_2} dQ \\
 &= - \frac{\Delta\varphi^2}{2C_1} (C_1^2 - C_2^2) - \frac{\Delta\varphi^2}{2C_2} (C_2^2 - C_1^2) \\
 &= - \frac{\Delta\varphi^2}{2} (C_1^2 - C_2^2) \left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_2} \right) \\
 &= \frac{1}{2} \frac{(C_1 - C_2)^2}{C_{eff}} \Delta\varphi^2
 \end{aligned} \tag{1.13}$$

où

$$\frac{1}{C_{eff}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \tag{1.14}$$

Par conséquent, effectuer le mélange de cette manière a permis d'extraire de l'énergie d'une différence de salinité. Comme nous l'avons précisé précédemment, l'utilité des supercondensateur réside dans l'augmentation de la capacité, en particulier l'augmentation de la quantité $\frac{1}{2} \frac{(C_1 - C_2)^2}{C_{eff}} \Delta\varphi^2$ dans l'équation 1.13. L'énergie extraite par cycle exprimée dans l'équation 1.13 peut être également estimée à partir du graphique de l'évolution du potentiel en fonction de la charge (voir Figure 1.6).

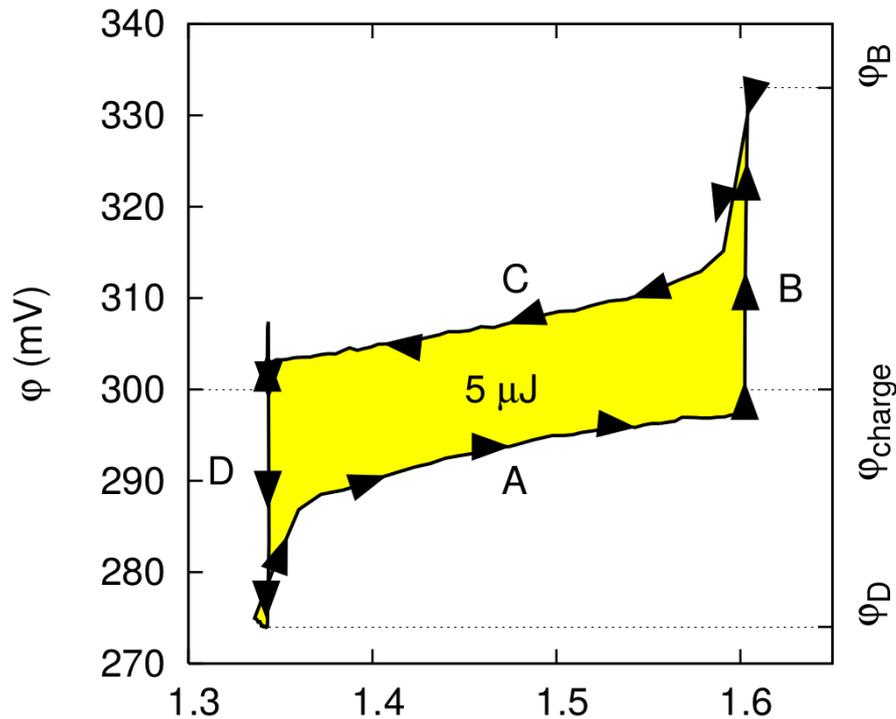


Figure 1.6 – Représentation du cycle CapMix en quatre étapes sur l'évolution du potentiel φ en fonction de la charge Q tel que publié dans [16]. La zone jaune représente l'énergie extraite par cycle. Dans ce cas, l'eau est utilisée avec des concentrations en NaCl de 24 mM et 0.6 M et la cellule est soumise à une d.d.p. de 300 mV.

Il est important de noter qu'un seul cycle est représenté sur la figure 1.6, où A, B, C et D correspondent au quatre phases de ce cycle, décrites précédemment. Cette représentation est particulièrement utile, car l'énergie extraite le long du cycle est égale à l'aire de la surface fermée. Elle permet par ailleurs de souligner l'analogie avec les cycles des moteurs thermiques utilisés pour extraire l'énergie des différences de température. Dans ce cas, le graphique du potentiel en fonction de la charge est remplacé par un graphique de pression en fonction du volume et les phases A, B, C et D correspondent à la compression, au chauffage, à l'expansion et au refroidissement.

1.1.3.3 | Désalinisation par déionisation capacitive

Le chargement de la double couche électrique (electric double layer, EDL) implique l'attraction des contre-ions (les ions porteurs de charge de signe opposé à celle de l'électrode) et la répulsion des co-ions (les ions porteurs de charge de même signe que celle de l'électrode) de la surface conductrice. Selon la prédiction de la théorie Gouy-Chapman-Stern dans la limite de faible densité de charge, l'écrantage complet de la charge sur le conducteur pourrait avoir lieu avec

une égalité parfaite des contre-ions attirés et des co-ions repoussés, de sorte que la charge de l'électrode est compensée par celle du liquide sans que la concentration totale en ions (contre-ions et co-ions) ne varie par rapport au bulk de l'électrolyte. Ceci est valable quand la chute de potentiel à travers les double-couches est bien inférieure à $k_B T/e$ (25 mV).

Aux tensions plus élevées, la densité des ions à proximité de l'électrode devient supérieure à la concentration dans le bulk de l'électrolyte, c'est-à-dire que les contre-ions attirés sont plus nombreux que les co-ions repoussés : ceci est prédit théoriquement (par exemple, dans Gouy-Chapman-Stern) et observé dans les expériences. Lorsque deux électrodes sont chargées dans une solution, une partie du sel est effectivement stockée dans les EDL. Cette forme d'adsorption de sel est exploitée par la technique dite déionisation capacitive (capacitive deionization, CDI) [31,32], qui vise à éliminer le sel des solutions en appliquant une différence de potentiel électrique sur deux électrodes, souvent constituées de carbone poreux. Les anions sont retirés de l'eau et stockés dans l'électrode à polarisation positive, tandis que les cations sont stockés dans l'électrode polarisée négativement. Aujourd'hui, la CDI est principalement utilisée pour le dessalement de l'eau saumâtre, une eau à concentration en sel faible ou modérée (inférieure à 10 g L^{-1}) [21,22,33]. Comparée à d'autres technologies de désalinisation, comme l'osmose inverse, la CDI est un processus à basse pression et devrait donc, du moins pour les eaux saumâtres, consommer moins d'énergie [34].

1.2 | Les carbones poreux comme matériau d'électrode

Le choix du matériau de l'électrode est d'une importance cruciale compte tenu de son influence directe sur les performances du supercondensateur. Parmi les matériaux utilisés dans les électrodes des supercondensateurs, le carbone présente l'avantage d'être à la fois bon conducteur et très stable électrochimiquement. Par ailleurs, l'utilisation de carbone comme matériau d'électrode permet de synthétiser des structures avec de très grandes surfaces spécifiques ($> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). On distingue principalement deux familles de structures pouvant être obtenues à partir du carbone :

- Les structures ordonnées : les oignons de carbones [35], les nanotubes de carbone [36,37], le graphène [38,39], etc.
- Les structures désordonnées : les carbones activés [40], les carbones dérivés de carbure [41–43], etc.

1.2.1 | Particularité des carbones poreux

Les structures poreuses (en particulier désordonnées) possèdent l'avantage de présenter des capacités nettement plus élevées que les structures non poreuses. Dans un supercondensateur (Figure 1.7), la charge est stockée via l'adsorption des ions dans les pores des électrodes. La structure poreuse de l'électrode permet de stocker plus de charge par rapport à une géométrie conventionnelle (plane ou cylindrique) car d'une part, elle permet d'augmenter la surface de contact avec l'électrolyte et d'autre part les pores permettent d'écranter la répulsion entre les ions de même signe [44]. Le supercondensateur fonctionne à une tension inférieure au potentiel standard d'oxydoréduction des ions en solution pour éviter les réactions faradiques (redox) qui d'une part déchargeraient le supercondensateur, et d'une autre part participeraient à la dégradation de l'électrolyte. La communauté scientifique s'est concentrée sur ces dispositifs après la découverte notable d'une augmentation anormale de la capacité pour des électrodes ayant une taille de pore typique proche de la taille des ions [45].

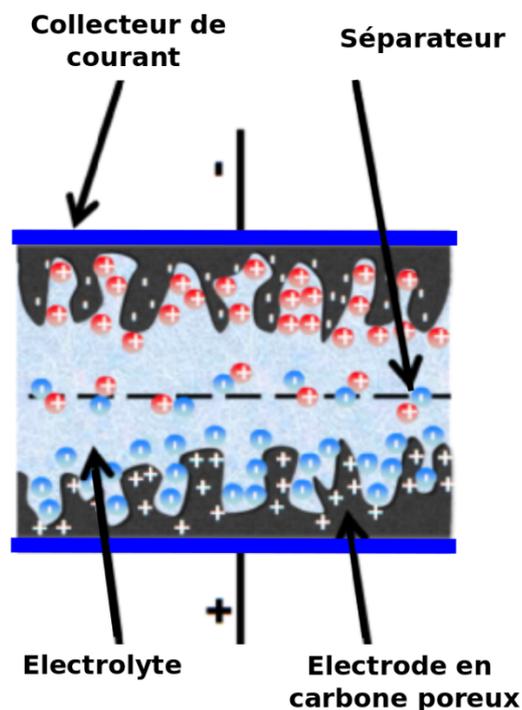


Figure 1.7 – Représentation schématique d'un supercondensateur. Grâce à la structure poreuse, le matériau de l'électrode écranter la répulsion entre les co-ions.

L'utilisation d'électrodes en carbone poreux a déjà montré son succès pour le développement des supercondensateurs, actuellement utilisés par exemple pour récupérer l'énergie lors du

freinage des véhicules et diminuer ainsi significativement leur consommation énergétique. Ces dernières années, la recherche sur ces matériaux a conduit au développement d'électrodes poreuses ayant une très grande surface interne [45]. Parmi les matériaux utilisés dans la fabrication des électrodes poreuse nous pouvons citer notamment le carbone dérivé de carbure (CDC) qui combine une conductivité élevée à une surface pouvant atteindre $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Les carbones dérivés de carbure possèdent trois propriétés permettant de jouer un rôle de premier plan dans l'augmentation de performances des supercondensateurs. Ils présentent l'avantage d'avoir une structure extrêmement désordonnée, d'avoir une surface de contact avec l'électrolyte très élevée et de permettre le contrôle des tailles de pores pendant la fabrication des électrodes. En effet, ils sont synthétisés à partir d'une réaction d'halogénéation (généralement chloration) de carbure métallique, comme par exemple de silicium (SiC) ou de titane (TiC) selon :



avec $M = (\text{Si}, \text{Zn}, \text{Ti})$. Le carbone ainsi obtenu est traité par la suite au dihydrogène afin de diminuer la quantité d'impuretés. La structure du carbone résultant est fortement dépendante de la température de synthèse. Plus la température augmente, plus la taille moyenne des pores est grande et plus la structure est ordonnée. Par exemple les CDC-800 et CDC-1200 synthétisés à 800 et 1200 °C présentent des tailles moyennes de pores de 7.5 Å et 9 Å. Ce contrôle de la taille des pores permet d'optimiser les propriétés capacitives de ces matériaux.

1.2.2 | Caractérisation expérimentale des carbones poreux

La taille moyenne des pores compte parmi les propriétés essentielles des carbones poreux. Cependant, la classification des pores est relativement ambiguë. Selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), il existe trois classes : les macropores dont la taille est supérieure à 50 nm, les mésopores dont la taille est comprise entre 2 nm et 50 nm et les micropores (parfois appelés nanopores) de taille inférieure à 2 nm [46]. Expérimentalement, la distribution de la taille des pores est couramment analysée par la méthode d'adsorption de gaz, à partir d'isothermes d'adsorption d'azote ou d'argon, qui consiste à déterminer le volume de gaz adsorbé dans le matériau poreux en fonction de la pression du gaz. Des calculs de type "Non-Local Density Functional Theory" (NLDFT) sont réalisés par la suite pour aboutir à la distribution de la taille des pores. La surface spécifique est souvent déterminée expérimentalement à partir de la quantité de gaz adsorbée dans les pores du matériau en utilisant l'équation "BET"

(Brunauer–Emmett–Teller) [47]. Cette méthode est basée sur une hypothèse qui suppose que les pores ont la forme de fentes. Néanmoins elle reste la méthode la plus utilisée dans les déterminations des surfaces spécifiques en raison de sa simplicité.

Du point de vue du stockage de l'électricité, et donc de l'utilisation d'électrodes de carbone pour les procédés CapMix et CDI, la propriété la plus importante à déterminer est la capacité électrique. Elle est déterminée expérimentalement à partir d'expériences de voltamétrie cyclique (cyclic voltammetry, CV), qui consistent à mesurer le courant en fonction de la différence de potentiel (avec une vitesse de balayage constante) entre les bornes d'une cellule électrochimique. Une fois que le potentiel maximal choisi est atteint, le potentiel de l'électrode de travail est varié dans la direction opposée pour revenir au potentiel initial. La charge de l'électrode est ensuite obtenue en intégrant le courant électrique lors de la décharge de la cellule électrochimique et la capacité expérimentale est finalement calculée à partir de la dérivée de la charge de l'électrode par rapport au potentiel. La voltamétrie cyclique est la méthode choisie par nos collaborateurs expérimentateurs au CIRIMAT pour déterminer les capacités des cellules électrochimiques étudiées. Cette méthode sera décrite en détail dans la partie 3.2. D'autres méthodes électrochimiques sont utilisées pour caractériser les supercondensateurs comme la spectroscopie d'impédance électrochimique qui permet notamment de mesurer la résistance interne des électrodes, et le cyclage galvanostatique qui, à l'opposé de la voltamétrie cyclique, consiste à mesurer le potentiel en fonction du courant appliqué aux bornes de la cellule.

1.3 | Modélisation des électrodes nanoporeuses

Lorsque les surfaces d'électrodes chargées rencontrent des fluides contenant des ions mobiles, des doubles couches électriques se forment via l'attraction d'un nuage de charge contre-ionique dans la phase fluide par la charge de surface de l'électrode. Comme déjà mentionné ci-dessus, cette double couche est étudiée depuis plus d'un siècle et revêt une importance capitale pour de nombreux processus en chimie physique, ainsi que pour les condensateurs à double couche électrique (EDLC) utilisés pour le stockage d'énergie.

1.3.1 | Limites des modèles classiques

D'un point de vue théorique, l'un des modèles les plus utilisés pour décrire les capacités à double couche électrique est le modèle de Debye-Hückel [48]. Ce modèle traite l'électrolyte comme des charges ponctuelles dans un milieu continu de permittivité relative ϵ_r , qui n'interagissent

que par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques à champ moyen comme dans la théorie de Poisson-Boltzmann (sur laquelle repose la théorie Gouy-Chapman déjà évoquée) dont c'est un cas limite où ces interactions sont très faibles. Parmi les modèles classiques de description des EDLs dans les matériaux macroporeux ou mésoporeux, la théorie de Poisson-Boltzmann est parfois étendue en introduisant des effets spécifiques à courte portée comme le volume exclu afin de rendre compte de la taille finie des ions [49], ou l'effet de leur solvatation.

Cependant, pour prédire la capacité d'électrodes nanoporeuses, les modèles traditionnels de l'électrochimie évoqués ci-dessus ne sont pas adaptés. Dans le contexte de l'énergie bleue et la désalinisation de l'eau de mer, l'état de l'art s'arrête pourtant à ces modèles qui reposent sur des descriptions continues de type champ moyen [20, 50], plus adaptées aux électrodes planes, ou dont les pores sont de grande taille par rapport aux ions de l'électrolyte et à la distance d'écrantage des interactions électrostatiques (longueur de Debye).

Lorsque deux solutions ioniques de concentrations différentes sont mises en contact à température et pression constantes, l'équilibre thermodynamique est atteint par diffusion d'espèces ioniques jusqu'à extinction des gradients de concentration. Si, en revanche, seule une partie des espèces est autorisée à traverser la frontière des deux solutions, par exemple en raison d'une membrane semi-perméable, les gradients de concentration existeront à travers la frontière même à l'équilibre. Une telle situation est appelée équilibre de Donnan [51]. Cette situation se présente également lorsque les contre-ions sont attirés à l'intérieur des micropores de l'électrode sous une tension appliquée, et la concentration en sel dans les pores devient différente de celle dans le bulk de l'électrolyte. Le modèle de Donnan peut être appliqué de manière raisonnable tant que le rayon des pores est plus petit ou comparable à la longueur de Debye. Ce modèle repose sur un équilibre entre d'une part le réservoir d'électrolyte (bulk) et d'autre part les micropores de l'électrode, considérés comme une phase uniforme, avec une différence de potentiel Ψ_D (potentiel de Donnan) par rapport au bulk. Toutefois, un modèle de Donnan-modifié est largement utilisé dans les estimations de la capacité des électrodes utilisées pour l'extraction d'énergie du gradient de salinité et la déionisation capacitive [52, 53]. Il consiste à prendre en plus en compte des effets supplémentaires en considérant une force d'attraction supplémentaire pour que l'ion passe des macropores aux micropores, décrite par un potentiel chimique d'attraction [54]. De cette manière, il sera possible d'inclure dans le modèle le fait que même à une tension nulle, le sel neutre s'adsorbe déjà dans le matériau carboné.

Cependant, dans les supercondensateurs à double couche électrique, fabriqués à partir de matériau nanoporeux, la taille des ions hydratés est du même ordre que celle des pores, ce qui

pose un défi théorique important. L'un des objectifs de cette thèse est d'évaluer la capacité de ces modèles continus à prédire les propriétés de ces systèmes poreux impliqués dans l'extraction d'énergie bleue par CapMix en les comparant aux résultats expérimentaux. En effet, ces modèles ont montré leurs insuffisances dans les matériaux poreux avec d'autres électrolytes comme les liquides ioniques. Par ailleurs, les corrélations ioniques dans les électrolytes aqueux évoqués dans ce travail, qui sont particulièrement fortes dans les gammes de concentration des systèmes étudiés, ne sont pas prises en compte dans ces modèles théoriques. De ce fait, ils ne permettent ni de comprendre les processus impliqués ni de prédire les propriétés de ces systèmes nanoporeux où les interactions au niveau moléculaire jouent un rôle essentiel [55, 56].

1.3.2 | Simulation moléculaire

Une compréhension fondamentale du mécanisme d'adsorption de cations et d'anions à l'intérieur des électrodes est essentielle pour prédire à la fois la capacité, la rétention de sel et leur dépendance à la concentration en sel de l'électrolyte, qui sont les facteurs clés régissant l'efficacité des processus CapMix et CDI. Alors que les expériences in-situ de diffraction de rayons X et de neutrons fournissent maintenant des informations à différentes échelles sur la localisation des ions à l'intérieur des électrodes [57, 58], les prédictions quantitatives des concentrations ioniques, ou de manière équivalente la capacité et l'adsorption de sel, reposent essentiellement sur des modèles continus de double couche électrique (EDL). Comme expliqué ci-dessus, ces modèles sont susceptibles d'échouer dans des conditions de confinement extrême à l'échelle nanométrique, où la nature discrète des ions et des molécules d'eau et leurs interactions avec la surface du carbone à l'échelle moléculaire jouent un rôle très important. Des travaux antérieurs sur des électrodes de CDC avec des liquides ioniques et des électrolytes organiques pour des applications des supercondensateurs EDLCs ont montré que la simulation moléculaire est un outil puissant pour étudier le stockage et le transport de charges dans cette limite [59–61] et qu'elle peut être utilisée comme point de départ pour une description multi-échelle de ces systèmes [62]. De telles simulations ont également mis en évidence le rôle de la solvatation des ions à l'interface et sous confinement [63–66].

Des électrolytes aqueux avec des modèles de matériaux à base de carbone ont déjà été étudiés par simulation moléculaire dans le contexte de la désalinisation par osmose inverse [67–69] ou de diodes nanofluidiques osmotiques [70]. La simulation moléculaire a aussi permis de mieux comprendre la structure et la dynamique de l'eau et des électrolytes aqueux dans les nanotubes et les nanopores de carbone [55, 71, 72]. Striolo et ses collaborateurs ont simulé de tels électrolytes

confinés entre des parois de carbone chargées en tant que cellules électrochimiques modèles pour la désalinisation [73,74] et ont proposé une revue des défis et des opportunités des modélisations des interfaces carbone-eau dans le contexte de la production d'énergie et la purification de l'eau [75]. Michaelides a également mis l'accent sur les défis associés à la description des interactions entre l'eau et les surfaces de carbone [76], ainsi que sur les propriétés particulières de l'eau sur le graphène [77] et les métaux en général [78]. Cependant, les travaux précédents avaient démontré l'importance de tenir compte de la polarisation des électrodes de carbone en contact avec des liquides ioniques en utilisant une méthode dans laquelle le potentiel entre les électrodes est maintenu fixe (dynamique moléculaire à potentiel constant) [79]. Dans le cas de systèmes aqueux, cette approche a été appliquée à de l'eau pure ou des paires d'ions afin de comprendre l'interface eau-platine [80–83]. Ces travaux soulignent la pertinence de la simulation moléculaire pour l'étude des systèmes impliqués dans les contextes de l'énergie bleue et la désalinisation de l'eau.

1.4 | Objectifs de la thèse

Cette introduction illustre l'idée générale de l'extraction de l'énergie bleue et la désalinisation de l'eau, notamment à partir des techniques CapMiX et CDI reposant sur la charge/décharge d'électrode à forte/faible concentration en sel. L'utilisation d'électrodes nanoporeuses de carbone semble une piste très prometteuse, mais les modèles traditionnels pour la détermination des quantités pertinentes (capacité électrique et quantité de sel adsorbé en fonction de la composition de l'électrolyte et de la différence de potentiel entre les électrodes) ne peuvent être utilisés dans ce cas où les interactions au niveau moléculaire jouent un rôle essentiel. C'est cette difficulté que nous proposons de surmonter grâce aux simulations de dynamique moléculaire, en nous appuyant sur les outils et méthodes développés lors de travaux antérieurs sur les supercondensateurs utilisant des liquides ioniques ou des électrolytes organiques dans des électrodes de carbone nanoporeux [59–61, 63].

Grâce aux simulations de dynamique moléculaire classique des électrodes de carbone dérivé de carbure en présence d'un électrolyte aqueux pour les applications ci-dessus, l'objectif de cette thèse est d'évaluer la quantité de charge stockée (capacité électrique) et la quantité d'ions adsorbée dans les électrodes en fonction de la différence de potentiel $\Delta\Psi$ entre les électrodes.

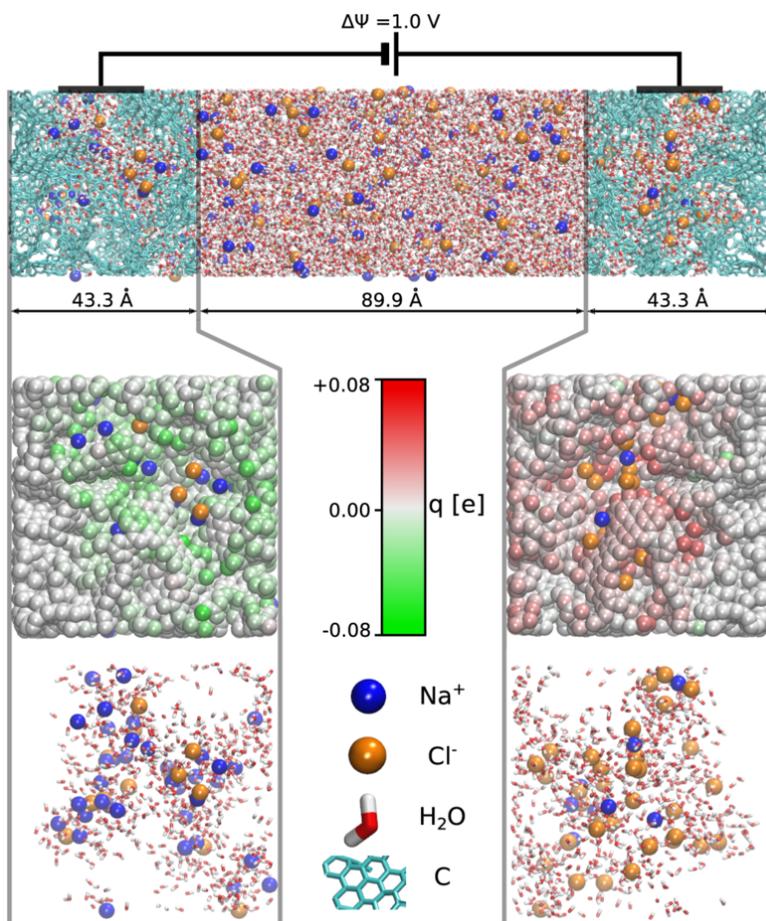


Figure 1.8 – Le système simulé (en haut) consiste en deux électrodes en carbone nanoporeux, avec une structure correspondant au CDC-800 (couleur cyan) et une solution aqueuse de NaCl servant d'électrolyte (ici à 1.0 M; le sodium est présenté en bleu, chlorure en orange, oxygène en rouge et hydrogène en blanc). Une différence de potentiel de 1.0 V est appliquée entre les électrodes et la charge q de chaque atome d'électrode fluctue en réponse à la configuration instantanée de l'électrolyte (voir l'échelle de couleur dans les panneaux centraux, où l'eau n'est pas représentée). Les parties inférieures illustrent l'électrolyte confiné dans les électrodes (Illustration M. Simoncelli).

L'un des défis principaux pour le cas des solutions aqueuses est qu'il n'est pas possible de décrire les molécules d'eau et les ions pertinents par des modèles à gros-grains tels que ceux utilisés précédemment pour les liquides ioniques. Le nombre de sites par molécules reste comparable, cependant la taille des molécules est bien inférieure, de sorte que le nombre de molécules pour un système de taille comparable est bien supérieur.

Dans le chapitre qui suit cette introduction, nous présentons brièvement la méthode de simulation de dynamique moléculaire et les propriétés d'intérêt pouvant être calculées à partir de cette technique ainsi que les différents systèmes étudiés dans cette thèse.

Dans le troisième chapitre, nous cherchons à décrire correctement ces systèmes grâce aux

simulations de dynamique moléculaire et à comprendre les mécanismes à l'échelle moléculaire qui conduisent au stockage de la charge dans ces systèmes. Nous essayons également d'évaluer la pertinence des modèles traditionnels (Debye-Hückel, Poisson-Boltzmann et Donnan modifié) dans la description de ces systèmes et nous comparons leurs prédictions aux résultats expérimentaux et de simulation moléculaire.

Dans le quatrième chapitre, nous étudions l'influence de la structure de l'électrode de carbone sur les performances des supercondensateurs aqueux, en particulier l'effet de la porosité et le rôle du caractère graphitique sur la capacité de l'électrode, en combinant expériences et simulations moléculaires. Dans le cadre de cette étude, nous simulons des systèmes tels qu'illustrés sur la Figure 1.8, pour un sel de chlorure de sodium à deux concentrations en sel (0.5 et 1.0 M), avec deux structures différentes de carbone poreux de type CDC ainsi qu'une structure plane de graphite.

Le cinquième chapitre est consacré à l'effet de la nature chimique du sel dans la solution aqueuse. Pour aborder cet effet, nous étudions une série de chlorures d'alcalin : chlorure de lithium (LiCl), chlorure de potassium (KCl) et chlorure de sodium (NaCl). Cette série chimique nous permet d'étudier systématiquement l'effet du rayon de l'ion (qui influe notablement sur l'énergie libre d'hydratation) sur les propriétés observées.

Enfin, nous clôturons cette thèse par une conclusion générale dans laquelle nous rappelons les principaux résultats obtenus dans ce travail et nous proposons de nouvelles pistes pour de futurs travaux.

Méthodes de simulation moléculaire

Sommaire

2.1	Introduction	28
2.2	Dynamique moléculaire	29
2.2.1	Algorithme de Verlet	29
2.2.2	Choix du pas de temps	31
2.2.3	Champs de force	31
2.2.4	Conditions aux limites périodiques	32
2.2.5	Sommation d'Ewald	34
2.2.6	Algorithme SHAKE	36
2.2.7	Ensemble thermodynamique	36
2.2.7.1	Dynamique moléculaire dans l'ensemble micro-canonique (NVE)	36
2.2.7.2	Dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique NVT	37
2.2.7.3	Dynamique moléculaire dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT)	38
2.2.8	Propriétés physiques	38
2.2.8.1	Densité	39
2.2.8.2	Fonctions de distribution radiale	39
2.2.8.3	Nombre de coordination	40
2.3	Modélisation de l'électrolyte	41
2.4	Modélisation de l'électrode	43
2.4.1	Structures non poreuses	44
2.4.2	Structures poreuses	46
2.5	Simulation à potentiel constant	47
2.6	Paramètres de simulations	49

2.6.1	Structures poreuses	50
2.6.2	Structures planes	51

2.1 | Introduction

La modélisation moléculaire englobe toutes les méthodes, théoriques et computationnelles, utilisées pour modéliser ou imiter le comportement des molécules. Les méthodes sont utilisées dans les domaines de la chimie computationnelle, biologie computationnelle ou encore la science des matériaux afin d'étudier des systèmes moléculaires allant des petits systèmes chimiques aux grandes molécules biologiques et aux assemblages de matériaux. Les calculs les plus simples peuvent être effectués à la main, mais inévitablement les ordinateurs sont nécessaires pour effectuer la modélisation moléculaire de tout système de taille raisonnable.

L'utilisation du mot moléculaire implique clairement qu'il s'agit de l'échelle moléculaire. La connaissance des molécules est d'une grande importance pour de nombreuses théories ou applications. D'un autre côté, le mot "simulation" nous situe entre la théorie et l'expérimentation, en établissant un lien entre eux et en contribuant à l'un ou l'autre. La raison de l'utilisation des simulations réside dans deux faits. Premièrement, les résultats des simulations moléculaires peuvent être comparés avec des données provenant des expériences réelles pour mieux comprendre le comportement des systèmes. Deuxièmement, les résultats des calculs sont des données "pseudo-expérimentales" pour un système modèle, qui peuvent être utilisées pour valider des théories analytiques. En d'autres termes, certaines conditions (paramètres) de la simulation peuvent être modifiées pour étudier l'influence d'un effet donné sur les propriétés thermodynamiques et de transport.

La simulation moléculaire classique inclut les méthodes de dynamique moléculaire (MD) et de Monte Carlo (MC) et couvre des tailles de système allant de quelques angströms à quelques dizaines de nanomètres. La dynamique moléculaire permet l'étude des propriétés dynamiques du fait que l'évolution temporelle est fournie par la trajectoire du système dans l'espace des phases. Cependant, la méthode MD nécessite comme entrée l'état thermodynamique initial du système, qui peut être obtenu par exemple à partir d'une simulation de Monte Carlo.

Au sein de notre groupe, nous utilisons différentes techniques de simulation moléculaire et différents modèles (tout atomes ou "gros grains") pour étudier les phénomènes d'intérêt à l'échelle de temps et de longueur appropriée. Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter la méthode de simulation de dynamique moléculaire et certaines propriétés d'intérêt ainsi que les différents systèmes étudiés au cours de ce travail.

2.2 | Dynamique moléculaire

Le principe de la dynamique moléculaire classique consiste à simuler la trajectoire des atomes et/ou molécules) au cours du temps [84, 85]. Il se base sur la description du mouvement des particules par la mécanique classique. Deux approximations simplificatrices sont alors considérées :

- i) La vitesse des particules est faible par rapport à celle de lumière.
- ii) Le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux.

Soit \mathbf{r}^N l'ensemble des vecteurs qui localisent les positions de chaque atome dans un système, $\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$. Les particules du système ont chacune $d = 3$ degrés de liberté. Nous supposons que les N particules ponctuelles interagissent à travers un potentiel continu, $U(\mathbf{r}^N)$. Ce potentiel de paire est un modèle d'interaction entre deux particules. Soit m_i la masse d'une particule i , et soit $\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U$ la force totale agissant sur la particule i au temps t . L'équation du mouvement de Newton pour chaque particule, $i = 1, \dots, N$, peut alors s'écrire :

$$\begin{cases} \mathbf{v}_i = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \\ \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{1}{m_i} \mathbf{F}_i \end{cases} \quad (2.1)$$

Ces deux équations sont résolues numériquement par la méthode des différences finies, par exemple avec l'algorithme de Verlet.

2.2.1 | Algorithme de Verlet

L'algorithme de Verlet est une méthode numérique utilisée pour intégrer les équations du mouvement de Newton [86]. Il est fréquemment utilisé pour calculer des trajectoires de particules dans les simulations de dynamique moléculaire. L'algorithme a été utilisé pour la première fois en 1791 par Delambre et a été redécouvert plusieurs fois depuis lors, le plus récemment par Loup Verlet dans les années 1960 pour une utilisation dans la dynamique moléculaire. L'intégrateur de Verlet fournit une bonne stabilité numérique, ainsi que d'autres propriétés importantes dans les systèmes physiques, telles que la réversibilité temporelle et la préservation de la forme symplectique sur l'espace de phase, avec un coût de calcul additionnel négligeable.

L'idée de base est d'écrire une expansion de Taylor des coordonnées d'une particule $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ et $\mathbf{r}(t - \Delta t)$, avec Δt le pas de temps :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{\partial \mathbf{r}(t)}{\partial t} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathbf{r}(t)}{\partial t^2} \Delta t^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \mathbf{r}(t)}{\partial t^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.2)$$

et

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \frac{\partial \mathbf{r}(t)}{\partial t} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathbf{r}(t)}{\partial t^2} \Delta t^2 - \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \mathbf{r}(t)}{\partial t^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4). \quad (2.3)$$

En faisant la somme des équations 2.2 et 2.3 on obtient :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.4)$$

où

$$\mathbf{a} = \frac{\partial^2 \mathbf{r}(t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{m} \nabla U$$

est l'accélération de la particule.

Cet algorithme est à la fois simple à mettre en œuvre, assez précis et stable, ce qui explique sa grande popularité dans les calculs MD. L'inconvénient de cet algorithme est sa faible précision pour la détermination de la vitesse de la particule. Bien que le calcul de la vitesse ne soit pas nécessaire pour intégrer les équations du mouvement, la connaissance de la vitesse est importante. Par exemple, pour contrôler la stabilité d'une solution des équations de mouvement, il faut surveiller la conservation totale d'énergie $E = K + U$, et le calcul de l'énergie cinétique nécessite la connaissance de la vitesse. L'expression de la vitesse est obtenue en soustrayant l'équation 2.3 de l'équation 2.2 :

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2\Delta t} [\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)] + O(\Delta t^2) \quad (2.5)$$

Cette expression est précise à l'ordre Δt^2 , ce qui est considérablement moins bon que pour les coordonnées. Pour surmonter cet inconvénient, on utilise des estimations plus précises de la vitesse, par exemple, l'algorithme dit de "Verlet-vitesse". Cet algorithme fournit à la fois les positions et les vitesses en même temps :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 \\ \mathbf{v}(t + \Delta t/2) &= \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)\frac{\Delta t}{2} \\ \mathbf{a}(t + \Delta t) &= -\frac{\nabla U(\mathbf{r}(t + \Delta t))}{m} \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t + \Delta t/2) + \mathbf{a}(t + \Delta t)\frac{\Delta t}{2} \end{aligned} \quad (2.6)$$

2.2.2 | Choix du pas de temps

L'intégration des équations de mouvement est assurée par l'algorithme de Verlet [86], qui présente l'avantage de réversibilité, et ne nécessite qu'une seule évaluation des forces, étape la plus coûteuse pour un calcul de dynamique moléculaire. Pour le choix du pas de temps Δt , il faut trouver le meilleur compromis entre le temps de calcul et la stabilité numérique, ce qui permet de réaliser de longues simulations avec des résultats fiables en un minimum de temps. Il est important, notamment, que le pas de temps soit inférieur aux temps caractéristiques des mouvements des molécules. Cependant, le pas de temps doit également être suffisamment faible pour permettre de conserver l'Hamiltonien total du système, et ainsi son énergie. En outre, un temps plus faible qu'une femtoseconde ne ferait dans notre cas que ralentir inutilement le temps de calcul sans présenter d'intérêt supplémentaire.

2.2.3 | Champs de force

Dans les simulations moléculaires classiques, l'interaction totale entre les particules est la somme de différents termes représentant des interactions différentes, chacun étant approximé par un potentiel ne dépendant que de leurs positions relatives :

$$\begin{aligned}
 U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = & \sum_{\text{liaisons}} K_r (l - l_{eq})^2 + \sum_{\text{angles}} K_\Theta (\Theta - \Theta_{eq})^2 + \sum_{\text{dièdres}} K_\phi [1 + \cos(n\phi - \gamma)] \\
 & + \sum_i \sum_{j>i} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

où les trois premiers termes sont responsables des interactions intramoléculaires : l , Θ et γ sont des longueurs de liaison, angles entre liaisons et angles dièdres et K sont des constantes de force. Le quatrième terme correspond à l'interaction "non liée" de Van der Waals : σ , ϵ sont les paramètres de potentiel de Lennard-Jones. La signification physique de σ et ϵ est illustrée sur la Figure 2.1. Le potentiel de Lennard-Jones change de signe en $r = \sigma$, mais la valeur minimale $-\epsilon$, appelée aussi profondeur du puits de potentiel, se produit à $r_m = 2^{1/6}\sigma$. Les règles de combinaison standard de Lorentz-Berthelot sont utilisées pour déterminer les combinaisons de σ et ϵ pour différentes espèces [84] :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \tag{2.8}$$

et

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.9)$$

Le cinquième terme dans l'Eq. 2.7 est l'interaction de Coulomb, avec q_i, q_j les charges des particules et ϵ_0 la permittivité diélectrique. Les contributions des termes dans l'Eq. 2.7 ne sont pas d'importance égale et certains d'entre eux peuvent être négligés. Dans cette étude, nous utilisons des molécules rigides, c'est-à-dire que les positions relatives des atomes dans une molécule sont gelées. Toutes les interactions intramoléculaires sont ignorées et $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ se réduit à :

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \sum_{j>i} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.10)$$

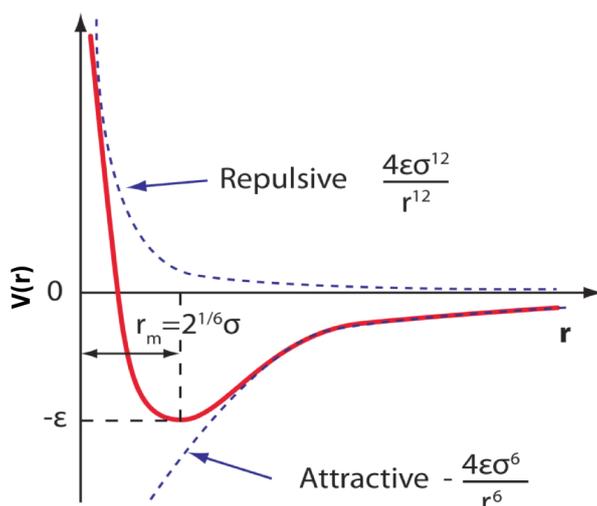


Figure 2.1 – Potentiel de Lennard-Jones (tirée de la référence [87]).

2.2.4 | Conditions aux limites périodiques

Une limite des simulations moléculaires est qu'aucun ordinateur ne peut traiter des volumes macroscopiques de fluides contenant de l'ordre de 10^{23} particules. Les propriétés d'un système composé de centaines ou milliers de molécules diffèrent significativement des propriétés macroscopiques d'un liquide. Les caractéristiques énergétiques et dynamiques des molécules près de la surface et à l'intérieur du fluide sont différentes. L'influence des effets de surface est d'autant plus grande que la taille de l'objet est réduite. Pour minimiser l'influence de ces effets, des conditions aux limites périodiques sont utilisées.

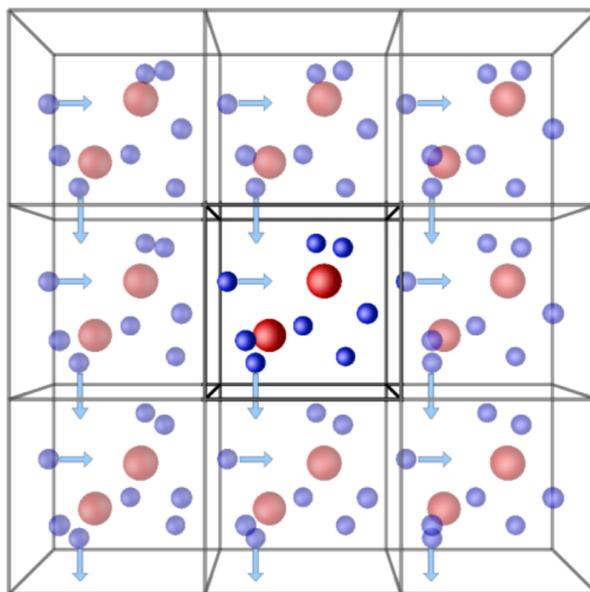


Figure 2.2 – Représentation schématique des conditions aux limites périodiques (tirée de [88]).

Les N particules sont placées dans la boîte de simulation, souvent choisie de forme cubique. La longueur de la boîte L doit largement dépasser les longueurs de corrélation du système physique simulé. La boîte de simulation est ensuite entourée par ses images périodiques (Figure 2.2). Lorsqu'une particule en mouvement quitte la boîte de simulation d'un côté, l'une de ses images pénètre simultanément dans la boîte de simulation du côté opposé. De cette façon, nous pouvons imiter un système infini et minimiser l'influence des effets de surface.

Lors du calcul de l'énergie totale, il faut tenir compte des interactions non seulement entre les particules dans la cellule de simulation, mais aussi avec les particules dans les cellules-images. Puisque chaque molécule est située à une distance finie de ses images, un problème se pose pour le calcul de l'énergie potentielle. Le nombre de particules voisines entourant la particule sélectionnée augmente proportionnellement à la troisième puissance de la distance, mais l'énergie d'interaction des paires diminue généralement plus rapidement. Nous pouvons dans ce cas limiter la zone d'action du potentiel interparticulaire en supposant que le milieu devient homogène à partir d'une certaine distance R_c (rayon de coupure). Typiquement, R_c doit être choisi le plus élevé possible tout en restant inférieur ou égal à la moitié de la longueur de la boîte de simulation.

Une telle approche néglige une contribution du terme à longue portée du potentiel d'interaction, ce qui introduit certaines erreurs. Dans le cas de molécules électriquement neutres ou non polaires, le potentiel d'interaction tend rapidement vers zéro sur de grandes distances et l'erreur n'affecte pas de manière significative les propriétés du liquide. Néanmoins, la contribution à une énergie

de configuration du fluide provenant de la partie manquante à longue portée peut être prise en compte [84] :

$$U_{long} = 2\pi N\rho \int_{R_c}^{\infty} r^2 V(r) dr \quad (2.11)$$

avec V le potentiel d'interaction de paire et ρ la densité du fluide. Pour le potentiel de Lennard-Jones on obtient :

$$U_{long} = \frac{8\epsilon\pi N\rho\sigma^3}{9} \left[\left(\frac{\sigma}{R_c} \right)^9 - 3 \left(\frac{\sigma}{R_c} \right)^3 \right] \quad (2.12)$$

Cependant, les interactions électrostatiques (potentiel coulombien ou dipolaire) s'atténuent plus lentement et la troncature n'est pas autorisée. Généralement pour résoudre ce problème on utilise la sommation d'Ewald.

2.2.5 | Sommation d'Ewald

Pour un système avec des conditions aux limites périodiques, l'énergie coulombienne peut être exprimée par :

$$U_{qq} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi(\mathbf{r}_i) \quad (2.13)$$

où $\phi(r_i)$ est le potentiel électrostatique à la position r_i induit par les autres charges :

$$\phi(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum'_n \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} \quad (2.14)$$

où q_i est la charge de la $i^{\text{ème}}$ particule, L la longueur de la cellule unitaire, r_{ij} la distance entre les deux particules en interaction, et $\vec{\mathbf{n}} = n_x \vec{\mathbf{e}}_x + n_y \vec{\mathbf{e}}_y + n_z \vec{\mathbf{e}}_z$ avec n_x, n_y et n_z des entiers et $\vec{\mathbf{e}}_x, \vec{\mathbf{e}}_y$ et $\vec{\mathbf{e}}_z$ forment une base orthonormée. Le prime sur la première somme indique que nous omettons $i = j$ pour $\vec{\mathbf{n}} = \vec{\mathbf{0}}$.

Dans la méthode d'Ewald, une distribution de charge compensatrice entoure chaque charge ponctuelle, et cette atmosphère électronique écran les interactions électrostatiques entre les particules voisines. Cette distribution a la forme :

$$\rho_i(\mathbf{r}) = -q_i \left(\frac{\alpha^2}{\pi} \right)^{3/2} \exp[-\alpha^2 |\mathbf{r}|^2] \quad (2.15)$$

où α détermine la largeur de la distribution.

Afin de neutraliser les charges introduites, il est également nécessaire d'introduire des distributions similaires centrées sur les charges de particules et de signe opposé (voir Figure 2.3). Les interactions liées à ces nouvelles distributions sont ensuite additionnées dans l'espace réciproque de Fourier. Ainsi l'équation 2.13 peut être réécrite comme :

$$\begin{aligned}
 U_{qq} &= U_{\text{espace réel}} - U_{\text{correction auto-interactions}} + U_{\text{espace réciproque}} \\
 &= \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha |r_{ij}|)}{r_{ij}} - \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{j=1}^N q_j^2 \\
 &\quad + \frac{1}{8\pi^2 \epsilon_0 L} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{n}|^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 |\mathbf{n}|^2}{L^2 \alpha^2}\right) \left| \sum_{j=1}^N q_j \exp\left(\frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j\right) \right|^2
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

où $\operatorname{erfc}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$ est la fonction d'erreur complémentaire. La sommation des fonctions gaussiennes dans l'espace réel inclut également l'interaction de chaque gaussienne avec elle-même [85]. La contribution de ces auto-interactions, qui ne correspondent pas au système simulé, est retranchée par le second terme.

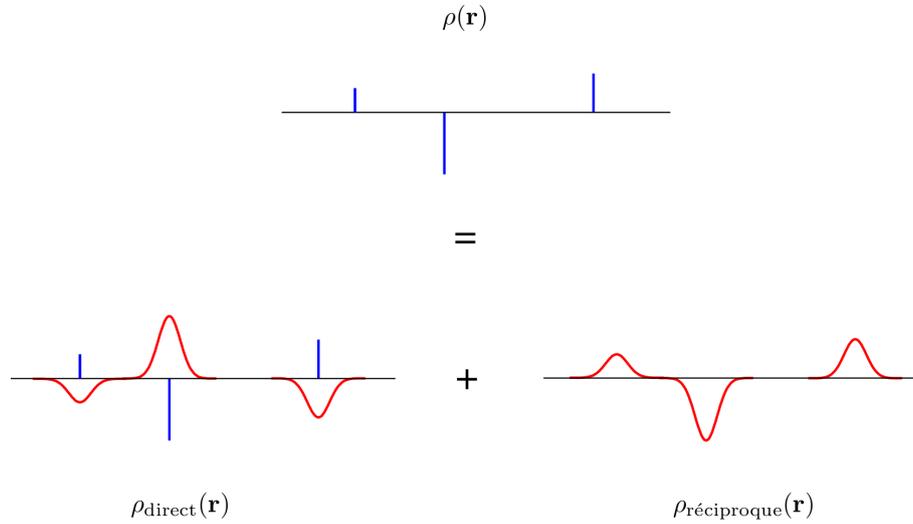


Figure 2.3 – Représentation à une dimension de la méthode de répartition des interactions de longue portée dans la technique de la sommation d'Ewald.

Nous précisons que dans notre cas, en plus des charges ponctuelles portées par les ions de l'électrolyte, les charges sur les atomes des électrodes sont réparties dans l'espace selon des distributions gaussiennes. Dans notre travail, nous avons utilisé l'adaptation à des conditions aux limites périodiques à 2D de la méthode d'Ewald [89, 90]. Bien que l'utilisation de la sommation

d’Ewald évite la troncature du potentiel Coulombien, cela conduit à une augmentation du temps de simulation ($\sim N^{3/2}$).

2.2.6 | Algorithme SHAKE

L’intégration des équations du mouvement des molécules rigides constituées de plusieurs sites nécessite un traitement particulier résolu par l’utilisation de l’algorithme SHAKE [91]. En effet, il faut que chaque molécule conserve son intégrité (contrainte de la distance entre les sites de la même molécule) : un mouvement des sites qui détruirait la molécule n’aurait aucun sens physique. Dans cet algorithme, on calcule d’abord la position qu’auraient les sites en $t + \Delta t$ sans contrainte de distance ; puis on en déduit la force nécessaire pour maintenir la distance entre atomes ; enfin, on calcule le déplacement des sites pour garder la contrainte de distance en ajoutant cette force aux forces subies par les sites. Un autre algorithme appelé RATTLE permet également d’intégrer les équations du mouvement pour les modèles moléculaires à contraintes internes. RATTLE fonctionne de la même manière que SHAKE, tout en utilisant le schéma d’intégration Verlet vitesse [92].

2.2.7 | Ensemble thermodynamique

La dynamique moléculaire permet d’explorer d’une manière déterministe l’espace des phases accessible à un système. Contrairement aux simulations de Monte Carlo qui ne sont pas déterministes, l’évolution proposée par la dynamique moléculaire correspond à la dynamique réelle du système. Dans les deux techniques de simulation, divers ensembles thermodynamiques peuvent être simulés et chacun de ces ensembles est caractérisé par des grandeurs thermodynamiques qui peuvent être fixées au cours de la simulation. On choisit l’ensemble thermodynamique de manière à reproduire les conditions expérimentales. Dans notre thèse, l’ensemble thermodynamique utilisé est l’ensemble NVT (qui sera plus détaillé dans la partie dynamique moléculaire à température constante).

2.2.7.1 | Dynamique moléculaire dans l’ensemble micro-canonique (NVE)

En dynamique moléculaire, l’ensemble statistique d’échantillonnage naturel est l’ensemble microcanonique NVE , où N , V et E désignent respectivement le nombre de particules, le volume et l’énergie, dont les valeurs sont fixées. L’Hamiltonien du système est ainsi conservée tout au

long de la simulation, il est défini comme suit :

$$H_{NVE} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + U(\vec{\mathbf{r}}^N) \quad (2.17)$$

où le premier terme correspond à l'énergie cinétique du système avec $\vec{\mathbf{p}}_i = m_i \vec{\mathbf{v}}_i$ est la quantité de mouvement tandis que le deuxième terme correspond à l'énergie potentielle. Cependant, cet ensemble n'est pas l'ensemble représentatif des conditions expérimentales pour notre étude.

2.2.7.2 | Dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique NVT

Comme nous nous intéressons à des expériences réalisées à température fixée ($\sim 25^\circ\text{C}$) et non sur des systèmes isolés, il est nécessaire d'imposer la température du système simulé. L'ensemble statistique échantillonné est alors l'ensemble canonique NVT : nombre de particules N , volume V et température T constants. La température dans un système moléculaire est définie à partir de l'énergie cinétique moyenne par degré de liberté :

$$T = \frac{1}{gk_B} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m} \quad (2.18)$$

où g est le nombre de degrés de liberté.

Dans un système non isolé, l'énergie totale peut changer, il faut un mécanisme pour maintenir une température constante. Il y a plusieurs façons de contrôler la température dans une simulation MD :

1. Le scaling de vitesse (par exemple, le scaling de vitesse simple et le thermostat Berendsen) : dans la méthode de scaling de vitesse (appelée aussi thermostat Woodcock), l'écart de température T par rapport à la température souhaitée T_0 est corrigé à chaque pas de temps en multipliant les vitesses de toutes les particules par une constante λ , où $\lambda = \sqrt{T_0/T}$. Cependant, cette approche conduit à des discontinuités dans la partie "moment" de la trajectoire de l'espace des phases et ne peut produire des trajectoires cohérentes avec l'ensemble canonique. Une extension de la méthode de scaling de vitesse simple est le thermostat de Berendsen. Contrairement à la méthode précédente, le thermostat de Berendsen permet des fluctuations de température et λ est exprimé par :

$$\lambda = \left[1 + \frac{\delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

où τ est la constante de temps de couplage qui détermine l'échelle de temps sur laquelle la température désirée est atteinte. On peut montrer que le thermostat de Berendsen conserve la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$\rho(\mathbf{p}) = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right] \quad (2.20)$$

2. La méthode des systèmes étendus (thermostat de Nosé-Hoover) : l'idée de la méthode développée à l'origine par Nosé [93, 94] et améliorée par Hoover [95] est d'introduire un degré de liberté supplémentaire agissant comme une force externe sur le système simulé. Les équations du mouvement de Newton sont ensuite modifiées comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} &= \frac{\mathbf{F}}{m} - \zeta \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t}, \\ \frac{\partial \zeta(t)}{\partial t} &= \frac{gk_B}{Q} (T(t) - T_0), \\ Q &= gk_B T_0 \tau^2 \end{aligned} \quad (2.21)$$

où g est le nombre de degrés de liberté. Le paramètre Q est un paramètre d'inertie thermique qui détermine la vitesse du transfert de chaleur. On note que le thermostat de Nosé-Hoover génère des trajectoires déterministes, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de forces ou de vitesses aléatoires.

2.2.7.3 | Dynamique moléculaire dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT)

L'ensemble à température constante et à pression constante NPT appelé aussi l'ensemble isotherme-isobare permet de contrôler à la fois la température et la pression. Dans un tel ensemble la conservation de la pression P du système est effectuée en couplant un barostat au système qui agit sur ce dernier en faisant varier le volume total du système. Cet ensemble peut également être utilisé pendant l'équilibrage pour atteindre la température et la pression désirées avant de passer à l'ensemble à volume constant ou à énergie constante lorsque la collecte de données commence.

2.2.8 | Propriétés physiques

A partir des grandeurs microscopiques obtenues à l'issue d'une simulation de dynamique moléculaire, nous pouvons calculer, selon l'intérêt, des propriétés macroscopiques (par exemple propriétés structurales, propriétés dynamiques, propriétés de transport etc.).

2.2.8.1 | Densité

La densité est un concept utile pour penser à des échantillons macroscopiques de manière microscopique. Les chimistes tentent souvent de "visualiser" les matériaux avec une perspective moléculaire. La densité peut être considérée comme le nombre N de particules présentes dans un volume V donné :

$$\rho = \frac{N}{V} \quad (2.22)$$

En utilisant la densité locale, le nombre de particules dN dans un volume dV peut être calculé comme suit :

$$dN = \rho(x, y, z)dV \quad (2.23)$$

où $dV = dx dy dz$ est le volume élémentaire.

2.2.8.2 | Fonctions de distribution radiale

L'ensemble des fonctions de distribution radiale est une des principales informations structurales que nous pouvons obtenir à partir des simulations moléculaires. En mécanique statistique, dans un système de particules (atomes, molécules, etc.), la fonction de distribution radiale (ou fonction de corrélation de paires, ou fonction de distribution de paires) $g(r)$ décrit comment la densité varie en fonction de la distance par rapport à une particule de référence.

Considérant une distribution homogène d'atomes (ou molécules) dans l'espace, $g(r)$ représente la probabilité de trouver un atome à une distance comprise entre r et $r + dr$ (atome bleu sur la Figure 2.4) d'un autre atome (rouge) choisi comme point de référence.

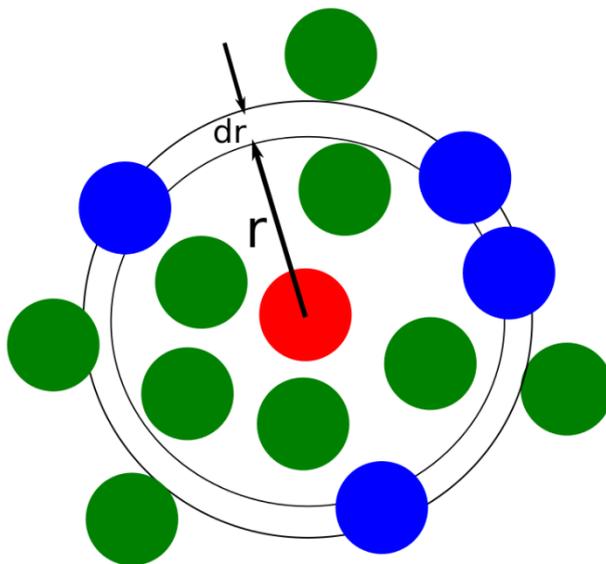


Figure 2.4 – Illustration du calcul de la fonction de distribution radiale $g(r)$.

La discrétisation de l'espace en intervalles de largeur dr , permet de calculer la fonction de distribution radiale comme suit :

$$g_{ij}(r) = \frac{\text{nombre d'atomes de type } j \text{ à une distance comprise entre } r \text{ et } r + dr \text{ d'un atome de type } i}{\text{même quantité qu'au numérateur mais dans un milieu homogène}} \quad (2.24)$$

La distance entre les atomes est calculée en tenant compte des conditions aux limites périodiques. En effet, $g(r)$ n'est calculée que pour des distances $r < R_{max}$, où R_{max} doit être inférieure à la moitié de la plus petite taille de la boîte de simulation. En effet, pour des distances supérieures, la périodicité induite par les conditions aux limites périodiques conduirait à la contribution, à la fois, d'un voisin et ses images périodiques dans le calcul de la $g(r)$. De l'autre côté, R_{max} doit être assez grand pour tracer les maxima et minima pertinents et tendre vers la valeur limite 1. Une analyse empirique a révélé que 10\AA est une distance de coupure appropriée pour toutes les espèces de notre système.

2.2.8.3 | Nombre de coordination

Il est possible pour un atome donné, de calculer à partir de $g(r)$ le nombre $dN(r)$ d'atomes situés à une distance comprise entre r et $r + dr$ de cet atome :

$$dN(r) = \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.25)$$

où $\rho = N/V$ est la densité moyenne du système avec N le nombre total de particules et V le volume. Grâce aux $g(r)$, on peut estimer le nombre de coordination :

$$N_c = \int_0^{R_{cut}} 4\pi r^2 \rho g(r) dr \quad (2.26)$$

où R_{cut} est une distance d'intérêt particulier, par exemple celle correspondant la limite entre la première et la deuxième sphère de coordination (premier minimum de $g(r)$).

Comme la charge atomique portée par un atome de carbone dépend fortement de la structure locale du fluide autour de cet atome, il est important de quantifier le nombre de coordination des espèces présentes à l'interface. Les données issues des simulations peuvent apporter des informations importantes sur ces phénomènes, d'autant plus que les expériences permettant d'étudier l'environnement local des ions sont rares. Le nombre de solvatation fait partie des nombres de coordination puisqu'il décrit en particulier le nombre de molécules de solvant parmi les plus proches voisines (Figure 2.5).

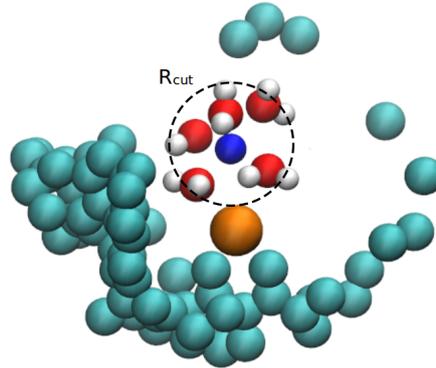


Figure 2.5 – Schéma représentatif du calcul du nombre de coordination : nombre de voisins à une distance inférieure à un rayon de coupure R_{cut} (défini à partir de la fonction de distribution radiale) au cours de la simulation. Ici on présente le nombre de molécules d'eau autour d'un cation.

2.3 | Modélisation de l'électrolyte

Dans la littérature, les simulations moléculaires des carbones nanoporeux (avec une taille de pore sub-nanométrique) ont été effectuées pour différents types d'électrolytes : des liquides ioniques, constitués de gros ions (cations imidazoliums et anions fluoro- et boro-phosphates, par exemple), ou d'électrolytes organiques constitués des mêmes ions dans un solvant organique comme l'acétonitrile, dans des électrodes nanoporeuses en carbone [59–61, 63]. L'emploi des modèles à gros grains de ces électrolytes a permis de réduire le temps de simulation de manière

relativement importante. Nous nous intéressons dans cette thèse aux électrolytes aqueux, qui, jusqu'à présent, n'ont jamais été étudiés avec les carbones poreux. Plus précisément, nous considérerons des solutions aqueuses à différentes concentrations d'ions représentatifs de l'eau de mer : Na^+ et Cl^- , présents majoritairement, mais aussi K^+ et Li^+ , présents en quantités non négligeables. D'un point de vue plus fondamental, cette étude nous permet d'aborder deux aspects essentiels : l'effet de la concentration sur la capacité de l'électrode et le rôle de la taille des ions sur leurs différentes propriétés à l'intérieur de l'électrode poreuse, à savoir, leur possibilité de se désolvater à l'interface, lors de la charge du supercondensateur. Présents en quantité moins importante dans l'eau de mer, les cas des cations Cs^+ et Rb^+ et des anions F^- et Br^- pourraient dans l'avenir compléter cette étude.

Cependant, pour le cas des simulations des électrolytes aqueux, l'un des principaux défis porte sur la difficulté de modéliser les molécules d'eau ainsi que les différents ions par des modèles à gros-grains comme pour les modèles utilisés pour les liquides ioniques dans des travaux antérieurs. Nous avons donc choisi un modèle tout atome pour modéliser les différents électrolytes étudiés dans ce travail. Le nombre de sites par molécule reste comparable, mais, la taille des molécules est beaucoup moins importante, de sorte que les molécules sont plus nombreuses pour un système de taille comparable.

Pour le solvant, nous avons choisi le modèle SPC/E, puisque c'est l'un des modèles les plus simples et les plus utilisés pour simuler des solutions de sels alcalins (Figure 2.6). Dans ce modèle de solvant explicite, la molécule d'eau est modélisée comme un triangle isocèle rigide, ayant des charges situées sur chacun des trois atomes. Outre les interactions coulombiennes, les molécules interagissent via des sites de Lennard-Jones, situés sur les atomes d'oxygène. Les paramètres du modèle d'eau SPC/E sont indiqués dans le Tableau 2.1.

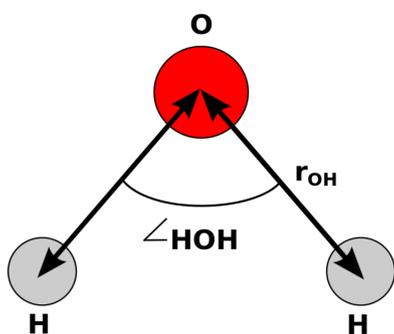


Figure 2.6 – Illustration du modèle d'eau SPC/E

Paramètre	Valeur
q_O	$-0.8476 e$
q_H	$+0.4238 e$
r_{OH}	1.0 \AA
\angle_{HOH}	109.47°
σ_{OO}	3.166 \AA
ϵ_{OO}	$0.6502 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tableau 2.1 – Paramètres du modèle d'eau SPC/E tirés de la référence [96].

où σ_{OO} et ϵ_{OO} sont les paramètres de Lennard-Jones, q_i est la charge sur le site i et \angle_{HOH} est

l'angle formé entre les deux liaisons OH.

Ce modèle ne prend pas en compte la polarisabilité des molécules (c'est à dire la capacité du nuage électronique à se déformer). Pour les ions, le champ de force consiste en une somme d'interactions de Coulomb et de Lennard-Jones entre toutes les paires d'atomes, en prenant en compte les règles de mélange de Lorentz-Berthelot pour les paramètres de Lennard-Jones (voir les équations 2.8 et 2.9). L'ensemble des paramètres du champs de force utilisé pour modéliser les différents électrolytes étudiés dans cette thèse est donné dans le Tableau 2.2.

Site	M_i (g mol ⁻¹)	σ_{ii} (Å)	ϵ_{ii} (kJ mol ⁻¹)	q_i (e)
O	15.9960	3.166	0.65020	-0.8476
Cl ⁻	35.4530	4.401	0.41840	-1
K ⁺	39.0983	3.331	0.41840	+1
Na ⁺	22.9900	2.587	0.41840	+1
Li ⁺	6.94100	1.508	0.69036	+1

Tableau 2.2 – Paramètres du champ de force utilisé pour tous les électrolytes évoqués dans cette thèse. Les paramètres pour les ions Cl⁻, K⁺, Na⁺ et Li⁺ sont tirés de la référence [97].

L'ensemble des ces paramètres sera validé par le calcul de certaines propriétés structurales et thermodynamiques du bulk (densité, fonctions de distribution radiale) dans la suite de cette thèse.

2.4 | Modélisation de l'électrode

Dans cette partie, nous présentons les modèles utilisés pour représenter les électrodes de nos systèmes. Il existe plusieurs modèles pour représenter les électrodes d'un supercondensateur. Selon l'objectif recherché, il est possible de choisir le modèle le plus convenable. Dans cette thèse, nous nous focalisons sur deux modèles différents : modèle poreux et modèle non poreux. Un modèle non poreux sera parfaitement représenté par une électrode plane, tandis que pour un modèle poreux, il existe plusieurs structures pour représenter l'électrode. Les simulations moléculaires précédemment effectuées sur des électrolytes aqueux l'ont été majoritairement sur des géométries planes d'électrodes, notamment des électrodes de graphite. Pour un système confiné, la difficulté se situe dans le fait de trouver un modèle de structure poreuse assez représentatif de la réalité. Nous allons décrire la différence entre les modèles représentatifs des électrodes poreuses et non poreuses en précisant les différents intérêts dans chaque cas.

Il est à noter que les paramètres de champs de force utilisés pour décrire les interactions des atomes de carbones sont employés à la fois dans les structures planes et les structures poreuses.

Ces paramètres sont listés dans le Tableau 2.3 et tirés de la référence [98]. Werder *et al.* ont déjà validé ces paramètres pour reproduire des angles de contact d'une gouttelette d'eau sur du graphite. Ces paramètres ont également été utilisé par Thomas *et al.* pour étudier la structure et l'écoulement de l'eau à l'intérieur de nanotubes de carbone par dynamique moléculaire [99].

Site	M_i (g mol ⁻¹)	σ_{ii} (Å)	ϵ_{ii} (kJ mol ⁻¹)	q_i (e)
C	12.000	3.214	0.23600	variable

Tableau 2.3 – Paramètres du champ de force utilisé pour décrire les interactions des atomes de carbone [98].

2.4.1 | Structures non poreuses

La structure non poreuse la plus simple et la plus utilisée pour représenter les électrodes impliquées dans des systèmes non confinés est la structure de type graphite. Le graphite est composé de plusieurs couches de graphène d'empilement ABAB avec un espacement de 3.35 Å entre deux couches. Le motif de répétition pour une couche de graphène est constitué d'une maille hexagonale (Figure 2.7).

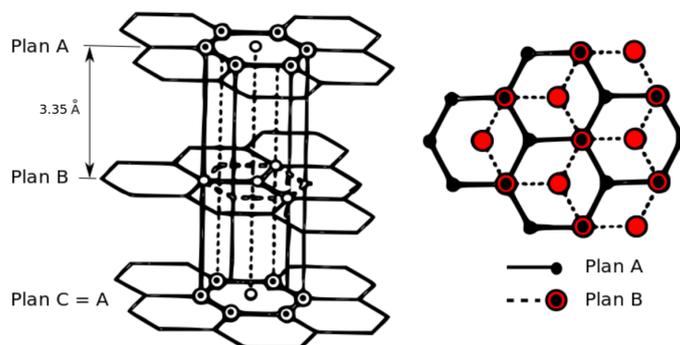


Figure 2.7 – Structure représentative du réseau cristallin du graphite (à droite) avec vue du dessus sur la maille hexagonale (à gauche).

En simulation moléculaire, il est possible de représenter une électrode de graphite par une à plusieurs couches de graphène. Cependant, une seule couche n'est pas un modèle assez réaliste pour permettre d'inclure toutes les charges portées par les atomes de carbones induites par les ions de l'électrolyte. Suite à une simulation préliminaire à 1.0 V nous avons observé que les charges portées par les atomes de carbones sont complètement atténuées à partir de la troisième couche de graphène (Figure 2.8). Cette observation est cohérente avec les études précédentes sur les liquides ioniques et les électrolytes organiques. Dans cette thèse, pour simuler une seule électrode, nous avons choisi un ensemble de trois couches parallèles de graphène.

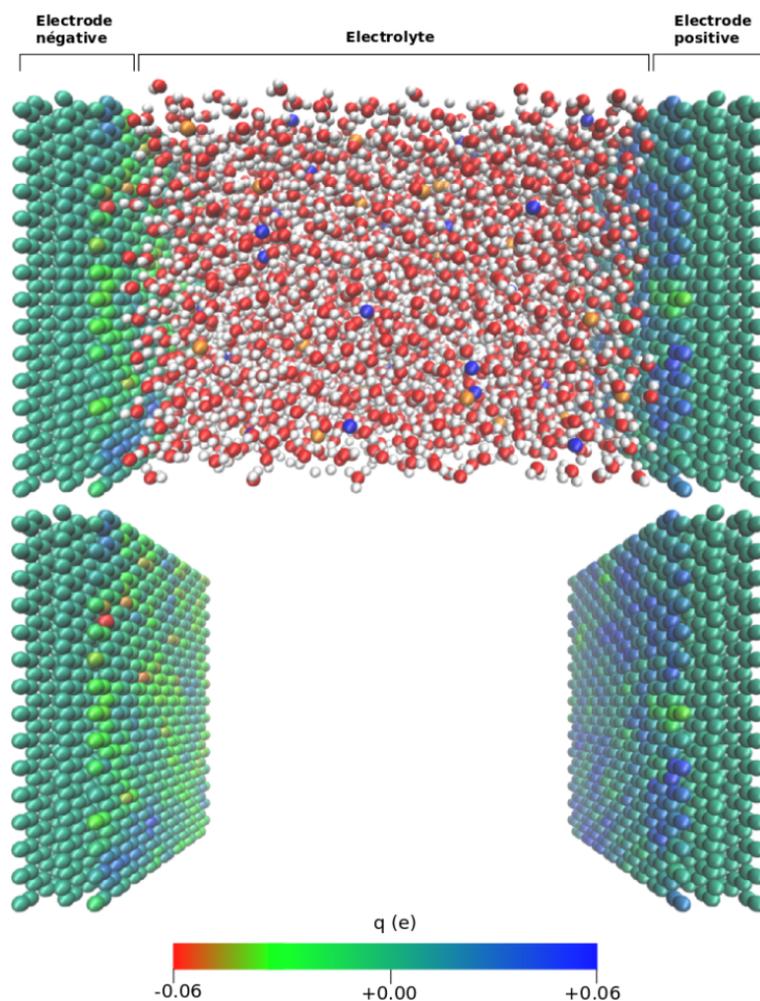


Figure 2.8 – Représentation d’une boîte de simulation d’un supercondensateur à électrodes de graphite. Les charges sur les atomes de carbone sont négligeables sur la couche de graphite la plus éloignée du liquide.

En jouant sur la distance entre les deux électrodes, les structures planes permettent en principe de simuler plusieurs modèles. En particulier, lorsque l’espacement entre les deux électrodes est suffisamment grand, ceci permet globalement de modéliser un fluide non confiné et caractériser ainsi ses propriétés d’interface, notamment, l’orientation des molécules à l’interface [100] et leur structuration en couches [101–103].

Dans cette thèse, pour modéliser les structures non poreuses, nous avons choisi de simuler deux électrodes de graphite à trois couches de graphène séparées d’une distance d’environ 5 nm. En effet, nous estimons que la double couche électrique est de l’ordre de la longueur de Debye (< 1 nm pour les concentrations considérées), ce qui justifie que la distance choisie entre les électrodes est suffisamment grande, a priori, pour simuler des interfaces indépendantes. Nous validerons le choix de cette distance, dans la suite de cette thèse, par les profils de densité de

l'eau dans la région bulk. Nous précisons enfin que nous avons utilisé les mêmes électrodes pour trois électrolytes différents (LiCl, NaCl et KCl) afin d'étudier l'effet de l'électrolyte sur la capacité de l'électrode plane.

2.4.2 | Structures poreuses

Comme mentionné précédemment, les travaux antérieurs de simulation de supercondensateurs avec des électrolytes aqueux ont été menés des structures d'électrodes planes. La majeure partie des simulations réalisées au cours de cette thèse a été effectuée sur des électrodes à structures complexes et hétérogènes, plus précisément, des modèles d'électrodes de Carbone Dérivé de Carbone (CDC).

Les structures de CDC utilisées dans nos simulations ont été obtenues par Palmer *et al.* en utilisant la technique de "Quenched Molecular Dynamics (QMD)" (simulation d'une trempe) [104]. Cette technique consiste à chauffer le carbone jusqu'à l'état liquide, tout en utilisant un champ de force réactif, permettant aux liaisons chimiques de se rompre et de se reformer. Ensuite, des trempes sont effectuées avec des vitesses différentes. Finalement, le nombre de coordination des atomes de carbone est analysé et tous les atomes sans voisins sont éliminés. La structure du carbone obtenue est fortement dépendante des vitesses des trempes : plus la vitesse est grande, plus la structure est désordonnée et plus la taille moyenne des pores est petite. Les analyses du nombre de coordinations, de la surface spécifique, de la distribution de taille de pores, de la densité de l'électrode ainsi que des calculs d'isothermes d'adsorption [104] ont montré que ces structures complexes sont très proches des structures expérimentales synthétisées au moyen des réactions de chloration à des températures données (Figure 2.9).

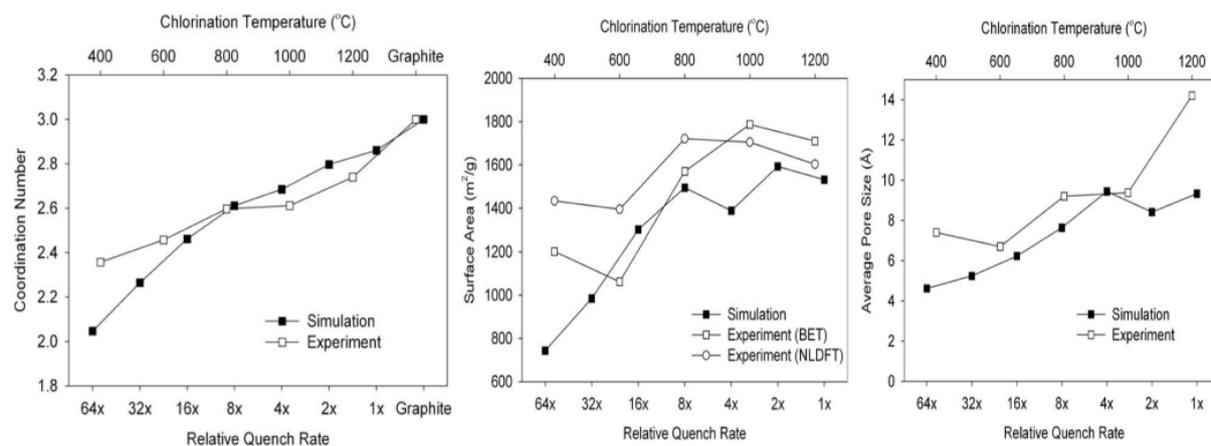


Figure 2.9 – Analyses structurales permettant la comparaison d'électrodes obtenue par Quenched Molecular Dynamics (QMD) avec des structures expérimentales synthétisées par chloration [104].

Outre la correspondance entre les analyses structurales des électrodes simulées par QMD et des structures expérimentales, une corrélation a été établie entre la vitesse de trempe et la température de la réaction de chloration ainsi que la taille moyenne de pores comme le montre la partie de gauche de la Figure 2.9. Ces électrodes sont suffisamment réalistes pour permettre d'étudier l'effet de la structure de carbone sur la capacité de l'électrode. Cela a déjà été montré avec les liquides ioniques et les électrolytes organiques [59–63, 79]. Pour cette étude, nous avons choisi deux structures différentes : le CDC-800 et le CDC-1200 (appelés également CDC-8x et CDC-1x en référence à la vitesse de trempe au cours d'une simulation QMD), dont les principales différences seront détaillées dans la partie 4.2.

Que ce soit dans le cas de structures planes ou dans les cas poreux, nos électrodes seront toujours considérées comme fixes. Cette approximation est justifiée par le fait que les expériences de dilatométrie in situ effectuées sur des systèmes avec des électrodes de CDC ont montré que l'augmentation de volume au cours de la charge des électrodes ne dépasse pas 2% [105].

2.5 | Simulation à potentiel constant

Dans la majorité des simulations de dynamique moléculaire de supercondensateurs, c'est le modèle d'électrode à charges fixes qui est employé. Les charges portées par les atomes de l'électrode sont supposées être fixes au cours du temps et réparties uniformément sur la surface du carbone [106–111]. Bien que les fluctuations de la charge sur l'électrode soient négligées dans les simulations à charge constante, leur présence fournit des informations sur la répartition des charges en fonction de la configuration microscopique des ions au sein de la solution d'électrolyte adjacente. D'autre part, lors des expériences, une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes, ce qui conduit à la fluctuation de la charge locale en fonction du temps. Par conséquent, les simulations à charges fixes ne permettent pas de décrire réellement le processus expérimental. Il est donc important de prendre en compte ces fluctuations, ce qui peut être obtenu en introduisant un modèle polarisable impliquant des charges fluctuantes.

En dynamique moléculaire, plusieurs méthodes ont été proposées afin d'introduire la polarisation de l'électrode. Même si cela induit dans tous les cas un coût computationnel additionnel, il est important de représenter cette polarisabilité dans les supercondensateurs, où les interactions électrostatiques et la polarisation électronique ont un effet majeur sur la détermination des propriétés pertinentes. La polarisabilité est définie par la capacité du nuage d'électrons à se déformer sous l'effet d'un champ électrique. Pour les électrodes, elle est définie par l'aptitude

des atomes de l'électrode à conduire le courant électrique. Plus précisément, la polarisabilité de l'électrode est représentée par la redistribution des charges portées par ses atomes sous l'effet d'un champ électrique. L'un des modèles employés pour inclure la polarisabilité des électrodes consiste à utiliser un oscillateur de Drude modifié, en utilisant une tige rigide à la place du ressort qui sépare les deux charges portées par chaque atome [112]. La polarisabilité est par conséquent modélisée par la rotation de la tige.

Un deuxième modèle pour implémenter la polarisation des électrodes consiste à attribuer une distribution de charge gaussienne aux atomes de l'électrode. Cette polarisabilité a d'abord été introduite par Siepmann et Sprik dans des simulations de type Car-Parrinello [113], puis par Reed *et al.* dans des simulations de dynamique de type Born-Oppenheimer [89]. Ceci est réalisé en traitant la charge de chaque atome d'électrode comme un degré de liberté supplémentaire [113], déterminé à chaque pas de temps de dynamique moléculaire en minimisant l'énergie totale de polarisation :

$$U = \sum_i q_i(t) \left[\frac{\Psi_i(\{q_j\})}{2} + \frac{q_i(t)\kappa}{\sqrt{2\pi}} - \Psi_i^0 \right] \quad (2.27)$$

où q_i est la charge de l'atome i , κ^{-1} est la largeur de la distribution gaussienne représentant la distribution de charge correspondant à cet atome, $\Psi_i(\{q_j\})$ est le potentiel électrostatique à la position i induit par tous les ions et molécules de l'électrolyte ainsi que tous les autres atomes de l'électrode et Ψ_i^0 est le potentiel imposé à l'atome i (une valeur commune pour tous les atomes de chaque électrode). Le second terme dans le membre de droite correspond à l'interaction de la distribution de charge gaussienne avec elle-même. L'expression est ainsi minimisée à chaque pas de temps de façon auto-cohérente par une étape initiale de prédiction [114,115] suivie d'itérations de gradients conjugués. Dans le cas de systèmes aqueux, cette approche a été appliquée à des paires d'ions et de l'eau pure afin de comprendre l'interface eau-platine [80–83].

Le modèle de fluctuation de charge sera adopté dans nos simulations afin de tenir compte de la polarisation des électrodes. Dans notre équipe, nous utilisons un programme de simulations moléculaires, appelé METALWALLS, développé initialement par l'équipe de Paul Madden (Université d'Oxford) en collaboration avec Mathieu Salanne, un membre de notre laboratoire. Ce programme est destiné aux simulations de dynamique moléculaire, en prenant en compte la polarisation explicite de la surface métallique qui varie au cours d'une simulation où le potentiel des électrodes est imposé. Ce programme a déjà été validé par les études précédentes sur des liquides ioniques et des électrolytes organiques avec des électrodes de CDC et de graphite [59–64, 79, 116].

L'importance de la polarisabilité de l'électrode est démontrée par l'inhomogénéité des charges portées par les atomes de surface au cours de la simulation. Comme montré sur la première couche interfaciale de graphite dans la Figure 2.8, les charges sur la surface varient en fonction de la configuration instantanée des ions de l'électrolyte à proximité. En effet, les charges portées par les atomes de l'électrode dépendent à la fois du potentiel appliqué et de la configuration des ions et du solvant de l'électrolyte à proximité. La fluctuation de charge permet également d'étudier la dynamique de charge des électrodes en partant d'une configuration équilibrée à un potentiel nul, et d'appliquer ensuite une différence de potentiel non nulle entre les électrodes. Cette méthode est en effet nécessaire pour une description réaliste de l'interface électrode-électrolyte [79], et fournit des informations quantitatives sur la capacité et les propriétés interfaciales [116].

Une simulation à charge constante permet d'accélérer le processus de charge et d'atteindre rapidement une configuration d'équilibre. Cependant, dans de telle simulation, la température peut s'élever d'une dizaine de milliers de K en quelques ps seulement, ce qui n'est pas du tout réaliste. Toutefois, nous sommes partis de configurations dans lesquelles les atomes de l'électrolyte sont répartis sur une grille (ce qui n'est pas physique). Les systèmes ont été initialement équilibrés avec une simulation à charges fixes nulles pendant 2 ns ce qui nous permet d'atteindre plus rapidement une configuration de départ assez physique. À la fin de cette équilibration, les configurations finales sont extraites et utilisées comme point de départ pour des opérations d'équilibration et de production à potentiel nul. En suivant le même processus, les dernières configurations sont extraites pour démarrer les cycles de production à potentiel non nul.

2.6 | Paramètres de simulations

Dans cette partie, nous présentons les paramètres permettant d'établir les boîtes de simulations de dynamique moléculaires des différents systèmes étudiés au cours de cette thèse.

Pour tous les systèmes étudiés, le champs de force consiste en une somme d'interactions coulombiennes et de Lennard-Jones (cf. Tableaux 2.2, 2.1 et 2.3). Toutes les simulations de dynamique moléculaire sont effectuées dans l'ensemble NVT avec un pas de temps de 1 fs (10^{-15} s). Tandis que les atomes des électrodes sont immobiles tout au long de la simulation, la température du fluide est maintenue à $T = 298$ K grâce à un thermostat Nosé-Hoover avec un temps de relaxation de 1 ps (10^{-12} s). En raison de l'anisotropie des systèmes nous avons utilisé des conditions aux limites périodiques à deux dimensions : le système est reproduit dans les directions parallèles aux électrodes (selon les axes x et y) mais pas selon l'axe z

(perpendiculaire aux électrodes). Nous avons utilisé la sommation d’Ewald pour calculer les interactions électrostatiques, adaptées à nos conditions aux limites périodiques à 2D [89, 90].

Pendant la charge du supercondensateur, nous avons imposé une différence de potentiel de $\Delta\Psi = 1.0$ V entre les deux électrodes tout en les traitant comme des conducteurs parfaits, en utilisant la méthode de fluctuation de charge expliquée dans la partie 2.5. Cette différence de potentiel est réalisée par l’application d’un potentiel $\Psi^+ = +\Delta\Psi/2$ à l’électrode positive et $\Psi^- = -\Delta\Psi/2$ à l’électrode négative.

2.6.1 | Structures poreuses

Afin d’étudier l’effet de la structure du carbone poreux sur les différentes propriétés du supercondensateur, nous avons simulé des systèmes à deux structures différentes de CDC : CDC-800 et CDC-1200 (en référence à la température expérimentale de synthèse) et à deux concentrations différentes : 0.5 M et 1.0 M, afin d’étudier l’effet de la concentration de l’électrolyte sur la capacité de l’électrode.

Les dimensions des différentes boîtes de simulations ainsi que le nombre de particules constituant les différents systèmes étudiés dans cette thèse sont détaillés dans le Tableau 2.4. Ces choix permettent d’aboutir à la bonne densité expérimentale du liquide dans la région bulk.

Systeme	$L_x(\text{\AA})$	$L_y(\text{\AA})$	$L_z(\text{\AA})$	N_C	N_{ions}	N_{eau}
CDC-800/NaCl (0.5 M)	43.3	43.3	183.0	3821	70	7700
CDC-800/NaCl (1.0 M)	43.3	43.3	183.0	3821	139	7615
CDC-800/KCl (1.0 M)	43.3	43.3	183.0	3821	139	7615
CDC-800/LiCl (1.0 M)	43.3	43.3	183.0	3821	139	7615
CDC-1200/NaCl (0.5 M)	43.7	43.7	186.4	3649	80	8800
CDC-1200/NaCl (1.0 M)	43.7	43.7	186.4	3649	160	8800

Tableau 2.4 – Nombre d’atomes et dimensions des boites de simulations à base d’électrodes de CDC : L_x , L_y et L_z sont les dimensions, N_C est le nombre d’atomes de carbone dans une électrode, N_{ions} est le nombre de paires d’ions dans l’électrolyte et N_{eau} est le nombre de molécules d’eau.

Il est également à noter que les électrodes de CDC ont toutes une géométrie cubique (de côté 43.3Å pour le CDC-800 et 43.7Å pour le CDC-1200). Comme dans les études précédentes sur les liquides ioniques et les électrolytes organiques, nous avons placé des parois répulsives à chaque extrémité de la dimension non périodique de la cellule de simulation, constitués d’atomes neutres,

afin d'empêcher les molécules de sortir de la boîte par les pores. Pour les atomes constituant ces parois, nous avons considéré les mêmes paramètres de Lennard-Jones du carbone.

2.6.2 | Structures planes

Dans le cas du graphite, nous avons étudié trois électrolytes (LiCl, NaCl et KCl), chacun à deux concentrations différentes (0.5 M et 1.0 M). Nous avons utilisé les mêmes dimensions de boîte de simulation avec les trois électrolytes. (cf. Tableau 2.5).

Concentration	L_x (Å)	L_y (Å)	L_z (Å)	N_C	N_{ions}	N_{eau}
0.5 M	34.1	36.9	67.9	1440	20	2200
1.0 M	34.1	36.9	67.9	1440	40	2200

Tableau 2.5 – Nombre d'atomes et dimensions de la boîte de simulation à base d'électrodes de graphite : L_x , L_y et L_z sont les dimensions, N_C est le nombre d'atomes de carbone dans une électrode, N_{ions} est le nombre de paires d'ions dans l'électrolyte et N_{eau} est le nombre de molécules d'eau.

Contrairement au cas poreux, dans les cellules à électrodes planes, il n'est pas nécessaire de placer les murs répulsifs aux extrémités de la boîte sur la direction z , puisque les électrodes planes empêchent naturellement le liquide de sortir de la boîte.

Ce qu'il faut retenir

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de simulation de dynamique moléculaire ainsi que certaines propriétés structurales et dynamiques. Nous avons introduit les différents électrolytes (LiCl, NaCl et KCl), ainsi que les différentes structures d'électrodes de carbone (graphite, CDC-800 et CDC-1200) étudiés au cours de ce travail. Enfin, nous avons présenté les champs de force utilisés pour décrire les interactions entre les atomes du système ainsi que la méthode permettant de prendre en compte la polarisabilité des électrodes afin d'avoir une description réaliste du processus de charge/décharge du supercondensateur.

Des simulations moléculaires au modèles continus

Sommaire

3.1	Capacité	54
3.1.1	Capacité différentielle	54
3.1.2	Capacité intégrale	55
3.2	Comparaison avec les expériences électrochimiques	58
3.3	Prédictions des modèles continus	61
3.3.1	Modèle de Debye-Hückel	61
3.3.2	Théorie de Poisson-Boltzmann	63
3.3.3	Modèle de Donnan modifié	65
3.4	Prédiction de l'énergie bleue récupérable par CapMix	68
3.5	Etude structurale du fluide à l'intérieur de l'électrode	70
3.5.1	Profils de densité	70
3.5.2	Prédictions de la quantité de sel adsorbé par CDI	73
3.5.3	Solvatation et confinement des ions à l'intérieur des électrodes	75

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude de dynamique moléculaire à potentiel constant de deux cellules électrochimiques basées sur un électrolyte aqueux et des électrodes de CDC-800. Nous calculons la capacité pour deux concentrations en sel de l'électrolyte et nous validons nos simulations par comparaison avec des expériences de voltamétrie cyclique. Nous discutons ensuite les prédictions des théories de Debye-Hückel et de Poisson-Boltzmann, ainsi que du modèle de Donnan modifié, couramment utilisés pour prédire la capacité et l'adsorption de sel dans le contexte de la récupération d'énergie bleue par mélange capacitif (CapMix) et la désalinisation par déionisation capacitive (CDI). Les résultats seront interprétés par des analyses de la solvation et du confinement des ions à l'intérieur des électrodes. Enfin, nous discutons les implications de nos résultats sur le stockage de l'énergie bleue par CapMix et la désalinisation de l'eau par CDI.

3.1 | Capacité

La capacité d'un supercondensateur est définie comme le rapport entre la quantité de charge stockée entre deux surfaces conductrices séparées par un milieu diélectrique et la différence de potentiel appliquées entre ces surfaces. Pour un supercondensateur, la capacité est l'une des propriétés d'intérêt essentiel permettant d'évaluer sa performance. En effet, plus la capacité augmente, plus le supercondensateur est performant. Dans le cas des structures poreuses, la capacité est communément exprimée en fonction de la masse de l'électrode (capacité gravimétrique) en $F g^{-1}$, mais selon l'intérêt, elle peut également être exprimée en fonction de la surface de l'électrode (capacité surfacique) en $F m^{-2}$ ou en fonction du volume (capacité volumique) en $F m^{-3}$. En particulier, deux types de capacités peuvent être distinguées : la capacité différentielle et la capacité intégrale.

3.1.1 | Capacité différentielle

La capacité différentielle d'un condensateur décrit la variation de la charge lors d'un changement de la tension entre les électrodes. Elle peut s'écrire ainsi :

$$C_{diff} = \frac{\partial \langle Q_{tot} \rangle}{\partial \Delta \Psi}, \quad (3.1)$$

où $\langle Q_{tot} \rangle$ représente la charge totale moyenne (portée par tous les atomes) de l'électrode, $\Delta \Psi$ la différence de potentiel appliquées entre les deux électrodes et $\partial/\partial \Delta \Psi$ signifie la variation de

la grandeur correspondante par rapport à $\Delta\Psi$. Dans certains cas, où $\langle Q_{tot} \rangle$ est linéairement proportionnelle à la variation de la différence de potentiel appliquée entre les électrodes, la capacité différentielle est égale à la capacité intégrale (qui sera définie dans la prochaine section 3.1.2). Dans ce cas, elle peut être estimée par la pente de l'évolution de la charge moyenne en fonction de la différence de potentiel appliquée. Pour pouvoir évaluer rigoureusement la capacité différentielle d'un condensateur, il est indispensable de réaliser plusieurs simulations à différents potentiels appliqués entre les électrodes. Cependant, explorer plusieurs potentiels nécessite un coût de calcul trop important. Nous nous intéressons donc uniquement aux calculs des capacités intégrales dans la suite de cette thèse.

3.1.2 | Capacité intégrale

La capacité intégrale correspond à la charge moyenne totale portée par une électrode divisée par la différence de potentiel appliquée entre les électrodes :

$$C_{int} = \frac{\langle Q_{tot} \rangle}{\Delta\Psi}. \quad (3.2)$$

En raison de la neutralité électrique du système, la charge moyenne totale sur l'électrode positive est exactement égale à l'opposé de la charge moyenne totale sur l'électrode négative. Contrairement à la capacité différentielle, l'intérêt de la capacité intégrale réside dans la possibilité de la calculer à partir d'une seule simulation de dynamique moléculaire à différence de potentiel $\Delta\Psi$ fixe. En effet, il suffit de calculer la charge totale portée par l'électrode à partir de nos simulations et la diviser par la différence de potentiel imposée. La charge totale est égale à la somme des charges individuelles portées par les atomes de carbone d'une électrode à chaque pas de simulation.

En simulation moléculaire, nous calculons d'abord la capacité intégrale de la cellule à partir de la charge moyenne $\langle Q \rangle$ qui est liée aux capacités interfaciales des deux électrodes par la relation suivante :

$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{1}{C_-} + \frac{1}{C_+}, \quad (3.3)$$

où C_- et C_+ sont respectivement les capacités de l'interface électrolyte/électrode négative et l'interface électrolyte/électrode positive qui correspondent à deux condensateurs en série. La capacité de l'électrode correspondante est alors obtenue en supposant que les électrodes se

comportent de manière parfaitement symétrique (c'est à dire $C_- = C_+$), ce qui conduit à $C_- = C_+ = 2 C_{cell}$. Les expériences effectuées par l'équipe de P. Simon à CIRIMAT (Toulouse) avec une cellule à trois électrodes confirment qu'il s'agit d'une hypothèse raisonnable, C_- n'étant que légèrement supérieure à C_+ (moins de 10%). Une autre façon de déterminer la capacité de chaque électrode est à partir de la chute de potentiel interfaciale en intégrant l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{\rho_q}{\varepsilon_0}, \quad (3.4)$$

avec Ψ le potentiel électrostatique, ρ_q la densité volumique de charge et ε_0 la constante diélectrique du milieu. Dans le cas des structures planes, où le milieu est isotrope dans les directions parallèles aux électrodes (selon x et y), la densité de charge ne dépend que de la direction perpendiculaire aux électrodes (selon z), le potentiel électrostatique s'écrit sous la forme :

$$\Psi(z) = \Psi(z_0) - \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{z_0}^z dz' \int_{-\infty}^{z'} dz'' \rho_q(z''), \quad (3.5)$$

où z_0 est un point de référence à l'intérieur de l'électrode de gauche, $\Psi(z_0) = \Psi^-$ et $\rho_q(z)$ est la densité volumique de charges le long de la cellule, incluant à la fois les atomes des électrodes et les charges portées par les ions de l'électrolyte. Une représentation typique du profil de potentiel de Poisson d'un électrolyte entre deux électrodes planes est montrée sur la Figure 3.1.

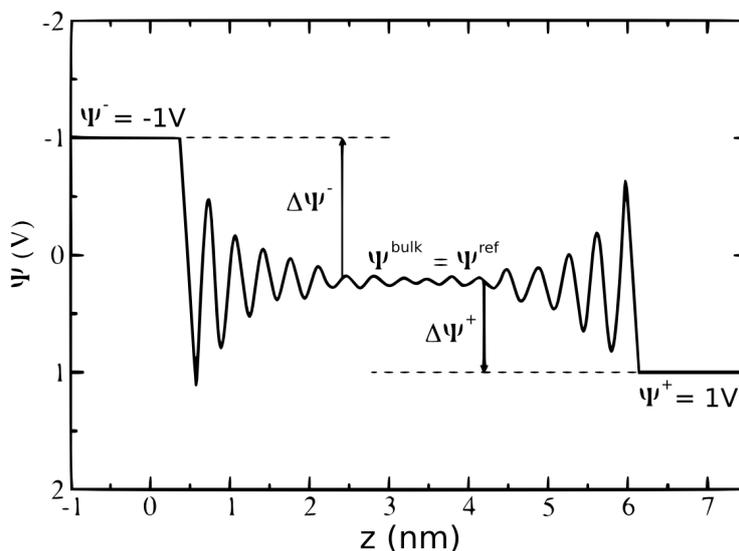


Figure 3.1 – Représentation typique du profil de potentiel de Poisson pour un électrolyte entre deux électrodes planes. Ici, c'est un exemple de liquide ionique entre deux électrodes de graphite [117]. La différence de potentiel est égale à 2 V. Le potentiel Ψ^{bulk} correspond à la valeur du plateau et permet de déterminer les chutes de potentiel interfaciales par $\Delta\Psi^\pm = \Psi^\pm - \Psi^{bulk}$. Expérimentalement, Ψ^{bulk} est mesuré grâce à l'électrode de référence.

La chute du potentiel correspondante à chaque interface électrode/bulk est donnée par :

$$\Delta\Psi^\pm = \Psi^\pm - \Psi^{bulk}, \quad (3.6)$$

où Ψ^{bulk} correspond à la valeur plateau du potentiel (dans la région bulk). Nous pouvons ainsi calculer la capacité intégrale de chaque interface comme suit :

$$C_\pm = \frac{\pm\langle Q_{tot} \rangle}{\Delta\Psi^\pm}. \quad (3.7)$$

Contrairement aux électrodes de graphite, dans le cas des structures poreuses de CDC, en raison de l'anisotropie de l'électrode dans les directions x et y et à cause de l'hétérogénéité induite par la présence des ions à l'intérieur des pores de l'électrode, il est impossible d'utiliser l'équation de Poisson. Par conséquent, les chutes de potentiel à travers chaque interface ne peuvent plus être déterminées. Dans ce cas, pour déterminer la capacité individuelle de l'électrode nous sommes obligés de passer par la capacité totale de la cellule et de supposer que les deux électrodes se comportent de façon parfaitement symétrique.

Dans ce chapitre, nous allons présenter le calcul des capacités intégrales d'un système à électrodes poreuses de CDC-800 et un électrolyte aqueux (NaCl) avec deux concentrations (0.5 M et 1.0 M), afin d'étudier l'évolution de la capacité de l'électrode en fonction de la concentration de l'électrolyte et les implications de nos résultats sur la production de l'énergie bleue par CapMix et la désalinisation de l'eau par CDI. Pour les deux concentrations, nous avons réalisé des simulations d'un processus de charge du supercondensateur à potentiel constant avec une différence de potentiel $\Delta\Psi = 1.0 V$.

Le Tableau 3.1 rassemble le nombre d'atomes de carbone dans chaque électrode, le nombre de molécules d'eau et le nombre de paires d'ions dans l'électrolyte pour chaque concentration, ainsi que les valeurs de la charge totale moyenne portée par l'électrode positive et la valeur de la capacité intégrale correspondante. Pour les structures poreuses, on privilège les capacités gravimétrique (rapportée à la masse de l'électrode).

Nous notons en premier lieu, dans le Tableau 3.1, que la capacité de l'électrode correspondant à la concentration de l'électrolyte la moins élevée (0.5 M) est égale à $103 F g^{-1}$ tandis pour la concentration la plus élevée (1.0 M), elle vaut $107 F g^{-1}$. En raison de la fluctuation de la charge totale de l'électrode en fonction de la configuration microscopique de l'électrolyte au voisinage de l'électrode, l'augmentation de la capacité de l'électrode avec la concentration de l'électrolyte est fortement liée à la densité des ions adsorbés aux surfaces des électrodes (voir Figure 3.6) qui

Système	N_C	N_{eau}	N_{ions}	$\langle Q_{tot} \rangle (e)$	$C (F/g)$
CDC-800 / NaCl 0.5 M	3821	7700	70	24.480 ± 0.5	103 ± 2
CDC-800 / NaCl 1.0 M	3821	7615	139	25.316 ± 0.8	107 ± 3

Tableau 3.1 – Charges totales moyennes de l'électrode négative et capacités intégrales correspondantes pour les deux systèmes CDC-800 / NaCl 0.5 M et 1.0 M. N_C est le nombre d'atomes de carbone dans une électrode, N_{eau} est le nombre de molécules d'eau, N_{ions} est le nombre de paires d'ions. $\langle Q_{tot} \rangle$ est la valeur de la charge totale moyenne de l'électrode positive et C est la capacité intégrale massique (gravimétrique) de l'électrode.

résulte de la configuration microscopique du fluide au voisinage de l'électrode.

3.2 | Comparaison avec les expériences électrochimiques

Les études électrochimiques effectuées en lien avec nos travaux ont été effectuées par Assane Sene et ses collaborateurs au CIRMAT sous la direction du Pr. Patrice Simon. La cellule électrochimique utilisée au CIRIMAT est une cellule de type "swagelok" [118]. Elle consiste en une électrode de référence, une électrode de travail et une contre-électrode. L'électrode de référence, souvent en argent, permet de sonder le potentiel du bulk et contrôler ainsi le potentiel de l'électrode positive et celui de l'électrode négative indépendamment pendant le cyclage voltamétrique. La contre-électrode, composée de carbone activé, doit présenter une large surface spécifique, donc une large capacité pour permettre à l'électrode de travail d'être l'électrode limitante en capacité. Enfin, l'électrode de travail, composé de carbone CDC, est celle dont on cherche à quantifier la capacité. La poudre de CDC (Carbon-Ukrain) est préparée par la réaction de chloration de carbure de titane (TiC) en poudre à 800 °C [25, 119]. L'électrode sera donc notée CDC-800 en référence à la température de la réaction de chloration. Ensuite, le matériau est recuit pendant deux heures à 600 °C dans le dihydrogène pour éliminer les traces de chlore et autres groupes de surface [120]. Un film actif est fabriqué en mélangeant 95% en poids de CDC avec 5% en poids de liant de polytétrafluoroéthylène (PTFE de DuPont TM). Une fois calandrées, des électrodes de 11 mm de diamètre sont découpées. L'épaisseur du film actif est d'environ 300 μm , avec une masse surfacique de 15 mg/cm². Des disques de platine (conducteur parfait) sont utilisés comme collecteurs de courant et deux couches de cellulose poreuse de 25 μm d'épaisseur (de Nippon Kodoschi Corporation, NKK) sont utilisées comme séparateur.

Il existe une deuxième méthode pour déterminer la capacité d'une cellule électrochimique en utilisant seulement deux électrodes. Dans cette méthode, l'électrode de référence est éliminée et la contre-électrode est remplacée par une électrode parfaitement identique à l'électrode de travail

(voir Figure 1.7). Le film actif, les collecteurs de courant ainsi que le séparateur, identiques à ceux décrits dans la première technique, sont également utilisés dans la deuxième méthode. Cependant, dans cette méthode, en raison de l'absence de l'électrode de référence et donc de l'ignorance du potentiel du bulk, il est impossible de déterminer directement les capacités individuelles des électrodes. Cette méthode permet donc d'estimer la capacité individuelle de l'électrode à partir de la capacité de la cellule en utilisant deux électrode parfaitement symétriques. Cette méthode est en effet, parfaitement équivalente à nos méthodes de simulation.

L'une des méthodes expérimentales permettant la caractérisation électrochimique de telles cellule est la voltamétrie cyclique (en anglais cyclic voltammetry, CV). Dans une expérience de voltamétrie cyclique, le potentiel de l'électrode de travail est augmenté linéairement en fonction du temps. Une fois que le potentiel maximal choisi a été atteint, le potentiel de l'électrode de travail est diminué linéairement pour revenir au potentiel initial (voir Figure 3.2). Le taux de variation de la tension dans le temps au cours de chacune de ces phases est appelé vitesse de balayage et exprimé en V s^{-1} . Ces cycles de rampes de potentiel peuvent être répétés autant de fois que nécessaire. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, tandis que le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Le courant sur l'électrode de travail est tracé en fonction de la tension appliquée pour donner le tracé du voltamogramme cyclique (Figure 3.3).

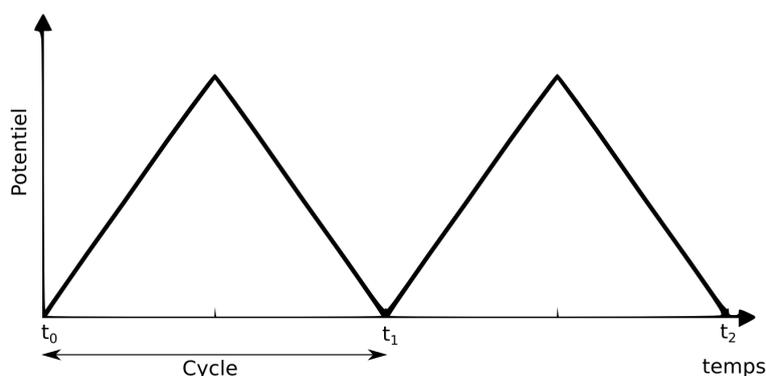


Figure 3.2 – Forme du potentiel appliqué lors d'une expérience de voltamétrie cyclique.

Dans le but de valider expérimentalement les résultats de nos simulations, des expériences de voltamétrie cyclique ont été effectuées sur les électrode de CDC-800 avec un potentiomètre multicanal (VMP3, Biologic) pour plusieurs concentrations de NaCl (0.05, 0.1, 0.5 et 1 mol L^{-1}) à une vitesse de balayage de 1 mV s^{-1} . Deux séries de mesures par système pour deux plages, entre 0.0 et 0.6 V et entre 0.0 et 0.7 V, sont effectuées, conduisant à quatre estimations de la capacité de chacun. Les valeurs et les incertitudes indiquées dans le Tableau 3.2 sont les

moyennes et les écarts types correspondants. Ces tensions sont suffisamment faibles pour éviter les processus faradiques (réactions d'oxydo-réduction) liés à la décomposition de l'eau sur les électrodes de carbone.

La Figure 3.3 présente une superposition des voltamogrammes cycliques pour différentes concentrations en sel, pour des potentiels compris entre 0.0 et 0.6 V. Le courant représenté dans la Figure 3.3 résulte de l'adsorption électrostatique des ions de l'électrolyte sur la surface de carbone. La réponse électrochimique est capacitive dans la plage de concentrations et de tensions considérée. En effet, dans le cas d'un supercondensateur idéal, la réponse prend la forme d'un rectangle parfait. Les bordures opposées sur les deux extrémités le long de l'axe de potentiel montrent que la cellule est non idéale à cause des résistances interfaciales ainsi que la résistance de l'électrolyte dans le bulk et dans les pores des électrodes. La capacité expérimentale est ensuite calculée à partir de la dérivée par rapport au potentiel de la charge de l'électrode, obtenue en intégrant le courant électrique lors de la décharge de la cellule électrochimique.

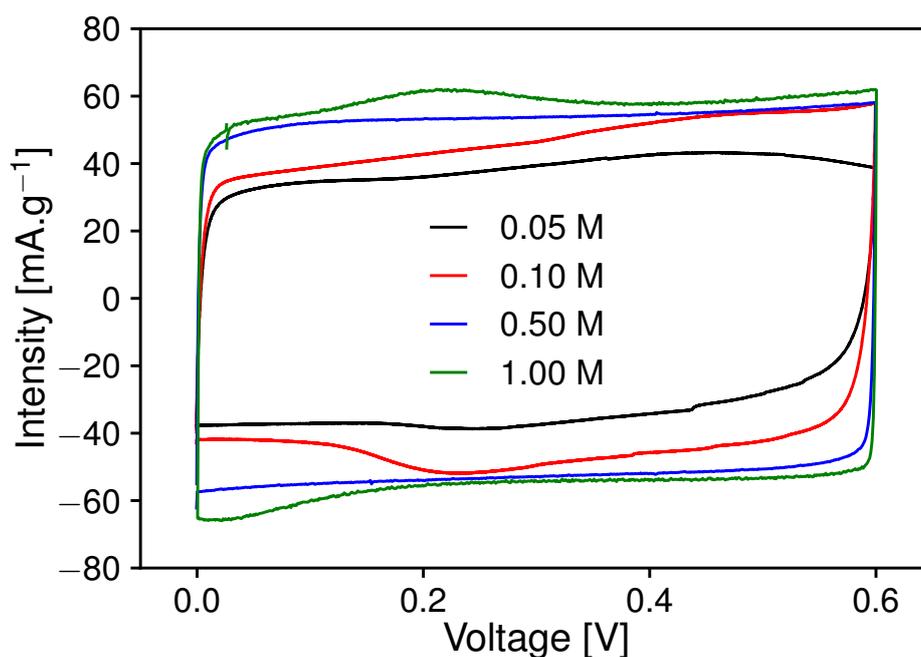


Figure 3.3 – Voltamogrammes cycliques de cellules électrochimiques à base d'électrodes de CDC-800 et de solutions aqueuses de chlorure de sodium à des concentrations allant de 0.05 à 1.0 M. La vitesse de balayage du potentiel est de 1 mV s^{-1} (expériences réalisées par Assane Sene au laboratoire CIRIMAT).

Les capacités issues des simulations moléculaires résumées dans le Tableau 3.1 et des expériences électrochimiques qui figurent dans le Tableau 3.2 sont remarquablement en accord pour les deux concentrations de sel communes (0.5 M et 1.0 M). Un tel accord quantitatif est, en effet,

Concentration (mol L ⁻¹)	Capacité (F g ⁻¹)
0.05 M	80 ± 3
0.1 M	96 ± 4
0.5 M	113 ± 2
1.0 M	121 ± 3

Tableau 3.2 – Capacité de l'électrode de CDC-800 en fonction de la concentration de NaCl à partir des expériences de voltamétrie cyclique.

meilleur que celui précédemment obtenu dans des simulations similaires de CDC avec des liquides ioniques et des électrolytes organiques (par exemple, environ 20% dans la référence [121]). Dans ce dernier cas, les divergences sont principalement dues à la chute ohmique dans les expériences avec très peu ou pas de solvant. Le nombre d'heures de calcul qui nous ont été attribuées dans le cadre de ce travail, ne nous permettent pas, malheureusement, de simuler des concentrations inférieures à 0.5 M, car cela nécessiterait des simulations soit beaucoup plus longues (à cause du faible nombre d'ions) soit de systèmes de très grande taille. Une comparaison directe des résultats expérimentaux avec les simulations n'est donc pas possible dans ces cas faiblement concentrés. Nous verrons par la suite qu'il est cependant possible de faire le lien entre simulations à forte concentration et prédictions pour des concentrations plus faibles.

3.3 | Prédications des modèles continus

Dans cette partie, nous allons comparer nos résultats de simulation avec les prédictions de trois théories couramment utilisées dans les contextes de mélange capacitif (CapMix) et déionisation capacitive (CDI), à savoir les théories de Debye-Hückel (DH), Poisson-Boltzmann (PB) et le modèle de Donnan modifié (modified-Donnan, mD).

3.3.1 | Modèle de Debye-Hückel

La description la plus simple de la capacité des doubles couches électriques découle de la théorie de Debye-Hückel, proposée par Peter Debye et Erich Hückel en 1923 [48]. Cette théorie considère l'électrolyte comme des ions ponctuels qui ne sont pas polarisés par le champ électrique environnant. La solvatation des ions est ignorée et le solvant ne joue aucun autre rôle que de fournir un milieu continu de permittivité relative uniforme (constante diélectrique ϵ_r). Il n'y a pas d'électrostriction et les ions individuels entourant un ion "central" peuvent être représentés par un nuage moyenné sur le plan statistique de densité de charge continue, avec une distance minimale d'approche de la surface. Ainsi dans cette hypothèse, les ions ponctuels interagissent

uniquement à travers des interactions électrostatiques au niveau champ moyen (comme dans la théorie de Poisson-Boltzmann) dans la limite où ces interactions sont très faibles, c'est-à-dire l'énergie d'agitation thermique est très grande devant celle issue des interactions électrostatiques :

$$\frac{e\Psi}{k_B T} \ll 1 \quad (3.8)$$

avec e la charge élémentaire, Ψ le potentiel (par rapport à la valeur du bulk), k_B la constante de Boltzmann et T la température. La capacité correspondante par unité de surface est alors égale à :

$$C_{DH} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\lambda_D}, \quad (3.9)$$

avec ϵ_0 la permittivité dans le vide et λ_D la longueur d'écrantage de Debye dans le bulk de l'électrolyte :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{e^2 \sum_i c_i z_i^2}}, \quad (3.10)$$

où la somme s'effectue sur les concentrations d'ions c_i , et de valence z_i (dans le cas présent d'un électrolyte 1-1 avec une concentration en sel c_{sel} , cette somme est tout simplement égale à $2 \times c_{sel}$).

Les prédictions de ce modèle, en utilisant des hypothèses raisonnables pour les paramètres correspondants, sont résumées dans le Tableau 3.3. En particulier, pour la constante diélectrique de l'eau, nous avons considéré à la fois la valeur dans le bulk $\epsilon_r = 78.3$ et une valeur (arbitrairement) réduite d'un ordre de grandeur $\epsilon_r = 8$. Cela nous permet de rendre compte, de manière simple, de l'évolution de la réponse diélectrique de l'eau à une interface électriée et sous confinement, même si cette réponse est plus complexe, en particulier en raison de la rupture de symétrie induite par les parois [122–125], et peut entraîner une augmentation inattendue de la permittivité dans des géométries spécifiques [126].

Concentration en sel (mol L ⁻¹)	Capacité (F g ⁻¹)	
	$\epsilon_r = 78.3$	$\epsilon_r = 8$
0.5	3117 ± 4	997 ± 1
1.0	4409 ± 6	1409 ± 2

Tableau 3.3 – Capacité spécifique de l'électrode de CDC-800 (en F g⁻¹) pour deux concentrations en sel en utilisant la théorie de Debye-Hückel, calculée à partir de la charge d'une cellule électrochimique symétrique sous une tension de 1.0 V. Les incertitudes sont basées sur celle de la surface spécifique (voir Tableau 4.2).

Nous observons à partir du Tableau 3.3 que le modèle de DH surestime la capacité spécifique de

l'électrode de plus d'un ordre de grandeur par rapport aux simulations moléculaires (Tableau 3.1) et aux expériences (Tableau 3.2), même avec une permittivité réduite du solvant. L'augmentation de la capacité spécifique avec la concentration en sel observée dans les Tableaux 3.1 et 3.2 est prise en compte par la théorie de DH, même si la dépendance en racine carrée de la concentration surestime cette augmentation.

3.3.2 | Théorie de Poisson-Boltzmann

Pour améliorer les prévisions, il ne suffit pas de résoudre numériquement l'équation non-linéaire de PB sans introduire d'autres effets physiques. Dans ce cas, la capacité prédite serait encore plus grande qu'avec le modèle de DH. En effet, la non-linéarité de l'équation PB augmente la chute de potentiel sur la double couche électrique (EDL) et aboutit à des concentrations si grandes que les interactions entre ions dépassent les interactions électrostatiques au niveau champ moyen. En particulier, l'effet du volume exclu en raison de la taille finie des ions ne peut pas être négligé. Par conséquent, nous ne discuterons dans ce qui suit, que une extension de PB qui prend en compte les effets du volume exclu [127, 128].

Freise [49] a proposé en 1952 une approche pour les électrolyte chargés qui a été également appliquée avec succès par Kornyshev dans le contexte des liquides ioniques [129] pour calculer la capacité différentielle sans introduire les interactions coulombiennes exactes entre ions (approximation du champ moyen) et en prenant en compte dans l'expression de l'entropie l'effet de la taille finie des ions. Cela a permis de trouver une expression qui décrit les profils de densité de charge en simplifiant les corrélations entre les ions, ainsi que leur potentiel chimique. La capacité différentielle par unité de surface est alors donnée par :

$$C_{PB} = C_{DH} \frac{\cosh \frac{e\varphi}{2k_B T}}{1 + 2\gamma \sinh^2 \frac{e\varphi}{2k_B T}} \sqrt{\frac{2\gamma \sinh^2 \frac{e\varphi}{2k_B T}}{\ln \left[1 + 2\gamma \sinh^2 \frac{e\varphi}{2k_B T} \right]}}, \quad (3.11)$$

avec C_{DH} la capacité de Debye-Hückel, $\gamma = 2c_{sel}/c_{max}$ le paramètre de saturation du réseau (où c_{max} est la concentration locale maximale possible d'ions) et φ la chute de potentiel sur la double couche électrique (pour un condensateur symétrique $\varphi = \Delta\Psi/2$). Deux allures de courbes de capacité de double-couche en fonction du potentiel de l'électrode peuvent être distinguées selon la valeur de γ : une forme de chameau (camel-shaped) pour de faibles valeurs de γ et une forme de cloche (bell-shaped) pour des valeurs élevées de γ comme le montre la Figure 3.4.

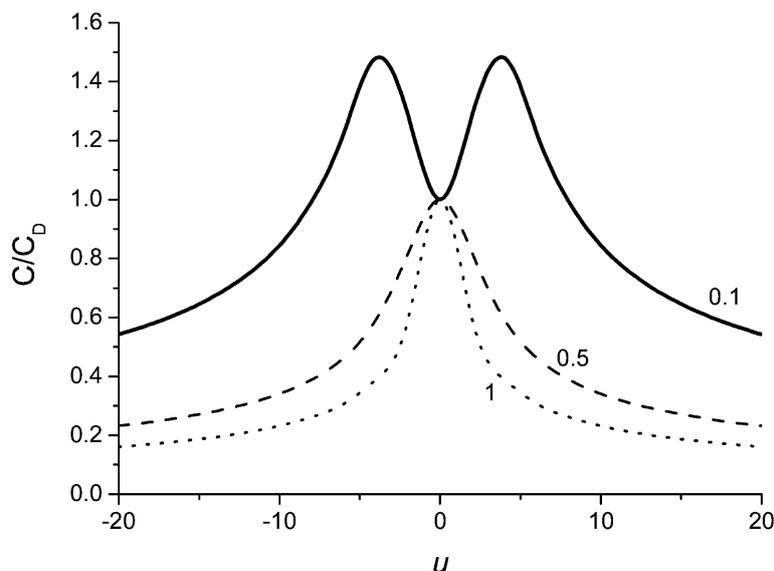


Figure 3.4 – Capacité de la double couche électrique en fonction du potentiel u de l'électrode pour les valeurs indiquées de γ introduite dans l'équation 3.11 : comportement en forme de chameau pour $\gamma = 0.1$ et en forme de cloche pour $\gamma = 0.5$ et $\gamma = 1$ [129].

Ce modèle a bien reproduit les résultats expérimentaux du comportement de la capacité en fonction du potentiel de l'électrode pour des structures planes d'électrode.

Les prédictions de la capacité spécifique de l'électrode en utilisant PB sont résumées dans le Tableau 3.4. Comme dans le cas de DH, nous avons calculé la capacité de l'électrode en considérant les mêmes valeurs de constante diélectrique de l'eau. En outre, pour la saturation de la double couche électrique, nous avons considéré deux valeurs de concentrations maximale en sel pour évaluer l'influence de ce paramètre (arbitraire).

Concentration	Capacité (F g^{-1})			
	$\epsilon_r = 78.3$		$\epsilon_r = 8$	
	$c_{max} = 1 \text{ M}$	$c_{max} = 5 \text{ M}$	$c_{max} = 1 \text{ M}$	$c_{max} = 5 \text{ M}$
0.5 M	509 ± 1	1191 ± 2	163 ± 1	381 ± 1
1.0 M	500 ± 1	1168 ± 2	160 ± 1	373 ± 1

Tableau 3.4 – Capacité spécifique de l'électrode de CDC-800 (en F g^{-1}) pour deux concentrations en sel en utilisant la théorie de Poisson-Boltzmann, calculée à partir de la charge d'une cellule électrochimique symétrique sous une tension de 1.0 V. Les incertitudes sont basées sur celle de la surface spécifique. Ici, c_{max} est la concentration maximale autorisée dans cette théorie, pour prendre en compte la saturation en volume dans la réf [129]. (voir équation 3.11).

L'ordre de grandeur de la capacité prédite par la théorie PB est comparable aux expériences si l'on utilise la permittivité réduite et une concentration maximale en sel à l'intérieur de la double couche de $c_{max} = 1.0 \text{ M}$, même si cette valeur est faible (voir notamment la discussion sur les concentrations de sel dans les micropores dans la partie 3.5.1, ci-dessous). Une valeur plus grande,

$c_{max} = 5.0$ M (toujours inférieure à la solubilité de NaCl dans l'eau à température ambiante), entraîne une surestimation de la capacité. De plus, la théorie de PB prédit que les conditions considérées tombent dans le régime de saturation, où la capacité diminue légèrement lorsque la concentration en sel augmente, en contradiction avec les résultats de simulation moléculaire et les résultats expérimentaux.

Dans les matériaux macroporeux ou mésoporeux, l'étape naturelle suivante pour améliorer ces modèles à double couche électrique consiste à inclure une couche de Stern d'ions condensés [50], avec une capacité associée par unité de surface égale à :

$$C_{St} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{St}}{\lambda_{St}}, \quad (3.12)$$

avec ϵ_{St} et λ_{St} la permittivité effective et l'épaisseur de la couche Stern, respectivement. Cette capacité est associée en série avec celle de la couche diffuse $C_D = D_{DH}$ ou C_{PB} . Cependant, dans le cas des électrodes de CDC où la taille des pores est comparable à celle des ions et des molécules du solvant, la distinction entre les couches Stern et diffuse est certainement ambiguë et par conséquent, la quantification de ϵ_{St} et λ_{St} est quelque peu arbitraire. Cette approche ne sera donc pas envisagée dans ce travail.

En conclusion de cette section, les modèles de DH et PB ne peuvent pas être appliqués pour notre cas puisque les corrélations ioniques, qui sont particulièrement fortes dans les gammes de concentration de nos systèmes, ne sont pas prise en compte dans ces modèles.

3.3.3 | Modèle de Donnan modifié

Lorsque la longueur d'écrantage dans l'électrolyte devient comparable à la taille des pores de l'électrode, le recouvrement des doubles couches électriques dans une électrode rend la description plus difficile. Cependant, dans la limite où la double couche électrique est plus grande que la taille des pores, il est possible d'obtenir une description simplifiée où le potentiel à l'intérieur du micropore est uniforme, avec une différence de potentiel appelée potentiel de Donnan $\Delta\Psi_D$ entre le micropore et le bulk de l'électrolyte. Les concentrations ioniques à l'intérieur des micropores $c_{mi,i}$ sont ensuite rapportées à celles du bulk comme suit :

$$c_{mi,i} = c_{bulk,i} \exp \left[\frac{(-z_i e \Delta\Psi_D + \mu_{att})}{k_B T} \right], \quad (3.13)$$

où μ_{att} est un potentiel chimique attractif (d'excès) qui entraîne une plus grande concentration de sel à l'intérieur des micropores, même en l'absence du potentiel de Donnan. Ce paramètre est

généralement maintenu à une valeur fixe (2 à $3k_B T$), mais une détermination autocohérente a également été suggérée en introduisant une autre relation [130] :

$$\mu_{att} = \frac{E}{c_{mi,ions}}, \quad (3.14)$$

avec E un paramètre découlant de la polarisabilité de l'électrode et $c_{mi,ions}$ la concentration en sel dans les micropores qui s'écrit pour un électrolyte 1-1 :

$$c_{mi,ions} = c_{mi,+} + c_{mi,-} = 2c_{bulk} \exp\left(\frac{\mu_{att}}{k_B T}\right) \cosh\left(\frac{e\Delta\Psi_D}{k_B T}\right), \quad (3.15)$$

où $c_{mi,+}$ et $c_{mi,-}$ sont respectivement les concentrations de cations et d'anions dans les micropores. La densité de charge par unité de volume de micropore est ainsi égale à :

$$\sigma_{mi} F = (c_{mi,+} - c_{mi,-}) F = -2F c_{bulk} \exp\left(\frac{\mu_{att}}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{e\Delta\Psi_D}{k_B T}\right), \quad (3.16)$$

avec F la constante de Faraday. La densité de charge s'écrit alors :

$$\sigma_{mi} F = -C_{St,vol} \Delta\Psi_{St}, \quad (3.17)$$

avec $\Delta\Psi_{St}$ la différence de potentiel de Stern et $C_{St,vol}$ une capacité par unité de volume de micropore, qui est généralement paramétrée comme suit :

$$C_{St,vol} = C_{St,vol,0} + \alpha \sigma_{mi}^2. \quad (3.18)$$

Pour la cellule électrochimique symétrique considérée ici, avec des électrodes identiques, la tension de la cellule dans les conditions d'équilibre, c'est-à-dire en l'absence de courant électrique, est liée aux potentiels de Donnan et de Stern par :

$$\Delta\Psi = 2|\Delta\Psi_D + \Delta\Psi_{St}|. \quad (3.19)$$

Pour comparer les prédictions de ce modèle avec nos simulations moléculaires et les expériences de CV, nous calculons enfin la capacité spécifique (par unité de masse de l'électrode) à partir de la capacité de l'électrode par unité de volume de micropore du modèle de Donnan modifié ($-\sigma_{mi} F / (\Delta\Psi/2)$) en multipliant par la porosité Φ et en divisant par la densité massique de l'électrode ρ_{solide} (voir Tableau 4.2 pour les valeurs de ρ_{solide} et Φ), le facteur 2 résulte de la conversion de la capacité de la cellule en capacité de l'électrode).

Pour prédire la capacité en utilisant ce modèle, nous avons adopté des valeurs typiques de la littérature pour les différents paramètres : $\mu_{att} = 3k_B T$, $C_{St,vol,0} = 200 \text{ MF m}^{-3}$ et $\alpha = 30 \text{ F m}^3 \text{ mol}^{-2}$ [131]. Pour déterminer la capacité en utilisant un potentiel chimique attractif (d'excès), calculé de façon autocohérente $\mu_{att} = E/c_{ion,mi}$, nous avons adopté un paramètre $E = 300 k_B T \text{ mol m}^{-3}$ [130]. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3.5.

Concentration de l'électrolyte	Capacité (F g^{-1})	
	0.5 M	1.0 M
μ_{att} fixe ^a	43	45
μ_{att} autocohérent ^b	36	38
Paramètres ajustés à la simulation ^c	100	109

Tableau 3.5 – Capacité spécifique de l'électrode de CDC-800 (en F g^{-1}) pour deux concentrations en sel en utilisant Donnan modifié, calculée à partir de la charge d'une cellule électrochimique symétrique sous une tension de 1.0 V.

^a Adopté de [131] : $\mu_{att} = 3k_B T$, $C_{St,vol,0} = 200 \text{ MF m}^{-3}$ et $\alpha = 30 \text{ F m}^3 \text{ mol}^{-2}$.

^b $C_{St,vol,0}$ et α comme ci-dessus, mais avec $\mu_{att} = E/c_{ion,mi}$, avec $c_{ion,mi}$ la concentration de sel dans les pores et $E = 300 k_B T \text{ mol m}^{-3}$ (voir [130]).

^c Ajustés sur nos résultats de simulation moléculaire : $\mu_{att} = 3k_B T$, $C_{St,vol,0} = 426 \text{ MF m}^{-3}$ et $\alpha = 30 \text{ F m}^3 \text{ mol}^{-2}$

D'après les résultats du Tableau 3.5, en utilisant les paramètres de la littérature, le modèle de Donnan modifié, sous-estime la capacité d'un facteur d'environ 2 à 3 lorsqu'une valeur fixe de μ_{att} est utilisée, mais, contrairement à PB, il tient compte approximativement de la légère augmentation de la capacité avec la concentration en sel. Puisque l'effet de la forme autocohérente pour déterminer le μ_{att} est de réduire la capacité [130], ceci n'améliore pas l'accord avec les résultats expérimentaux et de simulation moléculaire dans le cas présent.

Pour récapituler, aucun de ces modèles traditionnels (DH, PB et mD) n'est capable de décrire correctement l'ordre de grandeur de la capacité et son augmentation avec la concentration en sel. Néanmoins, il convient de distinguer les modèles DH et PB, qui s'appliquent a priori de mieux en mieux pour les structures planes d'électrodes ou les grands pores [132], et le modèle de Donnan modifié, qui s'applique dans le régime de recouvrement total des doubles couches, même s'il décrit les interactions des ions avec le fluide environnant et l'électrode d'une manière simplifiée au niveau champ moyen, qui ne prend pas correctement en compte les interactions à l'échelle moléculaire. Nous avons donc choisi de paramétrer le modèle de Donnan modifié à partir des résultats de capacité de nos simulations moléculaires, en modifiant le moins possible de paramètres.

Comme le montre le Tableau 3.5 (cas c), cet objectif peut être atteint en augmentant la valeur de $C_{St,vol,0}$ d'un facteur d'environ 2, en ajustant le modèle de Donnan modifié sur les résultats de simulations moléculaires. Étant donné que les paramètres du modèle de Donnan modifié sont sensibles à de nombreux facteurs, tels que la surface spécifique ou la porosité, et dépendent donc du processus de préparation, il n'est pas surprenant que les valeurs de la littérature (même pour des matériaux similaires) ne soient pas directement transférables aux présents résultats expérimentaux. Cependant, cela souligne la nécessité de disposer de données expérimentales pour ajuster les paramètres du modèle de Donnan modifié, alors que notre approche de simulation moléculaire n'utilise les capacités expérimentales qu'à des fins de validation.

3.4 | Prédiction de l'énergie bleue récupérable par Cap-Mix

Nous discutons maintenant les implications de nos résultats pour la récupération de l'énergie bleue par mélange capacitif (CapMix). Le cycle CapMix est illustré dans la courbe charge-tension de la Figure 3.5.

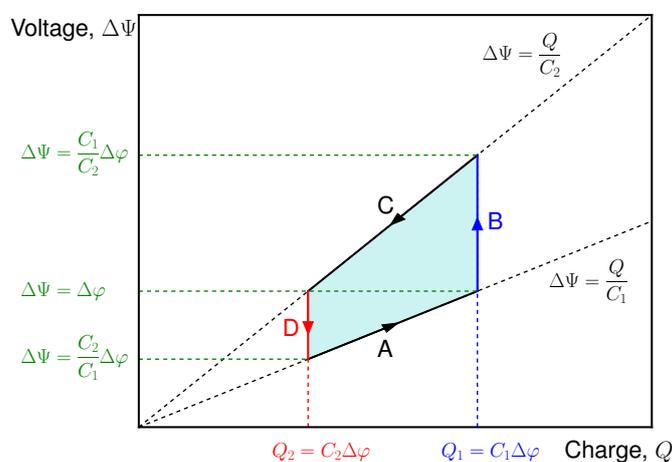


Figure 3.5 – Cycle thermodynamique de CapMix, utilisant deux électrolytes avec différentes concentrations en sel. Segment A : la cellule électrochimique est chargée sous une tension d'alimentation $\Delta\varphi$ en présence de l'électrolyte le plus concentré (eau de mer), correspondant à une grande capacité C_1 de la cellule. Segment B : la tension entre les électrodes augmente lorsque l'électrolyte est remplacé par l'électrolyte le plus dilué (eau de rivière, faible capacité de cellule C_2) en circuit ouvert. Segment C : la cellule électrochimique est ensuite déchargée jusqu'à la tension d'alimentation $\Delta\varphi$ avant d'être rincée de nouveau avec un électrolyte concentré en circuit ouvert (segment D). L'énergie extraite par cycle, ΔE_{cycle} , est égale à la surface de la région bleue.

En utilisant une cellule électrochimique symétrique avec une alimentation en tension de $\Delta\varphi$ et deux électrolytes de concentrations différentes (conduisant aux capacités de cellule $C_1 > C_2$, avec C_1 et C_2 les capacités de la cellule en présence de l'eau de mer et l'eau de rivière respectivement), l'énergie extraite par cycle est donnée par la surface de la région trapézoïdale comme suit :

$$\Delta E_{cycle} = \frac{1}{2} (Q_1 - Q_2) \left(\frac{C_1}{C_2} \Delta\varphi - \frac{C_2}{C_1} \Delta\varphi \right) = \frac{1}{2} \frac{(C_1 - C_2)^2}{C_{eff}} \Delta\varphi^2, \quad (3.20)$$

avec

$$\frac{1}{C_{eff}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}, \quad (3.21)$$

où C_{eff} est une capacité effective correspondant aux deux condensateurs en série (notons qu'ici, C_1 et C_2 font référence à des capacités de cellule électrochimique entière et non à celles des électrodes). Nous estimons maintenant l'énergie extraite par cycle CapMix ΔE_{cycle} pour le CDC étudié ici en considérant les concentrations typiques en eau de rivière et en mer (respectivement 20 et 500 mM) et une alimentation typique en tension $\Delta\varphi = 300$ mV, comme dans la littérature [16, 19, 133].

Le Tableau 3.6 présente la capacité en fonction de la concentration en sel de l'électrolyte, prédite par le modèle mD avec des paramètres ajustés aux données de simulation à 0,5 et 1,0 M. Bien qu'il ne soit pas parfait, l'accord avec la capacité expérimentale disponible (voir le Tableau 3.2) semble suffisant pour estimer la capacité à une concentration encore plus faible de 20 mM, ce qui donne un résultat de 70 F g^{-1} .

Concentration (mol L ⁻¹)	Capacité (F g ⁻¹)
0.005	61
0.02	70
0.05	78
0.1	83
0.5	100
1.0	109

Tableau 3.6 – Capacité d'électrode (en F g⁻¹) pour une cellule électrochimique symétrique à électrodes de CDC-800 sous une d.d.p. de 1.0 V, en utilisant le modèle de Donnan modifié avec des paramètres ajustés pour reproduire les résultats de nos simulations moléculaires pour la capacité à concentration élevée (voir Tableau 3.5).

À partir de cette valeur et de celle à 500 mM, l'équation (3.20) prédit une énergie théorique par cycle de $\Delta E_{cycle} \sim 0.5 \text{ J g}^{-1}$. Une telle valeur est inférieure à la valeur anticipée pour les

CDCs par Brogioli lors de l'introduction de la notion de CapMix [16], à savoir 1.6 J g^{-1} avec des concentrations en sel comparables (24 et 600 mM). Cependant, cette estimation reposait sur l'hypothèse d'une capacité de 300 F g^{-1} , ce qui est trop important par rapport à la capacité réelle (voir Tableau 3.2). L'ordre de grandeur reste toutefois comparable. De plus, cette valeur inférieure reste environ 3 à 4 fois plus grande que les données expérimentales rapportées pour la même tension avec un carbone poreux à pores plus grands (densité $0,58 \text{ g cm}^{-3}$, porosité de 65%, SSA $1330 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [19]. Cela confirme l'intérêt potentiel des CDC comme matériau d'électrode pour le procédé CapMix.

3.5 | Etude structurale du fluide à l'intérieur de l'électrode

Une phase essentielle pour la compréhension des propriétés de ce supercondensateur est l'étude de la structure locale du fluide à l'intérieur des pores de l'électrode. En particulier, l'organisation de l'électrolyte à la surface de l'électrode a une influence directe sur la capacité de l'électrode. Dans la suite, nous allons présenter des études microscopiques de la structure locale du fluide à l'intérieur des électrodes de carbone, en analysant les profils de densités des ions, les fonctions de distributions radiales, les nombres de solvatation des ions ainsi que leur degré de confinement.

3.5.1 | Profils de densité

On définit la densité par le nombre de molécules/atomes présents dans un volume donné. Dans un fluide sans interface (bulk), le système est homogène et la densité est par conséquent identique en tout point de l'espace. Dans notre cas, la présence des électrodes provoque une hétérogénéité dans la direction perpendiculaire aux électrodes (z). Il est alors important d'étudier la densité ionique le long de la cellule électrochimique, moyennée selon les deux directions x et y (en raison de la périodicité du système sur ces deux axes). Pour cela, la boîte de simulation est divisé en plusieurs domaines le long de la direction (z). Chaque domaine possède donc un volume égal au produit de sa largeur par la surface décrite par les longueurs de la boîte selon x et y ($L_x \times L_y$).

La Figure 3.6 montre les profils de densité de l'eau et des ions dans la cellule de simulation pour les deux concentrations en sel simulées (la densité de carbone locale est également indiquée),

tandis que le Tableau 3.7 récapitule les concentrations moyennes correspondantes des ions dans le bulk d'électrolyte et à l'intérieur des électrodes (par unité de volume de pore) ainsi que la densité d'eau associée.

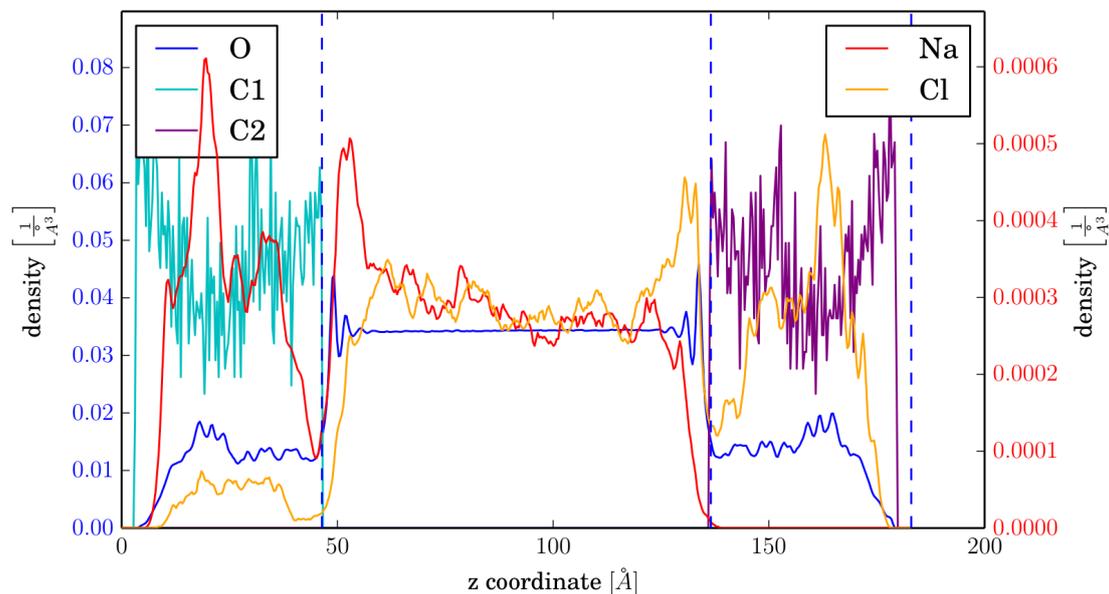
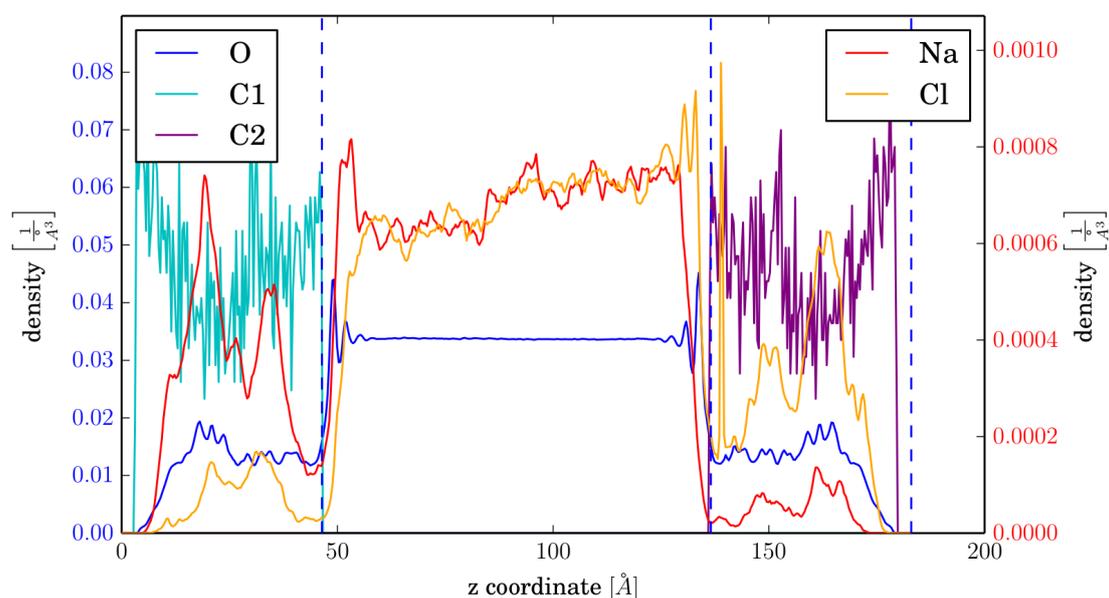
(a) 0.5 mol L^{-1} (b) 1.0 mol L^{-1}

Figure 3.6 – Profils de densité le long de la cellule de simulation, pour une concentration moyenne en sel de (a) 0.5 et (b) 1.0 M. L'électrode négative (resp. positive) de CDC-800 se trouve à gauche (resp. à droite) de la cellule. Les lignes verticales en pointillé correspondent aux limites des électrodes dans la direction z .

Le profil de densité de l'eau dans la région éloignée des électrodes est plate et la densité

correspondante est égale à celle de l'eau dans le bulk. Du fait de la nature discrète (moléculaire) du fluide, on observe quelques couches d'eau (de 2 à 3 couches) à l'interface entre l'électrode et la région du bulk. La densité de l'eau par unité de longueur de la boîte de simulation est plus petite à l'intérieur des électrodes que dans le bulk en raison de la présence des atomes de carbone. Cependant, la densité de l'eau à l'intérieur des pores (voir Tableau 3.7) est en réalité plus importante que dans le bulk. Une telle augmentation peut être due à plusieurs facteurs, notamment le confinement, qui perturbe la structure du fluide, en particulier, sa capacité à former des liaisons hydrogène, ou encore à l'électrostriction en présence des champs électriques locaux à l'intérieur de l'électrode [134].

Système	Espèces	Electrode négative	Bulk	Electrode positive
0.5 mol L ⁻¹	Na ⁺ (mol L ⁻¹)	1.9	0.46	0.0
	Cl ⁻ (mol L ⁻¹)	0.3	0.46	1.6
	Eau (g cm ⁻³)	1.39	1.01	1.52
1.0 mol L ⁻¹	Na ⁺ (mol L ⁻¹)	2.2	0.9	0.3
	Cl ⁻ (mol L ⁻¹)	0.5	0.9	2.0
	Eau (g cm ⁻³)	1.45	1.0	1.47

Tableau 3.7 – Concentrations de cations et d'anions et densité de l'eau, dans le bulk et dans les pores des électrodes CDC-800, à partir d'une simulation moléculaire sous une d.d.p. de 1.0 V. Les incertitudes sont de l'ordre 0.1 M pour les concentrations en ions et 0.01 g cm⁻³ pour les densités d'eau.

Nous notons également qu'il existe une asymétrie entre les électrodes, avec une densité d'eau légèrement plus grande dans l'électrode positive en corrélation avec une concentration en ions légèrement inférieure à celle dans l'électrode négative. Une telle asymétrie est probablement due aux différences de rayons ioniques et de propriétés de solvation, ou encore à l'effet de la distribution de charges de surface sur l'orientation des molécules d'eau [65, 116, 135], qui ne sont pas de simples dipôles. Cela est en accord avec la légère asymétrie mentionnée dans la partie 3.1.2 observée sur les capacités expérimentales. Ce comportement asymétrique n'est pas décrit dans aucun des modèles DH, PB ou Donnan modifié. Néanmoins, une asymétrie pourraient être introduite en utilisant des paramètres supplémentaires, par exemple différents c_{max} ou γ (resp. μ_{att}) pour différents ions dans le modèle PB (resp. Donnan modifié), qui devraient être ajustés en conséquence.

Les concentrations moyennes de cations et d'anions dans le bulk sont égales et légèrement inférieures à celles anticipées lors de la conception des simulations avec la concentration cible moyenne ; de manière correspondante, la concentration ionique à l'intérieur des pores est plus grande que dans le bulk. Cette observation est cohérente avec les observations expérimentales

qui ont motivé l'introduction du potentiel chimique attractif en excès dans le modèle de Donnan modifié. L'amplitude de cette augmentation correspond à $\mu_{att} \approx 1 - 2 k_B T$, c'est-à-dire légèrement plus petite que les valeurs utilisées dans la littérature, mais comparable à celles-ci. L'augmentation de la concentration en ions à l'intérieur des électrodes peut également contribuer à la plus faible permittivité à l'intérieur des pores, même si dans l'ensemble la diminution pour ces concentrations ne dépasse pas un facteur 2 dans le bulk [136].

3.5.2 | Prédications de la quantité de sel adsorbé par CDI

La concentration ionique à l'intérieur des électrodes obtenue à partir des simulations moléculaires est comparée aux prévisions du modèle de Donnan modifié dans le Tableau 3.8. La concentrations des ions adsorbés est calculée en tant que masse totale des ions à l'intérieur des électrodes, divisée par la masse des deux électrodes [21].

$$\Gamma_{salt} = [(c_+^+ + c_+^-)M_{Na} + (c_-^+ + c_-^-)M_{Cl}] \frac{\Phi}{2\rho_{solid}} \quad (3.22)$$

où les indices se réfèrent aux ions et les exposants aux électrodes, et M_{Na} et M_{Cl} sont les masses molaires des ions.

Système	Méthode	Sel adsorbé (mg g ⁻¹)
0.5 mol L ⁻¹	Simulation DM	14
	Donnan avec μ_{att} fixe ^a	6
	Donnan avec μ_{att} autocohérent ^a	5
	Donnan ajusté à la simulation DM ^a	15
1.0 mol L ⁻¹	Simulation DM	18
	Donnan avec μ_{att} fixe ^a	7
	Donnan avec μ_{att} autocohérent ^b	5
	Donnan ajusté à la simulation DM ^c	17

Tableau 3.8 – Quantité de sel adsorbé à l'intérieur des micropores d'électrode CDC-800 pour une cellule électrochimique symétrique sous une d.d.p. de 1.0 V, à partir des simulations de dynamique moléculaire et du modèle de Donnan modifié avec diverses hypothèses. Les résultats sont exprimés en masse totale d'ions à l'intérieur des deux électrodes, par unité de masse des deux électrodes (voir équation (3.22)).

^a Adopté de [131] : $\mu_{att} = 3k_B T$, $C_{St,vol,0} = 200 \text{ MF m}^{-3}$ et $\alpha = 30 \text{ F m}^3 \text{ mol}^{-2}$.

^b $C_{St,vol,0}$ et α comme ci-dessus, mais avec $\mu_{att} = E/c_{ion,mi}$, avec $c_{ion,mi}$ la concentration de sel dans les pores et $E = 300 k_B T \text{ mol m}^{-3}$ (voir [130]).

^c Ajustés sur les résultats actuels de la simulation moléculaire : $\mu_{att} = 3k_B T$, $C_{St,vol,0} = 426 \text{ MF m}^{-3}$ et $\alpha = 30 \text{ F m}^3 \text{ mol}^{-2}$

Le modèle de Donnan modifié sous-estime la concentration ionique d'un facteur d'environ 2 à 3 lorsque les valeurs de la littérature sont utilisées pour les paramètres μ_{att} et $C_{St,vol,0}$.

Comme pour la capacité, l'utilisation de la forme autocohérente de la référence [130] entraîne une légère diminution de la concentration ionique à l'intérieur des électrodes ; c'est-à-dire que cela n'améliore pas la prédiction. L'utilisation des valeurs de μ_{att} et de $C_{St,vol,0}$ ajustées aux résultats de la simulation de dynamique moléculaire pour la capacité à concentration élevée, qui reproduit raisonnablement la capacité expérimentale à des concentrations inférieures, améliore également la prédiction pour le sel adsorbé, avec un excellent accord avec les résultats de simulation.

De plus, d'après les résultats de simulation moléculaire, la concentration ionique est plus grande dans l'électrode négative, où les cations sont en excès par rapport aux anions. Une telle asymétrie, qui ne peut pas être prédite au niveau des modèles DH, PB ou Donnan modifié, découle probablement de la différence de taille entre les cations et les anions, même si l'asymétrie de la molécule d'eau peut également jouer un rôle (comme dans le cas de la solvation des ions dans le bulk). Cette différence de volume occupé par les ions est également anti-corrélée à la différence de densité d'eau à l'intérieur des deux électrodes. Ceci est cohérent avec les simulations précédentes de liquides ioniques et d'électrolytes organiques à l'intérieur des électrodes CDC, qui indiquaient que le volume global du liquide à l'intérieur des pores est à peu près inchangé lorsque sa composition change en présence d'une différence de potentiel [59, 63]. Les concentrations asymétriques en ions semblent également suggérer que les électrodes ne portent pas la même charge. Cependant, ce n'est pas le cas, car les régions interfaciales (où l'eau est structurée en couches (voir la Figure 3.6)) portent également une faible charge ionique en excès, qui est plus grande du côté de l'électrode négative. Nous notons enfin que cette asymétrie suggère également que la capacité des électrodes positive et négative peut différer légèrement. Toutefois, dépasser cette hypothèse en déterminant les capacités des électrodes à partir de la capacité de la cellule nécessiterait des approches spécifiques allant au-delà de la portée de ce travail [117].

Concentration (mol L ⁻¹)	Adsorption d'ions (mg g ⁻¹)
0.005	9
0.02	11
0.05	12
0.1	13
0.5	15
1.0	17

Tableau 3.9 – Quantité de sel adsorbé par une cellule électrochimique symétrique à électrodes de CDC-800 sous une d.d.p. de 1.0 V, en utilisant le modèle de Donnan modifié avec des paramètres ajustés pour reproduire les résultats de nos simulations MD pour la capacité à concentration élevée (voir Tableau 3.5).

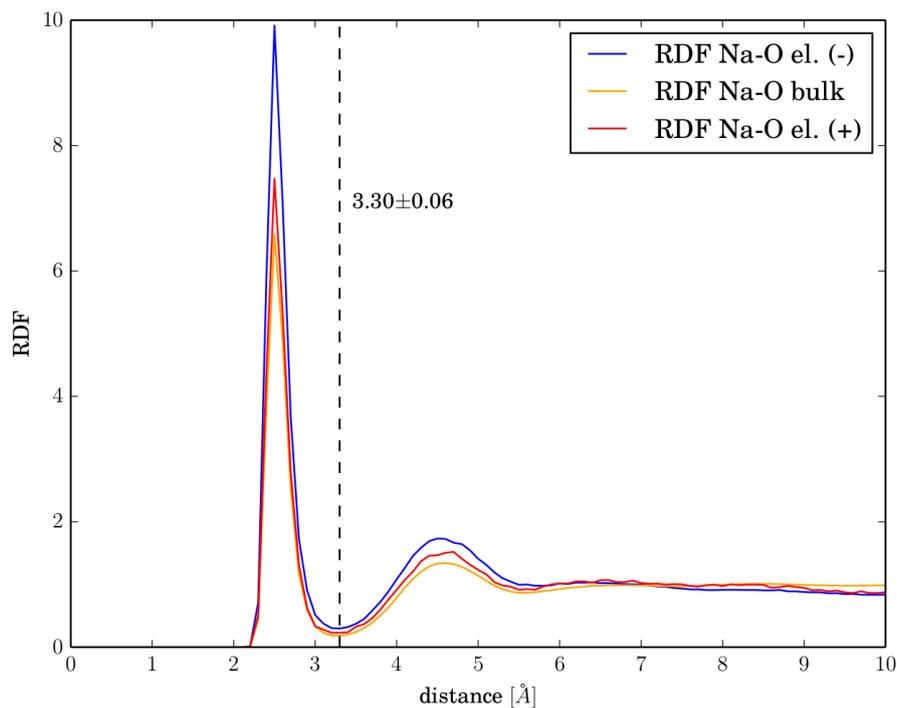
Des études antérieures sur les électrodes CDC se sont concentrées sur leur application au

CDI plutôt qu'à CapMix. Il est donc difficile de comparer directement la capacité et la teneur en sel adsorbé. En effet, dans de tels cas, les expériences sont effectuées à faible concentration en sel car, à des concentrations élevées, le CDI consomme plus d'énergie que d'autres procédés de dessalement, tels que l'osmose inverse [21]. Par exemple, Porada *et al.* ont rapporté des capacités d'environ 10 à 15 F g⁻¹ et des capacités d'adsorption de sel de 10 à 15 mg g⁻¹ pour des concentrations de 5 mM et avec divers CDCs sous des tensions d'environ 1 V [131,137]. À partir du modèle de Donnan modifié avec les paramètres ajustés pour reproduire les résultats de notre simulation MD pour la capacité (à concentration élevée), nous extrapolons la capacité d'adsorption de sel à 9 mg g⁻¹ pour une concentration de 5 mM (voir Tableau 3.9). En gardant à l'esprit que ce modèle sous-estime légèrement les résultats de la simulation à forte concentration, cela confirme le potentiel des CDCs pour la déionisation capacitive en général, par rapport à d'autres matériaux (avec des valeurs typiques comprises principalement entre 1 et 10 mg g⁻¹; voir par exemple, le Tableau 1 dans la référence [21]) et suggère simultanément qu'il est encore possible d'optimiser des CDCs pour cette application.

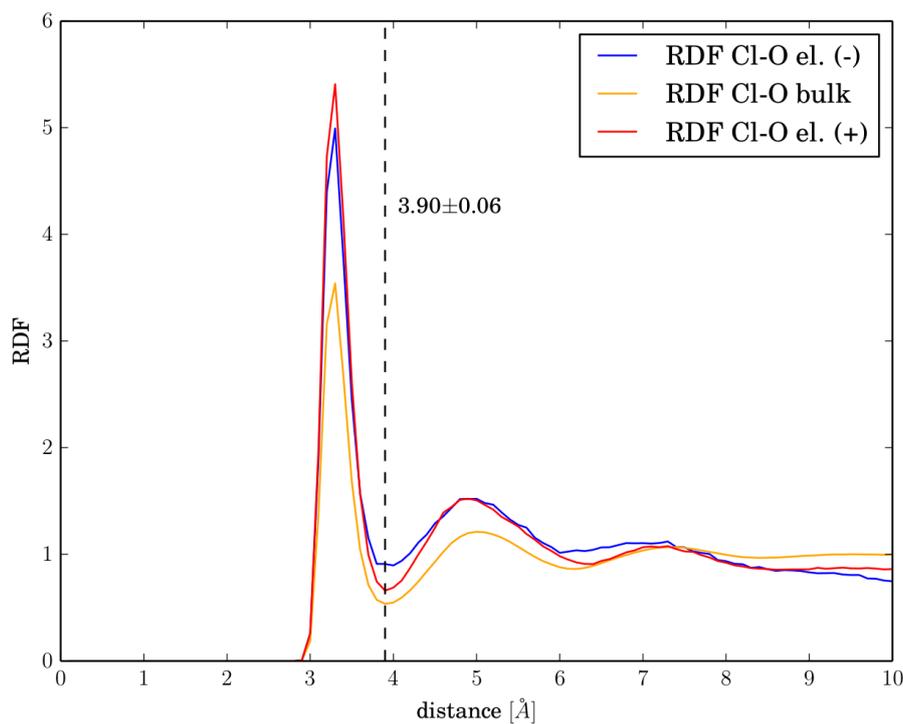
3.5.3 | Solvation et confinement des ions à l'intérieur des électrodes

Après avoir examiné les conséquences des nos résultats pour CapMix et CDI à l'échelle macroscopique, nous fournissons ici quelques informations microscopiques supplémentaires sur la solvation des ions et leur confinement à l'intérieur des électrodes. De telles informations sont en effet beaucoup plus difficiles à obtenir expérimentalement que la réponse électrochimique, alors qu'il est très important de comprendre les mécanismes impliqués.

Comme expliqué dans la partie 2.2.8.3, le nombre de solvation de chaque ion est le nombre de molécules d'eau présentes dans sa sphère de solvation, définie par un rayon de coupure déterminé à partir de la position du premier minimum des fonction de distributions radiales entre les ions et les molécules d'eau. Que ce soit dans le bulk ou à l'intérieur des électrodes, le rayon de coupure de la sphère de solvation est égal à 3.3Å pour Na⁺ et 3.9Å pour Cl⁻, comme le montre la Figure 3.7.



(a) Na^+ - Eau



(b) Cl^+ - Eau

Figure 3.7 – Fonctions de distribution radiale pour (a) Na^+ - Eau et (b) Cl^- - Eau, calculées dans le bulk ainsi qu'à l'intérieur des électrodes CDC-800 pour une concentration d'électrolyte de 1.0 M. Un comportement similaire est observé avec 0.5 M (voir Figures B.1 et B.2 dans l'Annexe B).

En outre, le degré de confinement (d.o.c. degree of confinement) de chaque ion peut être calculé comme la fraction de l'angle solide occupé par les atomes d'électrode dans la première couche de coordination des ions par les atomes de carbone [63]. Suivant la référence [138], l'angle solide $\alpha_{i,j}$ est défini par :

$$\alpha_{i,j} = 2\pi [1 - \cos(\theta_{i,j})] = 2\pi \left(1 - \frac{d_{i,j}}{\sqrt{d_{i,j}^2 + R_j^2}} \right) \quad (3.23)$$

avec $d_{i,j}$ la distance entre un ion i et un atome de carbone j , R_j le rayon de la sphère correspondant à un atome de carbone et $\theta_{i,j}$ l'angle calculé à partir de R_j et $d_{i,j}$ (voir Figure 3.8a).

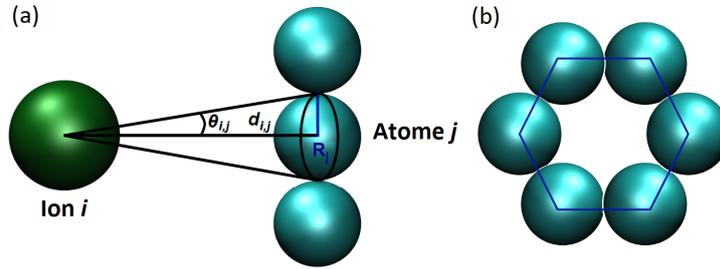


Figure 3.8 – Représentation explicative du calcul de l'angle solide. (b) Structure graphitique, où l'angle solide atteint seulement 60.46% de la valeur maximale 4π [30].

Dans les électrodes poreuses utilisées dans nos simulations, les atomes de carbone appartiennent généralement à des cycles comprenant six atomes de carbone. Il en résulte que la distance carbone-carbone est approximativement constante et égale à 1.43\AA [139]. Sur cette base, le rayon des atomes de carbone appartenant aux électrodes est choisi égal à la moitié de la distance typique carbone-carbone. Pour un système de particules ponctuelles (de rayon infinitésimal), l'angle solide total autour d'un ion donné peut atteindre la valeur maximale de 4π . Dans notre cas, où la plupart des atomes de carbone appartiennent à des cycles à six atomes, les sphères de carbone occupent seulement 60.46% de la surface de l'hexagone, comme le montre la Figure 3.8b. Par conséquent, l'angle solide maximal pouvant être couvert est 60.46% de l'angle solide maximal (4π) d'un solide parfaitement dense. Le degré de confinement est ainsi défini comme suit :

$$DoC(i) = \frac{\sum_{j=1}^{NC} \alpha_{i,j}}{0.6046 \times 4\pi} 100 \quad (3.24)$$

où NC est le nombre de coordination d'un ion i par les atomes de carbone. Une représentation descriptive des différents d.o.c. est donnée dans la Figure 3.9.

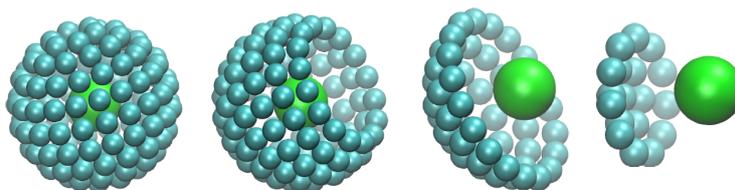


Figure 3.9 – Représentation intuitive de différents degrés de confinement : de gauche à droite, un d.o.c d'environ 100%, 80%, 50% et 25%.

La Figure 3.10 illustre la distribution des nombres de solvation pour Na^+ et Cl^- , dans le bulk et à l'intérieur des électrodes positives et négatives pour le système 1.0 M.

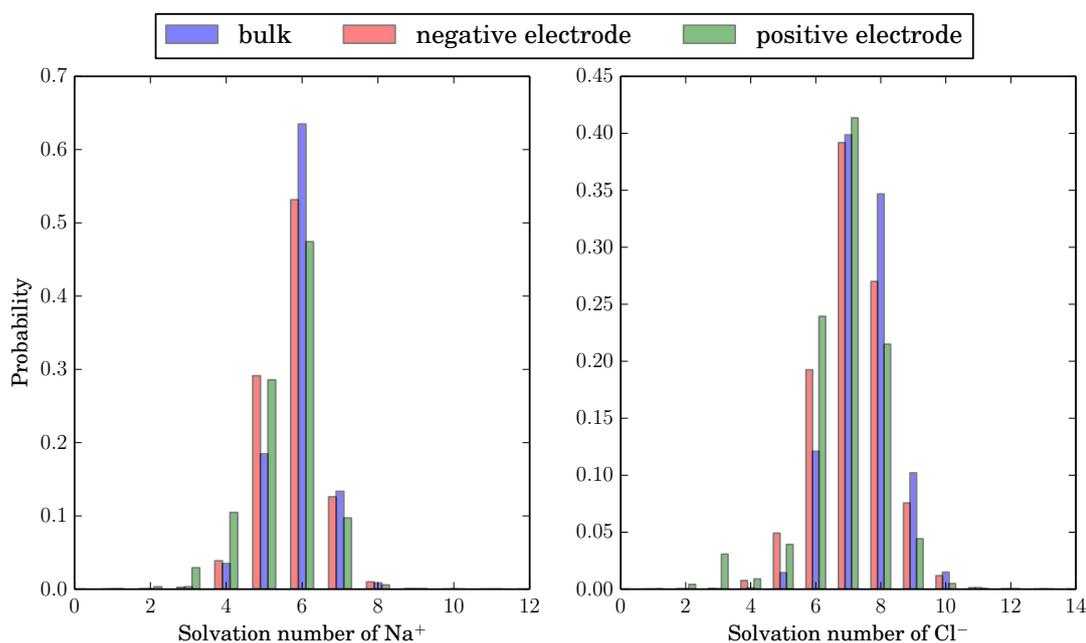


Figure 3.10 – Distribution du nombre de solvation pour les ions Na^+ (à gauche) et Cl^- (à droite) dans le bulk, et dans les électrodes négatives et positives, pour le système NaCl 1.0 M entre des électrodes de CDC-800 sous une tension de 1.0 V. Les résultats concernant le système 0.5 M sont en Annexe B (Figure B.3).

Alors que dans le bulk la distribution de Na^+ est étroite autour d'une moyenne de 6 molécules d'eau, sous confinement, le nombre moyen de solvation diminue à 5,5 et à 5,8 dans l'électrode positive et l'électrode négative et la distribution devient plus large. Un comportement similaire est observé pour Cl^- , avec une diminution de 7,4 dans le bulk à environ 7 dans les électrodes positives et négatives et un élargissement de la distribution.

Alors que la diminution du nombre de solvation dans des conditions de confinement extrême peut sembler plutôt limitée comparée aux précédentes études sur les liquides ioniques et les électrolytes organiques [59, 63], il convient de noter que les ions Na^+ «sont traditionnellement

considérés comme ayant une couche de solvatation presque incassable», comme indiqué par Sayer *et al.* [140]. Nous avons donc examiné plus précisément le lien entre le nombre de solvatation et le confinement des ions. L'élargissement de la distribution suggère l'existence de plusieurs environnements microscopiques explorés par les deux types d'ions à l'intérieur des électrodes. Nous analysons plus en détail cette question en calculant la distribution jointe du nombre de solvatation et du degré de confinement, illustrée pour le système 1.0 M sur la Figure 3.11.

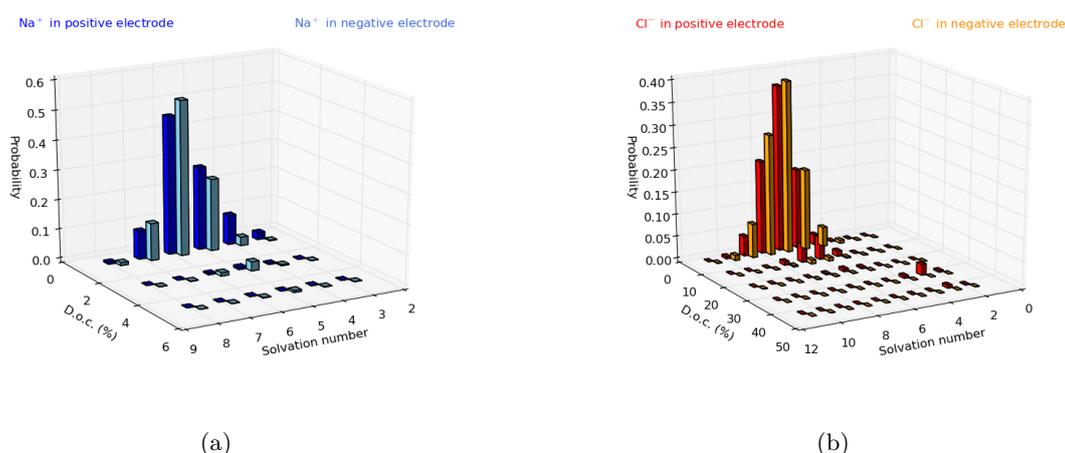


Figure 3.11 – Distribution jointe du nombre de solvatation et du degré de confinement (d.o.c.) des ions (a) Na^+ et des ions (b) Cl^- dans l'électrode positive (bleu foncé et rouge) et l'électrode négative (bleu clair et orange), pour le système 1.0 M. Les histogrammes correspondent aux valeurs discrètes du nombre de solvatation et aux intervalles finis du d.o.c. (de largeur 2% pour Na^+ et 10% pour Cl^-) Les résultats concernant le système 0.5 M sont en Annexe B (Figure B.4).

Malgré la diminution de leur nombre de solvatation moyen, la plupart des cations Na^+ ne sont pas en contact direct avec l'électrode : dans l'électrode négative (resp. positive), plus de 93% (resp. 97%) ont un d.o.c. inférieur à 2%, et il n'y a quasiment pas de cations possédant un d.o.c. supérieur à 6%, entraînant ainsi un d.o.c. moyen de seulement 0.3% (resp. 0.1%). Alors que la majorité des ions Cl^- dans l'électrode négative (environ 97%) ont un d.o.c. inférieur à 10%, environ 18% des anions dans l'électrode positive ont un d.o.c. supérieur à 10% associé à une diminution significative du nombre de solvatation (à 6.4 ou moins). Des anions Cl^- fortement confinés sont également observés à l'intérieur de l'électrode positive (environ 4%), avec un d.o.c. supérieur à 30% et un nombre de solvatation aussi faible que 3. Cependant, le d.o.c. moyen de Cl^- reste modéré : environ 2% (resp. 7%) dans l'électrode négative (resp. positive). Nous notons que la plus grande capacité de désolvatation de Cl^- par rapport à Na^+ est cohérente avec leurs

différentes énergies libres d'hydratation qui sont de l'ordre de -340.6 kJ/mol pour Cl^- et -379.2 kJ/mol pour Na^+ [141].

Plus généralement, ces résultats montrent que la charge du supercondensateur non seulement déséquilibre les concentrations ioniques à l'intérieur des micropores de l'électrode du fait de leurs charges opposées, mais dépend également de caractéristiques moléculaires plus complexes (comme l'effet de la nature des ions par exemple). Une étude détaillée de ces effets spécifiques qui pourraient jouer un rôle important en pratique pour les applications, sera présentée dans le Chapitre 5. Comme nous l'avons montré dans ce chapitre, la simulation moléculaire fournit un outil approprié pour étudier de tels effets sans les introduire a priori dans un modèle analytique.

Ce qu'il faut retenir

Nous avons montré que la simulation moléculaire fournit un outil fiable pour étudier les électrolytes aqueux dans des électrodes de carbone nanoporeuses réalistes, pour des concentrations de sel suffisamment grandes pour que de telles simulations puissent être effectuées. Les capacités prédites sont en excellent accord avec les expériences. En revanche, les théories de Debye-Hückel et de Poisson-Boltzmann ne peuvent pas être appliquées dans de telles conditions de confinement extrême, même en tenant compte de la diminution de la permittivité induite par le confinement ou en introduisant l'effet du volume exclu, suivant l'approche qui a porté ses fruits avec les liquides ioniques entre des surfaces planes. Ces modèles doivent être utilisés avec prudence pour les carbones nanoporeux tels que les CDC afin d'estimer la capacité ou l'énergie extraite par mélange capacitif. En revanche, nous avons montré que les résultats de la simulation moléculaire à fortes concentrations peuvent être utilisés pour ajuster un modèle de Donnan modifié, ce qui permet ensuite d'extrapoler les prédictions vers des concentrations plus faibles (correspondant à l'eau de rivière) dans le contexte de CapMix et CDI, en trouvant un accord raisonnable avec la capacité expérimentale. Cette approche est donc fondamentalement différente de l'ajustement des données expérimentales au modèle de Donnan modifié, une pratique qui est couramment utilisée dans le contexte de la déionisation capacitive.

Effet de la structure du carbone sur la capacité

Sommaire

4.1	Capacités expérimentales	83
4.2	Caractérisation des structures étudiées	84
4.3	Effet de la structure du carbone	88
4.3.1	Electrodes poreuses	88
4.3.2	Electrodes planes	91
4.4	Organisation microscopique de l'électrolyte	93
4.4.1	Organisation du solvant	93
4.4.2	Solvatation des ions	95

À l'aide d'une combinaison de nos simulations de dynamique moléculaire et d'expériences de voltamétrie cyclique effectuées par nos collaborateurs expérimentateurs au CIRIMAT, nous étudions dans ce chapitre l'effet de la structure microporeuse de l'électrode de carbone sur les performances des supercondensateurs à base d'électrodes en carbone dérivé de carbure (CDC) et de solutions aqueuses de NaCl comme électrolytes, à des concentrations représentatives de l'eau de mer (0.5 et 1 mol L^{-1}). Nous comparons les valeurs expérimentales obtenues par voltamétrie cyclique pour trois matériaux de CDC différents notés CDC-800-exp, CDC-1100-exp et YP-50F-exp aux valeurs de simulation obtenues pour deux structures de CDC (CDC-8x et CDC-1x) ainsi qu'une électrode en graphite. En particulier, nous étudions l'effet de la porosité et le rôle du caractère graphitique sur la capacité de l'électrode de carbone.

4.1 | Capacités expérimentales

La Figure 4.1 présente les voltamogrammes cycliques (CV) d'une solution aqueuse de NaCl de concentration 1.0 M avec trois structures de carbone microporeuses différentes, pour des potentiels compris entre 0.0 et 0.6 V (pour rester dans la fenêtre de potentiel de stabilité électrochimique de l'eau). La forme rectangulaire du CV est typique d'une réponse électrochimique capacitive pour la concentration et la plage de tensions considérées.

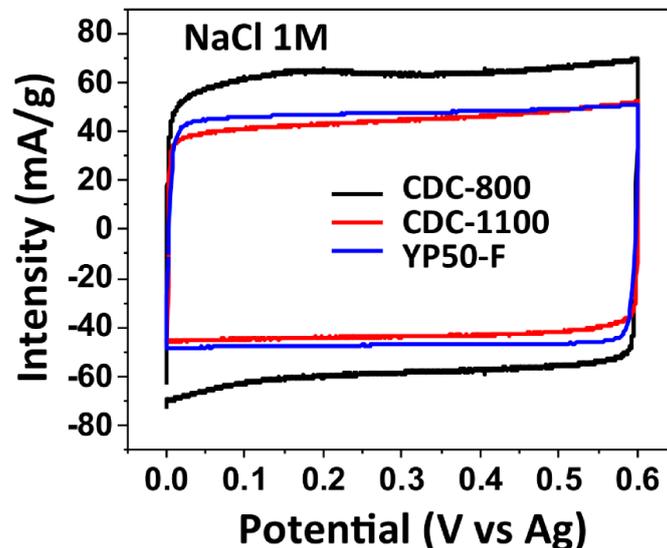


Figure 4.1 – Voltamogrammes cycliques de cellules électrochimiques à base de carbones microporeux expérimentaux et de solutions aqueuses de chlorure de sodium comme électrolytes pour trois structures différentes (CDC-800-exp, CDC-1100-exp et YP-50F-exp) à une concentration d'électrolyte de 1.0 M (expériences effectuées au laboratoire CIRIMAT par Assane Sene). Le taux de balayage potentiel est de 1 mV s^{-1} dans tous les cas.

Comme expliqué précédemment dans la partie 3.2, la capacité expérimentale est ensuite déterminée en différenciant la charge de l'électrode par rapport au potentiel. La charge est obtenue en intégrant le courant électrique lors de la décharge de la cellule électrochimique. Les capacités correspondant aux CV de la Figure 4.1 sont résumées dans le Tableau 4.1.

Structure de carbone	Capacité ($F g^{-1}$)
CDC-800-exp	123 ± 3
CDC-1100-exp	87 ± 3
YP-50F-exp	93 ± 3

Tableau 4.1 – Capacité spécifique de l'électrode (en $F g^{-1}$) à partir de la voltamétrie cyclique des cellules électrochimiques à base de carbones microporeux expérimentaux et de solutions aqueuses de chlorure de sodium comme électrolytes pour trois structures différentes (CDC-800-exp, CDC-1100-exp et YP-50F-exp) à une concentration d'électrolyte de 1.0 M.

Étant donné que le CDC-800-exp contient des pores plus petits que les deux autres matériaux, une capacité plus grande n'est pas surprenante. Cependant, l'effet est beaucoup plus prononcé que dans les études précédentes sur des électrolytes aqueux, pour lesquels les cations alcalins et l'anion chlorure ne manifestent généralement pas d'effets de tamisage importants dans la gamme de taille de pores que nous étudions [142]. Ceci suggère que la structure du carbone joue un rôle au-delà de la taille moyenne des pores. En particulier, le degré de graphitisation peut contribuer aux différences observées entre les structures de carbone microporeux. Les grandes surfaces planes doivent en effet être défavorables car elles ne permettent pas un confinement suffisant des ions adsorbés [58, 63].

4.2 | Caractérisation des structures étudiées

Afin de mieux comprendre l'effet de la structure du carbone, nous étudions la capacité issue des simulations de deux structures différentes : le CDC-8x et le CDC-1x (correspondant respectivement aux CDC-800 et CDC-1200 selon Palmer *et al.* [104]), illustrées dans la Figure 4.2. Toutefois, nous utilisons pour les structures simulées, uniquement dans ce chapitre, les termes CDC-8x et CDC-1x pour distinguer les structures simulées des structures expérimentales. Ces deux électrodes possèdent des structures différentes ainsi que des tailles et des aménagements différents de la porosité. Il est indispensable de caractériser ces structures afin d'étudier le confinement des ions par les atomes de carbone et son effet sur la désolvation des ions à l'intérieur de l'électrode. Mais avant cela, nous allons présenter une analyse géométrique qui permettra d'identifier les principales différences entre les deux structures de carbone.

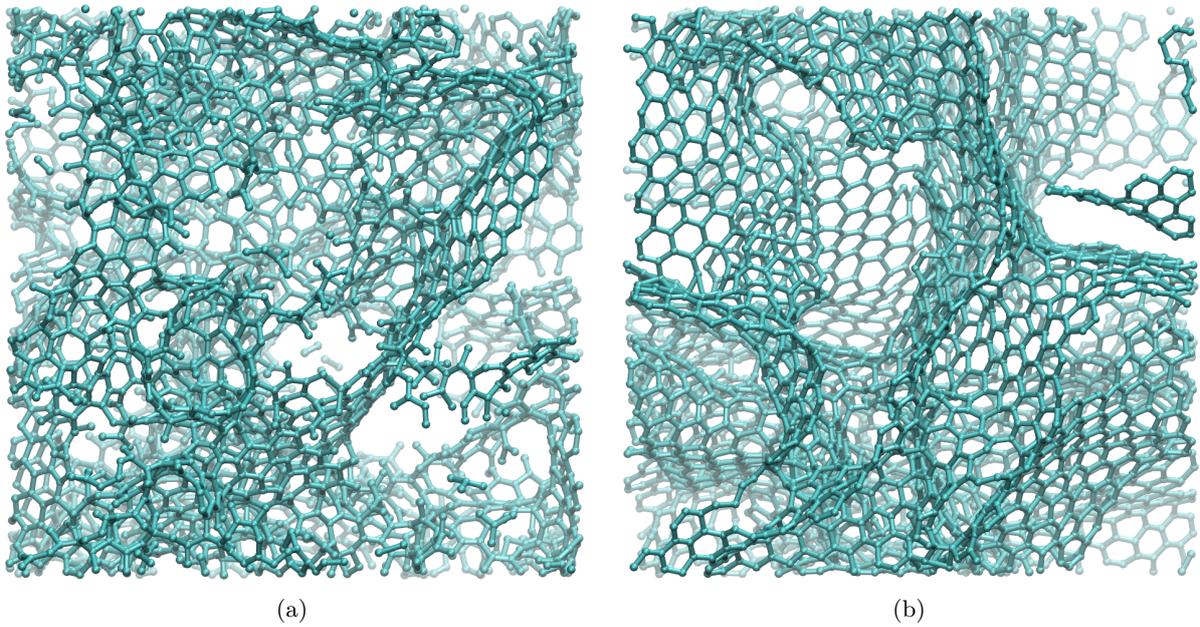


Figure 4.2 – Illustrations des deux structures poreuses de carbone simulées : (a) CDC-8x et (b) CDC-1x.

Comme déjà expliqué dans la partie 2.4.2, ces structures ont été obtenues par une simulation d'une trempe (QMD) par Palmer *et al.* [104]. La structure de CDC-8x simulé correspond à une vitesse de trempe 8 fois plus élevée que celle pour le CDC-1x (voir Figure 2.9), ce qui donne une structure plus désordonnée pour le cas du CDC-8x, comme le montre la Figure 4.2. Une comparaison des images de Microscopie de Transmission Electronique Haute Résolution (High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) entre les structures simulées et les structures expérimentales est représentée dans la Figure 4.3, extraite de [104]. Nous avons de plus supprimé tous les atomes sans voisins, qui peuvent éventuellement présenter des charges artificielles trop élevées lors de l'application d'une différence de potentiel entre les électrodes.

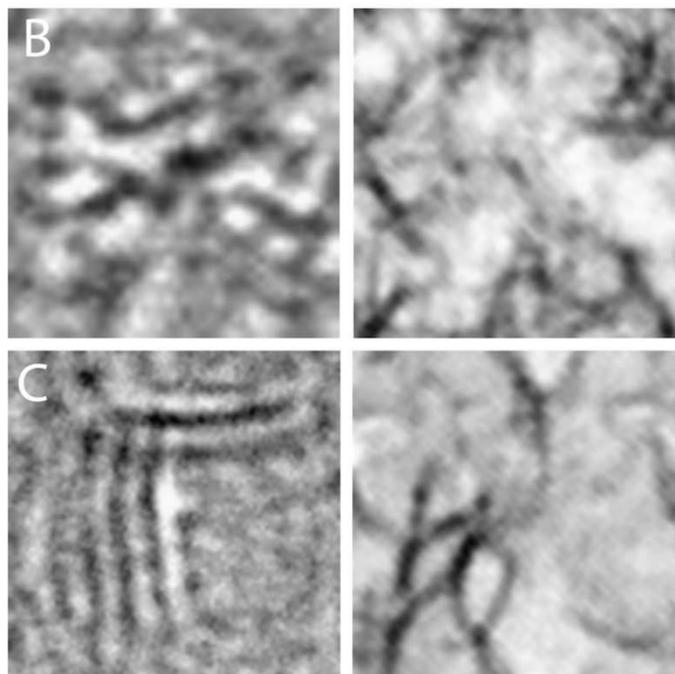


Figure 4.3 – Comparaison des images HRTEM expérimentales reconstructions des images HRTEM ses systèmes simulées. (B) Image HRTEM de Ti-CDC synthétisées à 800 °C (à gauche) et reconstruction de l'image HRTEM de la structure simulée avec une vitesse de trempe de 8x (à droite). (C) Identique à (B) mais pour 1200 °C et 1x, tiré de la référence [104].

Même si la précision n'est pas excellente en raison de la différence d'épaisseur entre le carbone expérimental et le carbone simulé, on voit clairement la correspondance d'organisation des structures. Le CDC-8x (correspondant au CDC-800) présente une structure plus amorphe que celle du CDC-1x et ceci est clairement présent dans les images HRTEM des structures expérimentales et simulées. Par contre, le CDC-1x présente quelques petites couches graphitiques parallèles et des pores plus grands et interconnectés via des canaux avec des volumes plus importants.

L'analyse géométrique des électrodes simulées est basée sur la décomposition de Voronoï qui, pour un arrangement d'atomes donné dans un domaine périodique, fournit une représentation graphique de l'espace vide. Le réseau de Voronoï résultant est analysé pour obtenir le diamètre de la plus grande sphère incluse et de la plus grande sphère libre, qui sont deux paramètres géométriques fréquemment utilisés pour décrire la géométrie des pores. L'accessibilité des nœuds du réseau est également déterminée pour une molécule sonde donnée et les informations résultantes sont ensuite utilisées pour extraire la dimensionnalité des systèmes de canaux ainsi que pour l'échantillonnage Monte Carlo de surfaces et de volumes accessibles. La surface spécifique calculée dépend donc de la localisation initiale de la molécule sonde, ce qui conduit à des points

de départ différents pour deux électrodes symétriques. Par conséquent, de légères variations de surface spécifique entre deux électrodes symétriques peuvent être observées. Les algorithmes permettant ce calcul sont implémentés dans un outil logiciel, Zeo++ [143, 144]. En utilisant une sonde de rayon 1.3\AA (comparable à la taille d'une molécule d'eau), nous avons calculé les distributions de taille de pores dans les deux matériaux, ainsi que la surface spécifique, ou surface accessible (specific surface area, SSA ou Accessible Surface Area, ASA), la porosité et la densité de l'électrode. La distribution de taille des pores dans les deux matériaux est illustrée dans la Figure 4.4, tandis que les principales caractéristiques des deux structures sont présentées dans le Tableau 4.2.

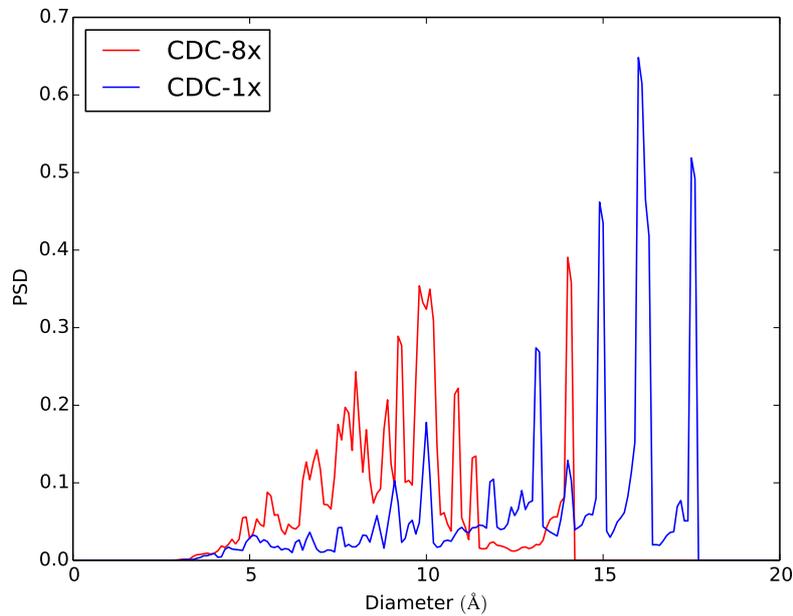


Figure 4.4 – Distribution de taille des pores (Pore size distribution, PSD) pour les électrodes CDC-1x et CDC-8x calculée à l'aide d'une sonde de rayon 1.3\AA , correspondant à la taille d'une molécule d'eau.

Les tailles de pores pour le CDC-8x sont comprises entre 3 et 14\AA avec une moyenne de $7,5\text{\AA}$, tandis que la distribution est plus large pour le CDC-1x, entre 3 et 17\AA avec une moyenne de 9\AA . Cependant, il est toujours difficile de définir rigoureusement un pore de telles structures très amorphes. En s'appuyant sur l'analyse de la distribution de tailles des pores, Palmer *et al.* ont montré que le CDC-8x est cohérent avec la structure expérimentale d'un CDC synthétisé à $800\text{ }^\circ\text{C}$, alors que la taille moyenne des pores du CDC-1x correspond approximativement à la taille moyenne des pores du CDC-1200 expérimental (synthétisé à $1200\text{ }^\circ\text{C}$), mais avec beaucoup moins de zones graphitiques [104]. Cependant, suite à une comparaison de nos résultats à des

Nom de la structure	CDC-8x	CDC-1x
Densité (g cm^{-3})	0.939	0.872
Porosité	23.3 %	35.0 %
Taille moyenne de pore (Å)	7.5	9
Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	1934 ± 2	1857 ± 2

Tableau 4.2 – Caractérisations géométrique des deux structures simulées CDC-8x et CDC-1x.

données plus récentes obtenues par diffraction de rayons X (XRD) [145], nous pouvons conclure que la structure locale à l'intérieur du CDC-1x ressemble à celle d'un CDC synthétisé à partir de carbure de silicium (SiC) comme illustré dans la Figure 4.5, plutôt que de carbure de titane (TiC), comme ceux étudiés par nos collaborateurs au CIRIMAT.

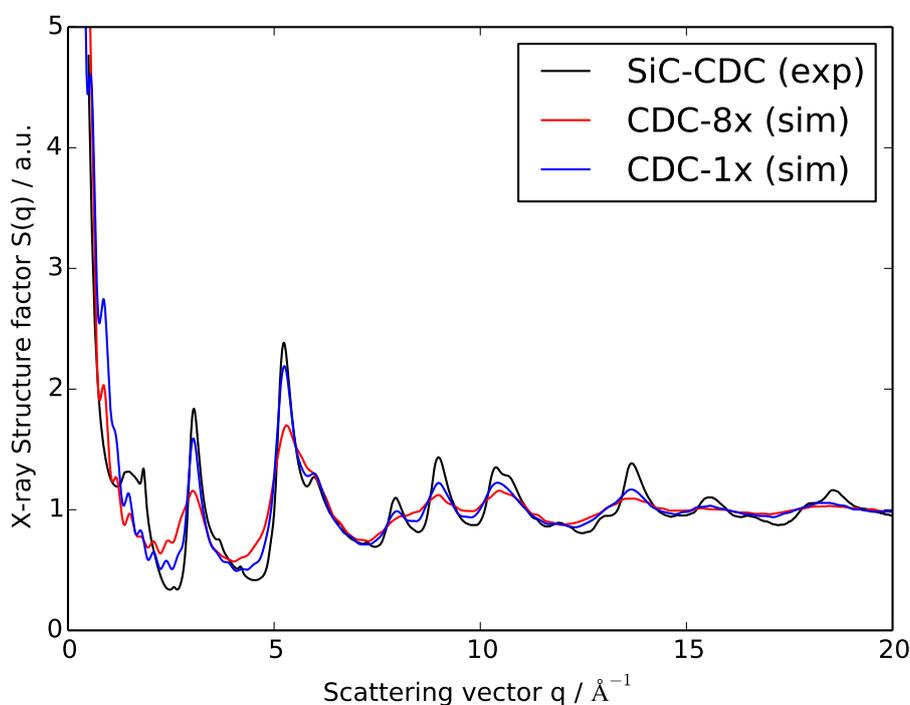


Figure 4.5 – Facteur de structure calculé à partir des positions atomiques pour les structures CDC-8x et CDC-1x, comparé aux expériences de diffraction de rayons X pour un CDC synthétisé à partir de carbure de silicium (SiC) provenant de la référence [145].

4.3 | Effet de la structure du carbone

4.3.1 | Electrodes poreuses

Les capacités spécifiques (par unité de masse de l'électrode) issues de simulations moléculaires des deux matériaux d'électrode (CDC-8x et CDC-1x), avec le même électrolyte aqueux de NaCl

à deux concentrations différentes (0.5 et 1.0 M), sont résumées dans le Tableau 4.3.

Concentration en sel	Capacité (F g ⁻¹)	
	CDC-8x	CDC-1x
0.5 M	103 ±2	124 ±3
1.0 M	107 ±3	135 ±3

Tableau 4.3 – Capacité spécifique de l'électrode (en F g⁻¹) à partir des simulations moléculaires pour les deux structures de carbone poreux CDC-8x et CDC-1x, avec deux concentrations en NaCl : 0.5 M et 1.0 M

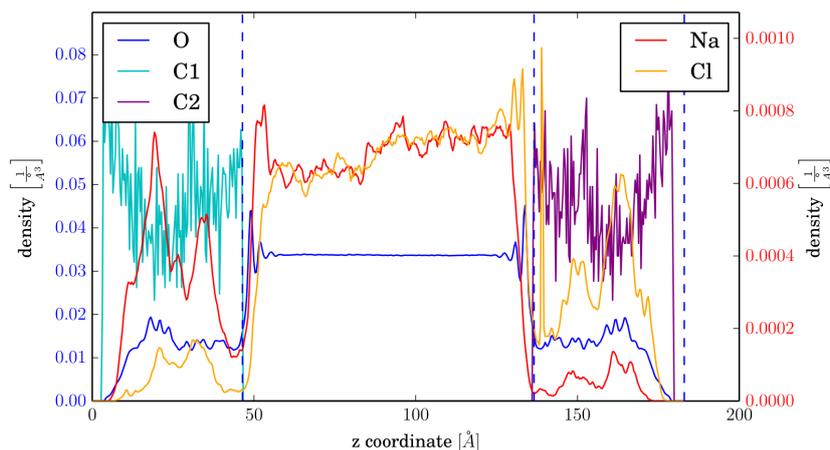
Sachant que le CDC-800 expérimental montre des capacités spécifiques de 113 ± 3 et 123 ± 3 F g⁻¹ pour des concentration en sel de 0.5 M et 1.0 M respectivement, les deux structures simulées (CDC-8x et CDC-1x) présentent des capacités en bon accord avec les résultats expérimentaux du CDC-800-exp pour les deux concentrations en sel (voir le cas 1.0 M dans Tableau 4.1 pour CDC-800-exp), avec une différence de $\simeq 10\%$ dans les deux cas, correspondant à une sous-estimation par le CDC-8x et une surestimation par le CDC-1x). Même si elle n'est pas quantitative, l'augmentation relative de la capacité avec la concentration est également similaire pour les deux structures.

Ceci est cohérent avec l'analyse structurale des électrodes de carbone, puisque le CDC-8x présente une distribution de taille des pores typique d'un CDC-800 expérimental, tandis que le CDC-1x présente une taille de pore moyenne légèrement plus grande mais une structure locale très similaire à celle d'un SiC-CDC, indiquée dans la comparaison des facteurs de structure (Figure 4.5). La capacité plus grande obtenue avec CDC-1x comparée à CDC-8x confirme que même si de petites tailles de pores sont nécessaires pour confiner les ions, connaître la taille moyenne des pores n'est pas suffisante pour prédire la capacité, et qu'il est nécessaire d'avoir également une représentation correcte de la forme des pores. Il est à noter qu'une capacité spécifique plus grande avait déjà été obtenue dans les précédentes simulations du CDC-1x par rapport à CDC-8x (notés CDC-1200 et CDC-800 dans la référence [60]) en contact avec un électrolyte à base de liquides ioniques.

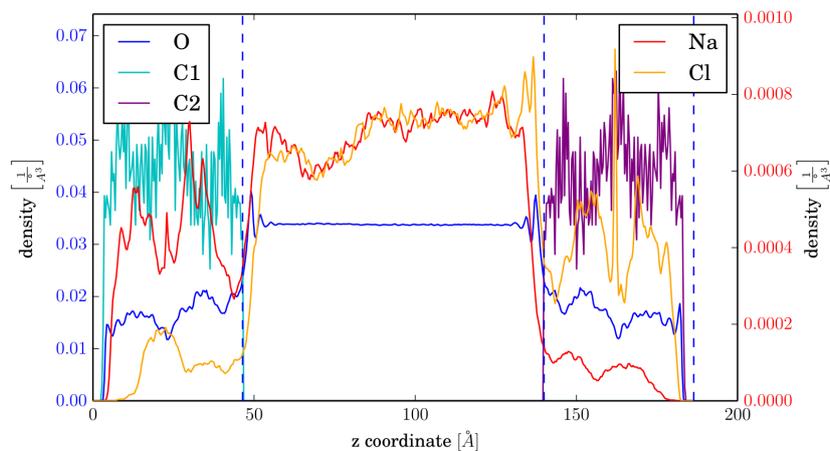
La capacité spécifique plus grande du CDC-1x est également corrélée d'une part avec sa densité plus faible (due à sa plus grande porosité), ce qui conduit à un plus grand nombre d'ions dans les pores par unité de masse de carbone et d'autre part d'une plus faible proportion de petits pores par rapport au CDC-8x, de sorte que l'accès des ions de l'électrolyte aux pores des électrodes est moins encombré.

La composition du liquide à l'intérieur des électrodes peut être déterminée à partir des profils de densité illustrés à la Figure 4.6, qui indique clairement que le mécanisme de charge principal

est l'échange d'ions, c'est-à-dire le remplacement des anions (resp. cations) par des cations (resp. anions) dans l'électrode négative (resp. positive). La capacité du système, c'est-à-dire la quantité de charge électronique stockée à l'intérieur du matériau de l'électrode, est ensuite déterminée par la facilité avec laquelle l'électrode peut accueillir une telle charge nette dans l'électrolyte confiné (qui compense celle de l'électrode).



(a) CDC-8x



(b) CDC-1x

Figure 4.6 – Profils de densité le long de la cellule de simulation sous une tension de 1.0 V, pour une solution de NaCl (1.0 M) entre deux électrodes de (a) CDC-8x et (b) CDC-1x. L'électrode négative (resp. positive) se trouve à gauche (resp. à droite) de la cellule. Les lignes verticales en pointillé correspondent aux limites des électrodes dans la direction z . Les résultats pour les systèmes à 0.5 M sont en Annexe C (Figure C.1).

Le Tableau 4.4 résume le nombre de cations et d'anions contenus dans les électrodes ainsi que dans la région bulk de l'électrolyte, pour les deux systèmes simulés sous une différence de potentiel de 1 V.

Système	Électrode négative		Bulk		Électrode positive	
	N ₊	N ₋	N ₊	N ₋	N ₊	N ₋
CDC-8x	27 ± 2	6 ± 1	108 ± 2	110 ± 2	4 ± 0.7	22 ± 1
CDC-1x	35 ± 1	7 ± 1	119 ± 2	120 ± 2	7 ± 1	33 ± 2

Tableau 4.4 – Nombre moyen de cations et d’anions à l’intérieur des deux électrodes et dans le bulk de l’électrolyte, pour les deux systèmes simulés CDC-8x et CDC-1x avec une solution de NaCl 1.0 M sous une d.d.p. de 1.0 V.

Ces résultats montrent que non seulement le nombre total d’ions dans les pores, mais aussi le déséquilibre de charge sont plus importants dans CDC-1x que dans CDC-8x. Étant donné que la taille de l’électrode est comparable dans les deux systèmes simulés, cela signifie que la capacité spécifique plus grande (charge par unité de masse de l’électrode) n’est pas uniquement due à la plus petite masse volumique du CDC-1x. Outre le fait que la surface par unité de volume (SSA divisée par la masse volumique) est légèrement supérieure dans le CDC-1x par rapport au CDC-8x, ceci souligne l’importance de l’interface entre le carbone et l’électrolyte - comme prévu pour les supercondensateurs. En outre, la faible masse volumique conduit d’une part à une capacité spécifique plus grande pour une charge donnée puisque l’on divise la capacité par la masse de l’électrode et d’autre part, cela permet de faire rentrer plus d’ions à l’intérieur de l’électrode, et par conséquent le déséquilibre de charge est beaucoup plus prononcé comme l’on voit pour le cas du CDC-1x dans le Tableau 4.4.

4.3.2 | Electrodes planes

Pour revenir aux cas de CDC-1100-exp et YP-50-exp, nos simulations avec les électrodes CDC-8x et CDC-1x ne peuvent pas être utilisées pour interpréter les résultats expérimentaux car ces carbones expérimentaux ont une structure locale qui a un caractère graphitique plus fort. Nous avons donc effectué des simulations supplémentaires d’électrolytes concentrés en NaCl en contact avec des électrodes en graphite pur. Comme indiqué dans la référence [146], pour les électrodes planes, la meilleure métrique est la capacité par unité de surface, car la masse de l’électrode dépend du nombre de plans en graphite, tandis que la majeure partie de la charge est stockée dans le premier plan en contact avec l’électrolyte. Cependant, à des fins de comparaison, il est utile d’estimer la capacité spécifique en supposant que toute la charge est située dans le premier plan de graphite en contact avec l’électrolyte (ce qui constitue une très bonne approximation, de l’ordre de 3%). Notons que l’analyse de la densité d’eau de ces systèmes simulés révèle une valeur supérieure de 7% à la densité expérimentale (voir le profil de

densité pour NaCl 1.0 M dans la Figure 4.7). Néanmoins, suite à une simulation du système 1.0 M avec la bonne densité (voir Annexe C), la capacité correspondante a varié seulement de 1%, ce qui nous permet de nous fier aux résultats obtenus avec la densité légèrement plus élevée.

Concentration de l'électrolyte (mol L ⁻¹)	0.5	1.0
Capacité surfacique (μF cm ⁻²)	6.9 ± 0.6	6.9 ± 0.6

Tableau 4.5 – Capacité surfacique des électrodes de graphite (en μF cm⁻²), avec des solutions aqueuses de NaCl 0.5 M et 1.0 M comme électrolytes, obtenues par simulation moléculaire.

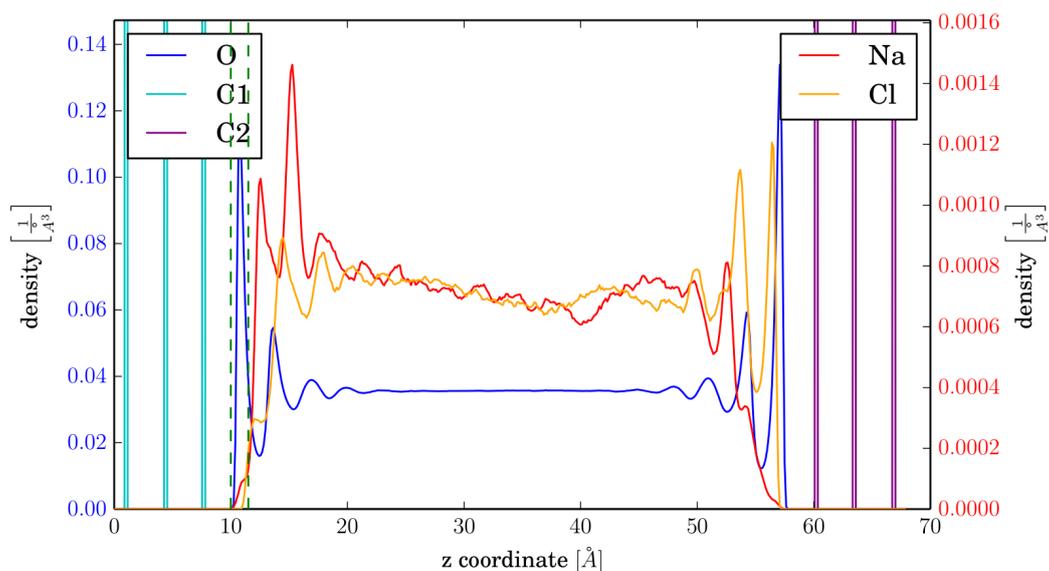


Figure 4.7 – Profils de densité de l'eau et des ions pour une solution de NaCl 1.0 M et des électrodes de graphite sous une tension de 1.0 V. Des profils similaires pour le système 0.5 M sont présentés en Annexe C (Figure C.4).

La capacité par unité de surface de l'électrode de graphite est indiquée dans le Tableau 4.5 pour deux concentrations en NaCl dans l'eau (0.5 M et 1.0 M). Nous notons d'abord que dans la précision de nos simulations, la capacité est indépendante de la concentration. En effet, la structure du solvant à l'interface électrode/électrolyte joue un rôle plus important que les ions au niveau de la compensation de la charge de l'électrode. Pour confirmer cette hypothèse nous avons effectué une simulation sans ions, c'est à dire, seulement les molécules d'eau, tout en gardant les mêmes électrodes ainsi que les mêmes paramètres de simulation (taille de la boîte, nombre de molécules d'eau, etc.). Lors de l'application d'une différence de potentiel de 1.0 V entre les électrodes, la charge totale portée par les atomes de carbone à l'équilibre correspond à une capacité surfacique de $5.8 \pm 0.6 \mu\text{F cm}^{-2}$. Ceci montre que la présence d'ions dans ce régime de concentration, n'augmente la capacité de l'électrode que de 16 %.

4.4 | Organisation microscopique de l'électrolyte

Les simulations moléculaires donnent également accès à des informations difficiles à obtenir expérimentalement par rapport à la capacité des électrodes, en particulier concernant la solvation des ions à l'intérieur des électrodes. Les techniques électrochimiques classiques telles que la voltamétrie cyclique ne sont pas suffisantes et pour répondre à cette question, il est nécessaire, par exemple, d'utiliser une microbalance électrochimique à cristal de quartz [147] ou des techniques sophistiquées de diffraction in situ [58]. En revanche, la simulation moléculaire fournit un niveau élevé de détails sur la structure locale, comme par exemple, l'organisation du solvant et la solvation des ions.

4.4.1 | Organisation du solvant

Une idée sur l'orientation des molécules d'eau situées à la première couche à l'interface peut être tirée en calculant la distribution jointe de l'angle θ entre la normale à la surface de l'électrode et le plan de la molécule d'eau et de l'angle β que fait la normale à l'électrode avec la normale au plan de la molécule d'eau (voir Figure 4.8).

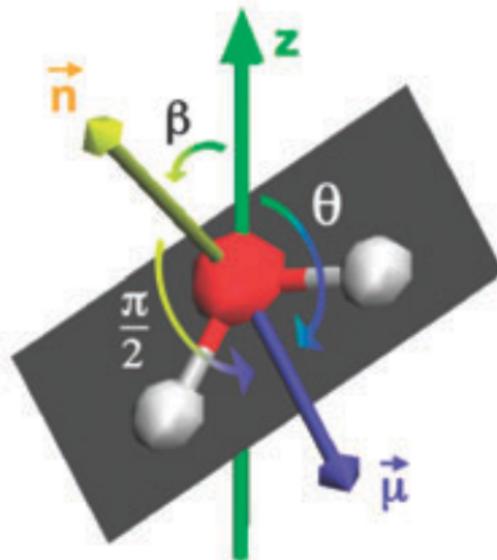
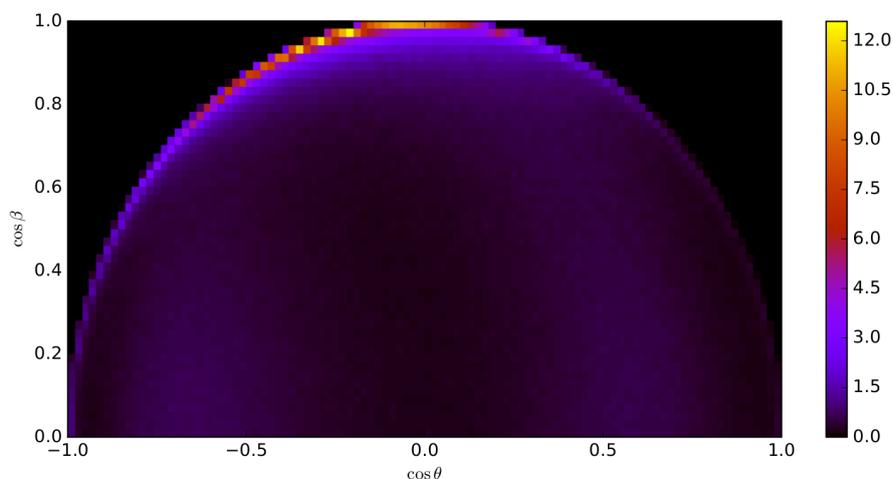


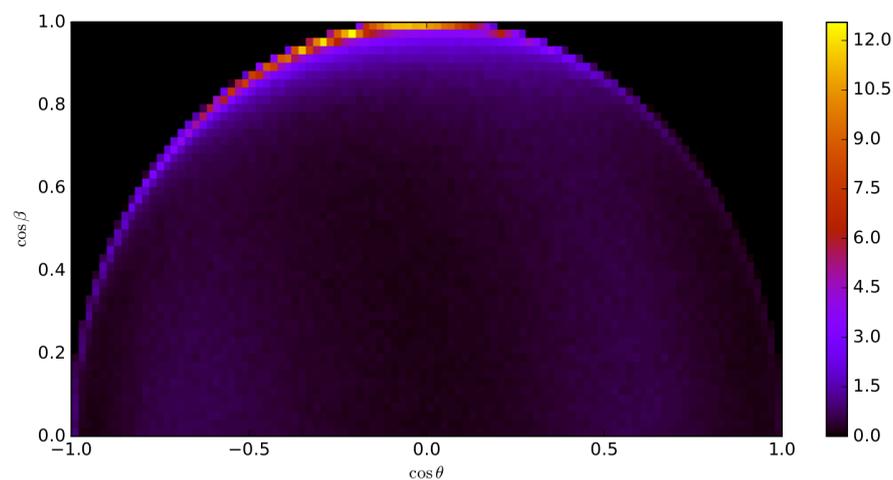
Figure 4.8 – Illustration de la définition des deux angles θ et β pour la description de l'orientation d'une molécule d'eau. θ est l'angle entre le moment dipolaire μ de la molécule et la normale à la surface (axe z). β est l'angle entre la normale n par rapport au plan moléculaire et la normale à la surface.

Pour la description de l'orientation des molécules d'eau situées dans la première couche à l'interface de l'électrode négative, une comparaison de la distribution jointe de $\cos\theta$ et $\cos\beta$

entre le cas NaCl 1.0 M et le cas sans ions est présentée dans la Figure 4.9



(a) NaCl 1.0 M



(b) Sans ions

Figure 4.9 – Une comparaison entre le cas NaCl 1.0 M et le cas sans ions de la distribution jointe de $\cos \theta$ et $\cos \beta$ pour les molécules d'eau situées dans la première couche au voisinage de l'électrode négative. θ est l'angle entre la normale à l'électrode et le plan de la molécule d'eau. β est l'angle entre les deux vecteurs normaux. Le cas NaCl 0.5 M est présenté en Annexe C C.5

Pour le cas en présence d'ions, environ 1% des molécules d'eau présentes dans la première couche (la zone limitée par les traits verts dans la Figure 4.10b) sont orientées avec un plan de molécule parallèle à la surface de l'électrode et environ 11% présentent un plan légèrement incliné par rapport à la surface de l'électrode avec au moins un des atomes d'hydrogène dirigés vers la surface de l'électrode (où simultanément $\cos \theta$ est compris entre -0.5 et 0.0 et $\cos \beta$ entre 0.8 et 1.0) comme le montre la Figure 4.10a. Ce comportement est également similaire dans le cas d'électrolyte sans ions (voir Figure 4.9b). Ceci confirme le rôle essentiel de l'organisation des

molécules d'eau à la surface du graphite sur la capacité dans les deux cas (avec et sans ions).

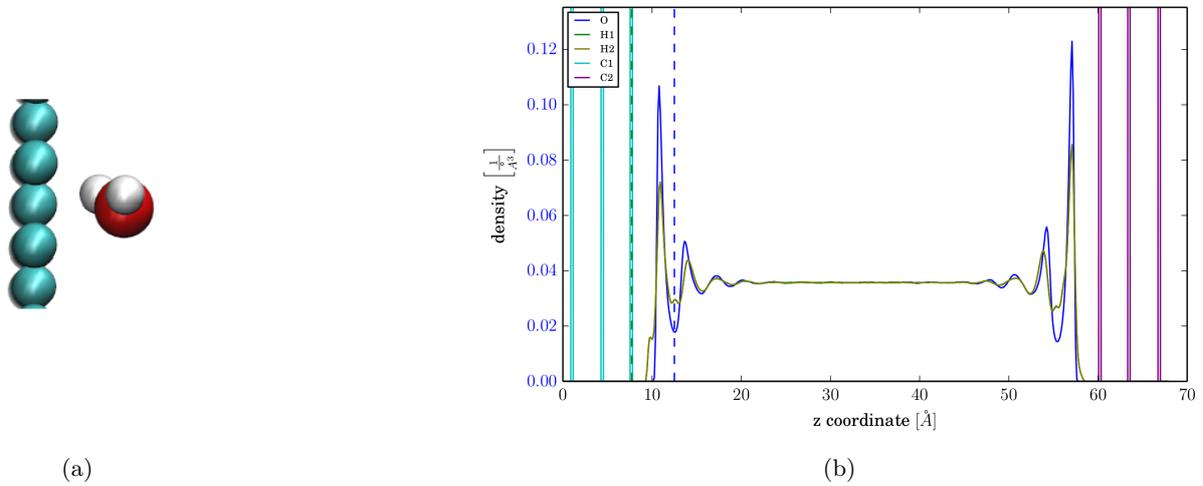


Figure 4.10 – (a) Illustrations de l’orientation la plus probable des molécules d’eau situées dans la première couche d’eau à l’interface. (b) Profil de densité pour une solution d’eau pure et des électrodes de graphite sous une tension de 1.0 V.

La conversion de la capacité surfacique en capacité spécifique, dans les limites de l’approximation mentionnée ci-dessus, conduit à une estimation de $\sim 90 \text{ F g}^{-1}$, comparable à celle du CDC-1100-exp et YP-50F-exp (voir Tableau 4.1). Même si, dans ces matériaux, l’interface n’est pas entièrement constituée de graphite et que tous les atomes de carbone ne sont pas en contact avec l’électrolyte, cela confirme l’importance du degré de graphitisation dans la performance du matériau de l’électrode.

4.4.2 | Solvation des ions

Les profils de densité dans les deux cas (avec ions : Figure 4.7 et sans ions : 4.10b) montrent la formation d’une structure d’eau en couches à l’interface électrolyte/électrode. En effet, les effets de volume exclus dus à la nature discrète et à la taille finie des molécules d’eau réorganisent la double couche de sorte qu’un profil de densité ne diminue plus de façon monotone, mais acquiert une structure oscillatoire reflétant la composition moléculaire d’un électrolyte. Ce phénomène a déjà été observé dans des études antérieures sur des surfaces planes [101–103]. A l’inverse, dans le cas poreux, l’effet du confinement se manifeste dans la suppression de la structure en couches. Cette particularité associée au confinement joue en effet un rôle dans l’augmentation de la capacité dans le cas poreux, puisque les pores facilitent la désolvation des ions à l’intérieur des électrodes.

Pour le cas du graphite, le profil de densité (Figure 4.7) montre que les ions sodium adsorbés à la surface de l'électrode négative se situent entre deux couches de molécules d'eau. Ils peuvent donc garder leur sphère de solvatation intacte. En termes de performances, la faible diminution globale du nombre de solvatations des cations dans ces systèmes suggère que la graphitisation ne joue pas un rôle significatif dans les meilleures propriétés capacitatives. Quant à eux, les ions chlorures se rapprochent plus de la surface de l'électrode positive en perdant quelques molécules d'eau de leur première sphère de coordination.

En utilisant la méthode expliquée dans la partie 3.5.3, nous avons calculé la solvatation des ions avec les trois systèmes : CDC-8x, CDC-1x et le graphite. La Figure 4.11 présente la différence de la distribution du nombre de solvatation des ions entre la région bulk et l'électrode pour les trois structures.

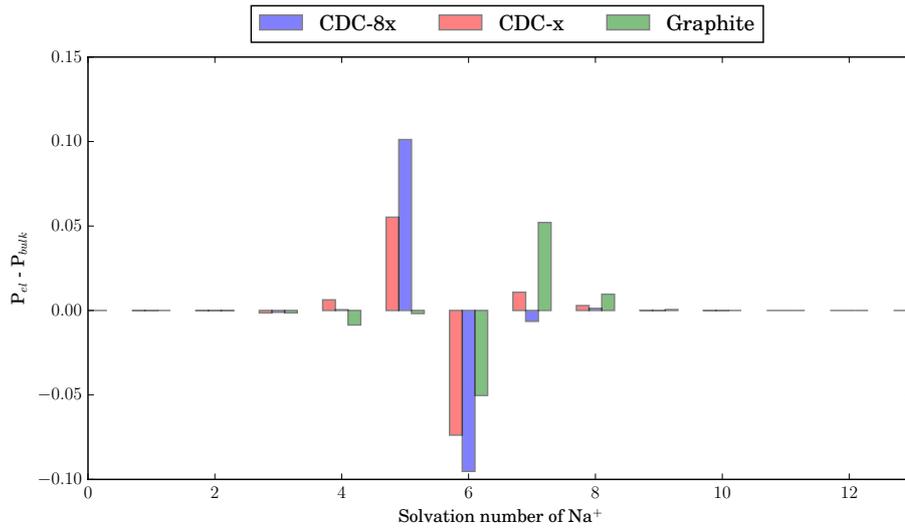
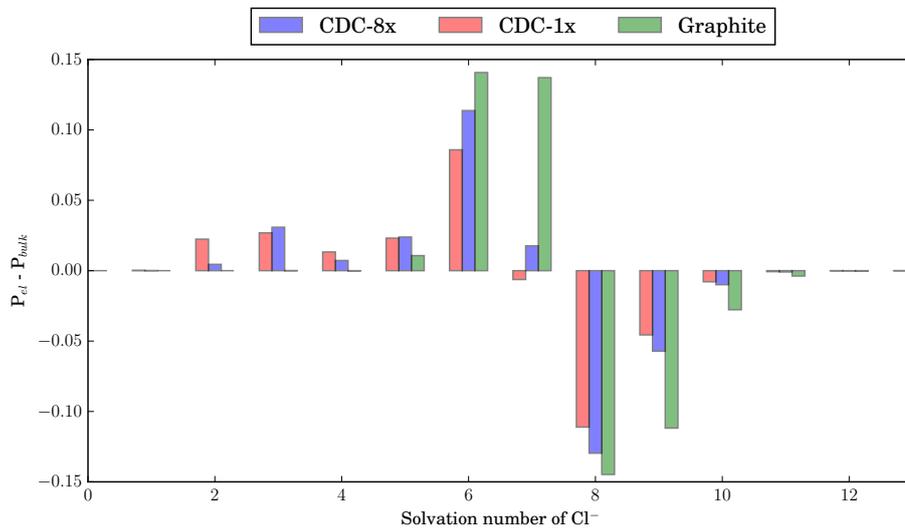
(a) Cas des Na^+ dans l'électrode négative(b) Cas des Cl^- dans l'électrode positive

Figure 4.11 – Différence de la distribution du nombre de solvation de (a) Na^+ (resp. (b) Cl^-) entre la région bulk de l'électrolyte et au niveau de l'électrode négative (resp. positive), pour les trois types d'électrodes considérés. Dans le cas du graphite, seuls les ions de la première couche adsorbée sont pris en compte.

Comme le montre la Figure 4.11, l'effet de désolvatation est plutôt faible, avec de petites différences entre les nombres de solvation des ions sodium adsorbés à la surface des électrodes et dans le bulk de l'électrolyte : contrairement aux ions organiques dissouts dans l'acétonitrile [63], qui peuvent perdre plusieurs molécules de solvant de leur sphère de solvation, la plupart des ions sodium restent totalement solvatés. On constate néanmoins qu'environ 10% des cations perdent une molécule d'eau dans le cas des carbones microporeux, alors que la désolvatation observée dans le cas du graphite est beaucoup plus faible. De même pour les anions adsorbés à la surface

de l'électrode positive, on observe une faible diminution de nombre de solvatation à la surface du graphite (perte d'environ une à deux molécules d'eau de la sphère de solvatation) comparée aux cas poreux qui montrent une désolvation pouvant atteindre jusqu'à 4~5 molécules d'eau de moins à l'intérieur des électrodes.

En particulier, une très faible proportion de cations (environ 0.25% du nombre total de cations) situés au voisinage de l'électrode négative de graphite (la zone entre les deux traits verts discontinus : $10 \text{ \AA} < z < 11.5 \text{ \AA}$ sur le profil de densité dans la Figure 4.7) forment un complexe de sphère interne de coordination dans lesquels les atomes de carbone de l'électrode appartiennent à la première couche de coordination des cations, tandis que le reste des cations forment principalement des complexes de sphères externes de solvatation dans lesquels seuls les molécules d'eau appartiennent à la première couche de coordination. Dans les complexes de sphère interne, les cations perdent en moyenne une seule molécule d'eau de leur nombre de solvatation comme le montre la Figure 4.12.



Figure 4.12 – Illustrations des complexes de (a) sphère externe et (b) sphère interne de coordination.

Ce qu'il faut retenir

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la structure de l'électrode sur les performances de supercondensateurs aqueux à base d'électrodes de CDC en utilisant une combinaison d'expériences de voltamétrie cyclique et de simulations de dynamique moléculaire. Les structures étudiées par simulations moléculaires sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus pour le CDC synthétisé à 800 °C, mais pas avec les deux autres matériaux (CDC-1100-exp et YP-50F-exp), qui possèdent des structures plus graphitiques. La capacité spécifique obtenue pour ces deux derniers est en bon accord avec les simulations moléculaires d'électrodes en graphite, en supposant que toute la charge est localisée dans le premier plan en contact avec l'électrode. Nos simulations moléculaires ont également permis d'examiner la solvatation des ions à l'intérieur des électrodes et en particulier la structure de l'eau ainsi que son orientation à l'interface de l'électrode de graphite. Nous avons montré que la plupart des cations Na^+ restent totalement solvatés dans les électrodes de graphite, de même que les anions Cl^- présentent une faible désolvatation comparé au cas poreux.

Effet de l'espèce cationique de l'électrolyte

Sommaire

5.1	Effet du cation sur la capacité d'une électrode nanoporeuse	102
5.1.1	Capacité des systèmes à base d'électrodes CDC-800	102
5.1.2	Etude structurale des différents électrolytes à l'intérieur de l'électrode .	104
5.2	Effet du cation sur la capacité d'une électrode plane de carbone . .	110
5.2.1	Profils de densité	111
5.2.2	Nombres de coordination	114
5.3	Discussion	116

Ce chapitre est consacré à l'effet de l'espèce cationique de l'électrolyte. Pour ce faire, nous étudions trois électrolytes aqueux différents, à savoir le chlorure de lithium, le chlorure de sodium et le chlorure de potassium. Chaque électrolyte est simulé d'une part avec une concentration de 1.0 M entre deux électrodes de carbone poreux de type CDC-800 et d'autre part avec deux concentrations différentes (0.5 M et 1.0 M) entre des électrodes de graphite. Pour chaque système, nous calculons la capacité de l'électrode de carbone par dynamique moléculaire et interprétons les résultats obtenus par l'analyse structurale du fluide à l'interface électrolyte/électrode.

5.1 | Effet du cation sur la capacité d'une électrode nanoporeuse

5.1.1 | Capacité des systèmes à base d'électrodes CDC-800

Afin d'étudier l'effet de l'espèce cationique sur la capacité d'une électrode poreuse, les simulations des trois différents électrolytes ont toutes été effectuées avec une concentration en sel de 1.0 M et des électrodes de CDC-800. En utilisant les paramètres de simulation évoqués dans la partie 2.6.1, le système NaCl a été équilibré à charge nulle pour un premier temps, puis à potentiel nul. Finalement, les dernières configurations sont extraites pour démarrer les cycles de simulation avec une d.d.p. de 1.0 V entre les deux électrodes. En raison du coût relativement élevée de ces simulations, nous avons fait le choix de partir d'une configuration de NaCl équilibrée à 1.0 V, tout en adaptant le champs de force sur les systèmes LiCl et KCl afin de réduire le coût de simulation de ces deux système. Pour accélérer l'équilibration, des recuits simulés (alternance de cycles de chauffage et de refroidissement) ont été effectués avant de rééquilibrer la charge des électrodes, afin d'explorer au maximum l'espace des phases et partir d'une configuration décorrélé de celle du NaCl. Toutes les propriétés sont moyennées sur les 10 dernières nanosecondes.

Le Tableau 5.1 résume les valeurs de capacité spécifique des trois cellules électrochimiques étudiées à par dynamique moléculaire avec une tension de 1.0 V entre les électrodes, comparées aux résultats expérimentaux obtenus par voltamétrie cyclique. Les capacités expérimentales sont calculées à partir de la dérivée par rapport au potentiel de la charge de l'électrode, obtenue en intégrant le courant électrique lors de la décharge de la cellule électrochimique en utilisant les voltamogrammes cycliques présentés dans la Figure 5.1.

Système	Capacité ($F g^{-1}$)	
	Simulation DM	Expériences CV
LiCl 1.0 M	109 ± 2	94
NaCl 1.0 M	107 ± 3	121
KCl 1.0 M	107 ± 3	92

Tableau 5.1 – Capacité spécifique des trois cellules à électrodes de CDC-800 sous une d.d.p. de 1.0 V avec différents électrolytes : LiCl, NaCl et KCl pour une concentration en sel de 1.0 M.

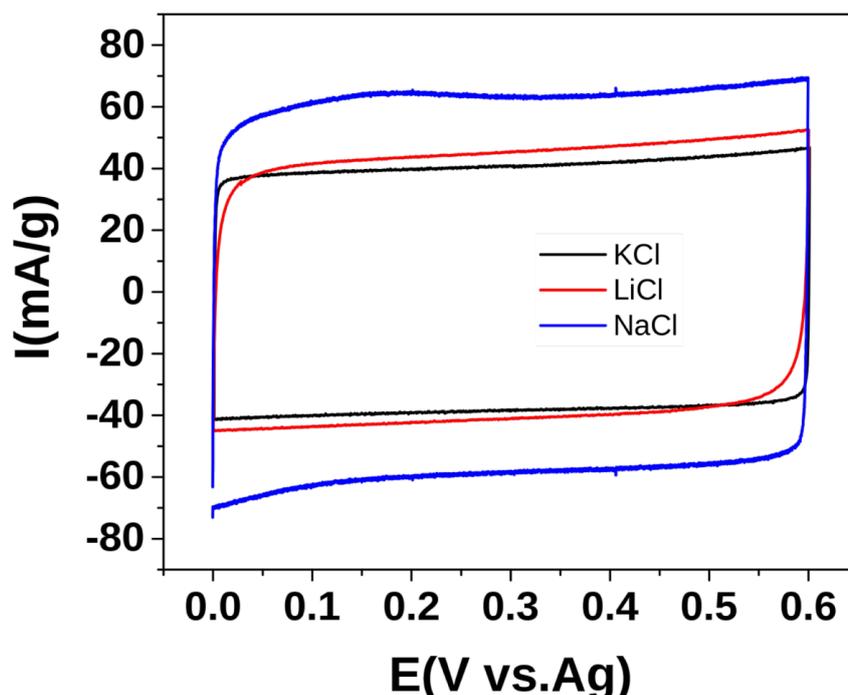


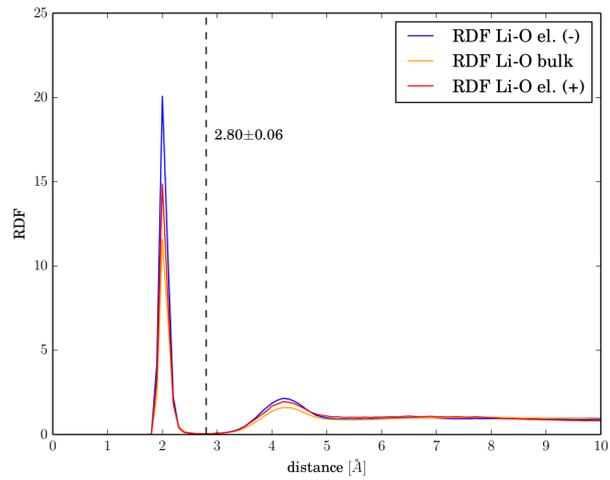
Figure 5.1 – Voltammogrammes cycliques de cellules électrochimiques à base de CDC-800-exp et de trois électrolytes aqueux différents à une concentration de 1.0 M (expériences effectuées au laboratoire CIRIMAT par Assane Sene). La vitesse de balayage de potentiel est de 1 mV s^{-1} dans tous les cas.

Les valeurs simulées de capacité spécifique de l'électrode CDC-800 dans les trois électrolytes ne montrent pas de différence significative. Bien que les expériences fournissent de légères différences entre les capacités des trois systèmes, l'ordre de grandeur reste comparable entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulations. Un champ de force fournissant une meilleure description des activités thermodynamiques des ions pourrait peut-être améliorer la prédiction des capacités simulées dans l'avenir. Plusieurs différences entre conditions expérimentales et simulées peuvent également contribuer à cette différence de prédiction. La taille du système est en effet une question importante, qui pourrait rendre compte de deux facteurs distincts. D'une part, la géométrie de l'électrode qui pourrait ne pas être suffisamment représentative du

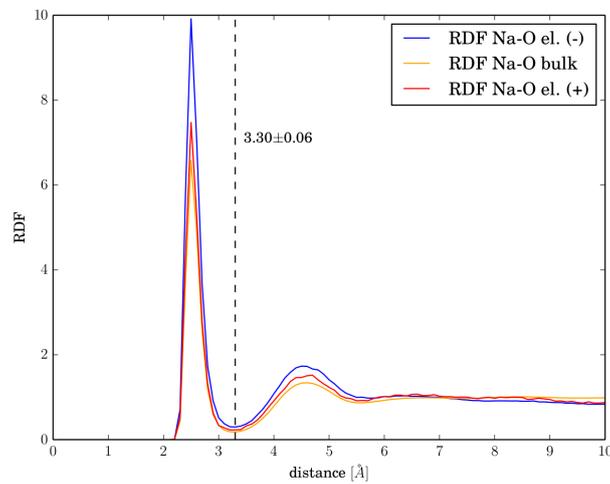
matériau réel. D'autre part, le nombre d'ions dans le système, qui présente une contrainte de coût et d'échantillonnage statistique des propriétés. En outre, la procédure de simulation de LiCl et KCl, en partant d'une configuration de NaCl, peut également contribuer à l'absence d'une différence significative de la capacité entre les trois systèmes.

5.1.2 | Etude structurale des différents électrolytes à l'intérieur de l'électrode

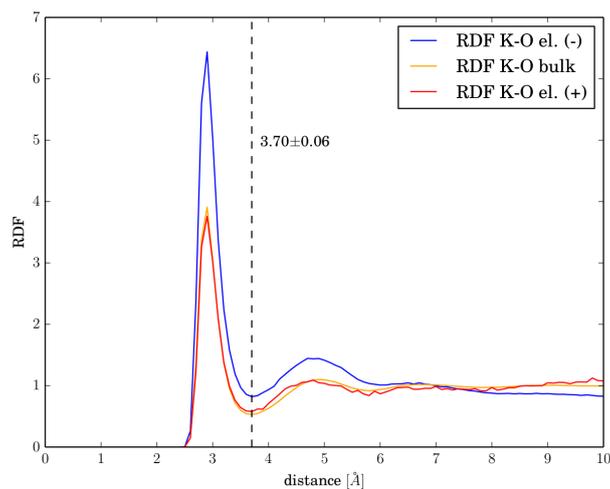
Afin de comprendre les mécanismes en jeu, nous proposons des études supplémentaires sur le confinement des ions et la structure du fluide à l'intérieur des électrodes de carbone pour les trois électrolytes. En effet, de telles informations sont plus difficiles à obtenir expérimentalement que la capacité de l'électrode. Comme indiqué dans la partie 3.5.3, le degré de confinement de chaque ion est défini comme la fraction de l'angle solide occupé par les atomes de carbone dans la première couche de coordination des ions, tandis que la sphère de solvatation des cations est définie par les rayons de coupure suivants : 2.8 Å, 3.3 Å et 3.7 Å respectivement pour Li⁺, Na⁺ et K⁺. Ces valeurs sont déterminées à partir des fonctions de distribution radiale des cations par les molécules d'eau présentées dans la Figure 5.2. Par ailleurs, ces RDFs fournissent des informations supplémentaires sur la structure des couches de solvatation autour des ions. Comme on le voit sur la Figure 5.2, la position du premier maximum se déplace progressivement vers de plus grandes distances lors du passage de Li⁺ à K⁺, tandis que la valeur du maximum diminue et le pic s'élargit. Cela signifie que la première sphère de solvatation est de moins en moins rigide en allant de Li⁺ à K⁺. Cependant, contrairement au bulk, nous notons que la fonction de distribution radiale ne tend pas vers la valeur 1 à l'intérieur des électrodes. Cette différence est due au confinement, qui perturbe l'homogénéité de la structure du fluide, en particulier pour les cations de grande taille (voir le cas de K⁺ sur la Figure 5.2).



(a) Li^+ - Eau



(b) Na^+ - Eau



(c) K^+ - Eau

Figure 5.2 – Fonctions de distribution radiale pour (a) Li^+ - Eau, (b) Na^+ - Eau et (c) K^+ - Eau, calculées dans le bulk ainsi qu'à l'intérieur des électrodes CDC-800 pour une concentration d'électrolyte de 1.0 M.

Les positions du premier maximum et les nombres de coordination, définis comme l'intégrale de la fonction de distribution radiale ion-O (eau) de l'origine au premier minimum, sont résumés dans le Tableau 5.2, ainsi que les valeurs expérimentales correspondantes et les valeurs de simulation dans la littérature. Remarquablement, toutes les données simulées se situent dans les plages expérimentales rapportées. L'accord avec les données de la littérature pour la simulation est particulièrement encourageant.

Propriété	Méthode	Ion		
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
1 ^{er} max (Å)	Simulation	1.95 ± 0.06	2.45 ± 0.06	2.85 ± 0.06
	Littérature (Sim.)	1.95	2.45	2.80
	Littérature (Exp.)	1.90 - 2.25	2.41 - 2.50	2.60 - 2.92
1 ^{er} min (Å)	Simulation	2.8 ± 0.06	3.3 ± 0.06	3.7 ± 0.06
	Littérature (Sim.)	2.65	3.25	3.65
	Littérature (Exp.)	-	-	-
Nombre de coord.	Simulation	4.2 ± 0.2	5.9 ± 0.5	7 ± 2
	Littérature (Sim.)	4.1	5.8	7.1
	Littérature (Exp.)	4.0	4 - 8	4 - 8

Tableau 5.2 – Propriétés structurales de Li⁺, Na⁺ et K⁺ dans le bulk : positions du premier maximum et premier minimum dans la fonction de distribution radiale et le nombre de coordination. Les valeurs de la littérature pour la simulation sont tirées de la référence [97] et les valeurs expérimentales sont tirées des références [148–151].

Une comparaison des distributions de nombre de solvatation pour Li⁺, Na⁺ et K⁺, dans la région bulk ainsi que dans l'électrode négative pour une concentration de 1.0 M entre deux électrodes CDC-800 est illustrée dans la Figure 5.3. Avec seulement environ 4 molécules d'eau, Li⁺ possède la plus petite sphère de solvatation mais également la plus rigide parmi les trois cations étudiés, tandis que les premières sphère de solvatation de Na⁺ et K⁺ sont relativement flexibles avec environ 6 (respectivement 7) molécules d'eau en moyenne dans la région bulk.

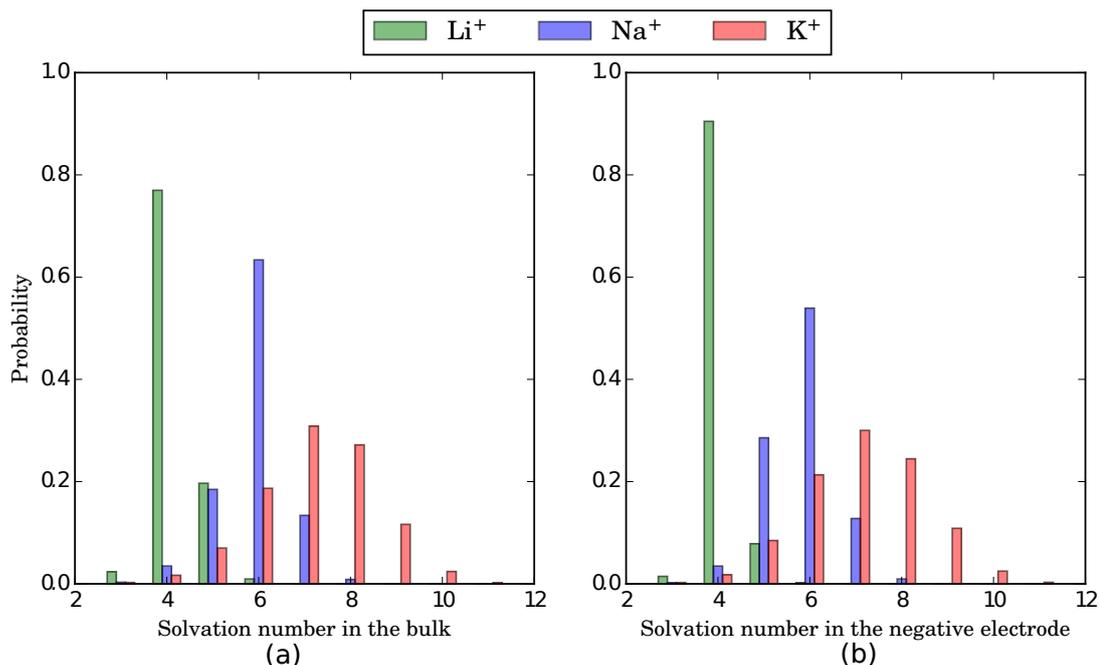


Figure 5.3 – Distributions des nombres de solvation de Li^+ , Na^+ et K^+ dans (a) le bulk et dans (b) l'électrode négative de CDC-800, sous une d.d.p de 1.0 V.

Pour les cations de type Li^+ la distribution du nombre de solvation diminue d'une moyenne de 4.2 dans la région bulk jusqu'à 4.1 dans l'électrode négative avec un rétrécissement de la distribution vers des valeurs inférieures, tandis que pour Na^+ , la distribution est plus large à la fois dans le bulk de l'électrolyte et à l'intérieur de l'électrode négative avec une légère diminution du nombre de solvation moyen de 6 dans le bulk jusqu'à 5.8 sous confinement accompagnée d'un léger élargissement de la distribution. Des distributions similaires sont également observées pour les cations K^+ . Cependant, il existe un très léger décalage de distribution vers les valeurs plus basses allant de la région bulk à l'électrode négative tout en conservant la même moyenne de 7 molécules d'eau dans les deux régions.

Pour étudier plus en détail le comportement des cations à l'intérieur des électrodes, nous proposons une analyse supplémentaire qui consiste à calculer la distribution jointe du nombre de solvation et du degré de confinement des ions à l'intérieur de l'électrode négative. La Figure 5.5 montre que, pour Na^+ et K^+ , il n'y a pratiquement pas d'accès profond des cations dans les pores de l'électrode, avec un degré de confinement moyen de 0.3% (resp. 0.1%) dans l'électrode négative (resp. positive) pour Na^+ et 0.2% (resp. 0.04%) dans l'électrode négative (resp. positive) pour K^+ . Nous observons clairement que la majorité de ces deux cations sont situés dans des sites avec un degré de confinement très faible (inférieur à 2%) sans constater une désolvation significative par rapport au bulk. Le comportement observé pour Li^+ est très différent. Dans

l'électrode négative, environ 40% ont un degré de confinement entre 0% et 10%, 37% entre 10% et 20%, et environ 20% ont un degré de confinement supérieur à 20%, ceci conduit à une moyenne de degré de confinement de 14% (resp. 7%) dans l'électrode négative (resp. positive) tout en gardant leurs sphères de solvation presque intactes. En effet, comme le montre la Figure 5.4, les cations Li^+ ont la capacité de se rapprocher de la surface de carbone sans perdre de molécules d'eau de leur sphère de solvation, vu la petite taille de ces ions hydratés par rapport à la taille des pores.

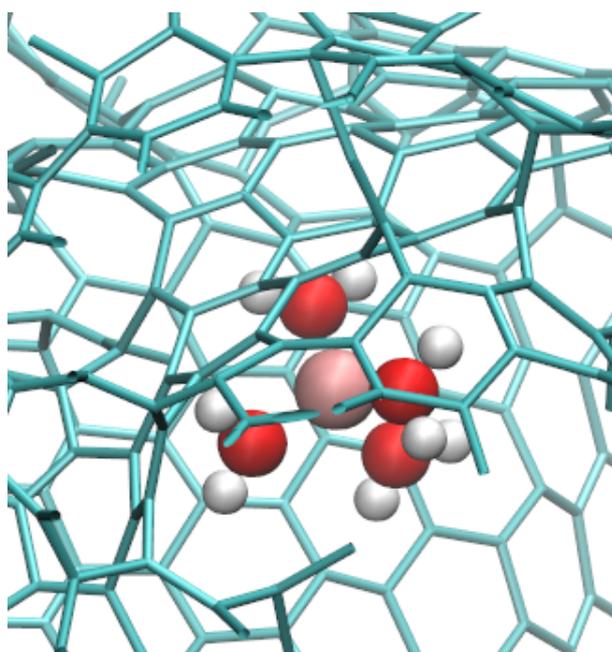
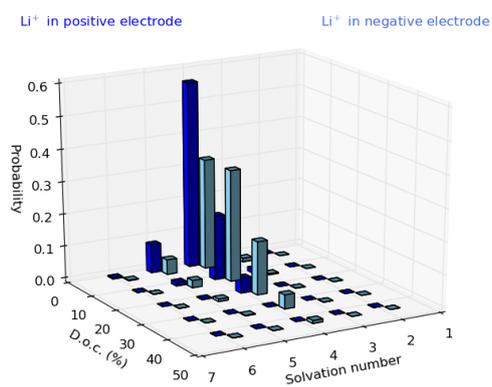
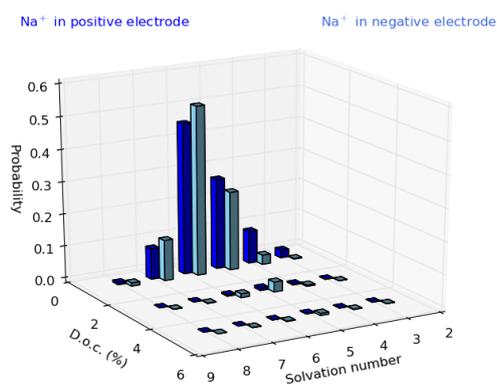


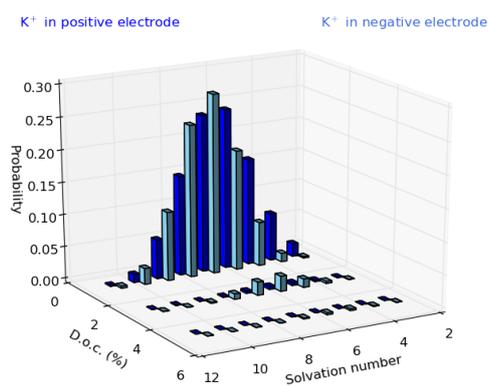
Figure 5.4 – Illustration d'un cation hydraté Li^+ à l'intérieur d'un pore de l'électrode négative. Li^+ en rose, O en rouge, H en blanc et les liaisons entre les atomes de carbone sont en cyan. Li^+ conserve l'intégralité de sa sphère de solvation (4 molécules d'eau) sous un degré de confinement de 50 %.



(a) Li⁺



(b) Na⁺



(c) K⁺

Figure 5.5 – Distributions jointes du nombre de solvation et du degré de confinement de (a) Li⁺, (b) Na⁺ et (c) K⁺ dans les électrodes positive (bleu foncé) et négative (bleu clair).

Pour récapituler, nous soulignons l'absence d'effet significatif de l'électrolyte (dans la série d'électrolytes considérés) étant donné que les cations étudiés ne montrent pas de désolvation significative dans les pores de l'électrode. Les ions Li^+ migrent principalement dans les canaux/pores des électrodes tout en conservant la quasi-totalité de leur sphère de solvation. Tandis que K^+ et Na^+ présentent une légère désolvation à l'intérieur de l'électrode mais sans pénétrer profondément dans les pores de l'électrode. Ce comportement est cohérent avec l'énergie libre d'hydratation des ions, où l'ordre suit (en valeur absolue) $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ (voir Tableau 5.3). En outre, la taille moyenne des pores de 7.5 Å, qui est supérieure à la taille des ions hydratés (Tableau 5.3), exerce un très faible effet de désolvation au sein des électrodes. En conséquence, l'adsorption des ions sur les électrodes de carbone est peu sensible à l'espèce cationique tant que la taille des pores n'est pas proche de celle des ions hydratés.

Ion	Rayon ionique hydraté (Å)	Énergie libre d'hydratation (kJ mol^{-1})
Li^+	2.8 ± 0.06	-494.0
Na^+	3.3 ± 0.06	-379.2
K^+	3.7 ± 0.06	-305.9

Tableau 5.3 – Rayon ionique hydraté et énergies libres d'hydratation de Li^+ , Na^+ et K^+ . Les rayons ioniques hydratés sont déterminés par les simulations moléculaires et les énergies libres d'hydratation expérimentales sont tirées de la référence [141].

5.2 | Effet du cation sur la capacité d'une électrode plane de carbone

Des simulations complémentaires des trois électrolytes discutés ci-dessus pour deux concentrations en sel différentes (0.5 M et 1.0 M) ont été effectuées sur des électrodes de graphite afin d'étudier également l'effet de l'électrolyte sur la capacité d'une électrode plane de carbone. Le Tableau 5.4 résume les valeurs de capacité surfacique pour LiCl , NaCl et KCl à deux concentrations en sel de 0.5 M et 1.0 M, obtenues à partir des simulations moléculaires d'électrodes de graphite.

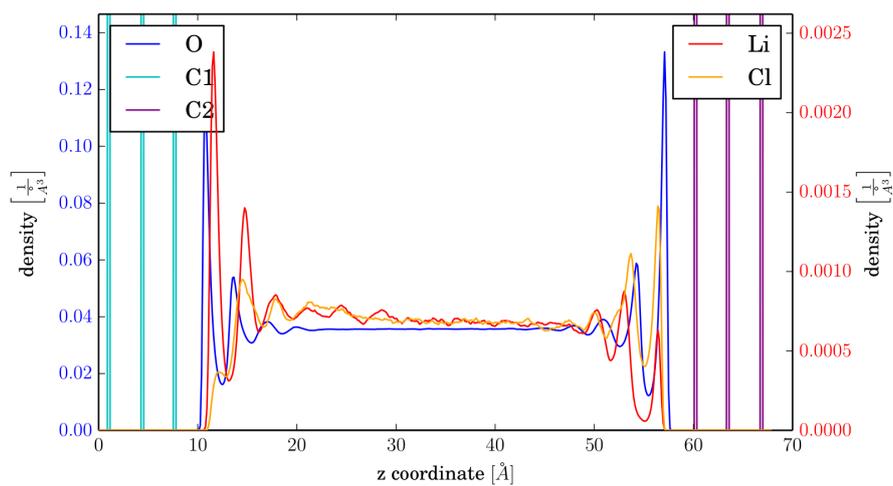
Là encore, nous observons l'absence d'effet significatif d'électrolyte aqueux sur la capacité. Bien que les capacités soient présentées en utilisant une métrique différente pour le cas plan (voir la partie 4.3.2), l'effet de l'électrolyte ne se produit pas, même avec les électrodes en graphite. Cette observation sera expliquée par la suite par l'étude de la structure des électrolytes, en particulier la solvation des ions à l'interface électrode/électrolyte.

Electrolyte	Capacité ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	
	0.5 M	1.0 M
LiCl	6.8 ± 0.6	7.0 ± 0.6
NaCl	6.9 ± 0.6	6.9 ± 0.6
KCl	6.8 ± 0.6	6.8 ± 0.6

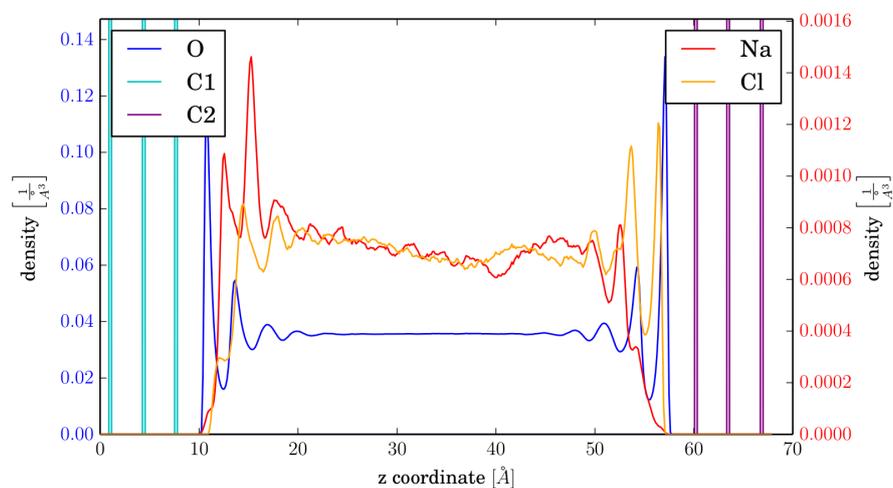
Tableau 5.4 – Capacité spécifique des trois cellules à électrodes de graphite sous une d.d.p. de 1.0 V avec différents électrolytes : LiCl, NaCl et KCl pour des concentration en sel de 0.5 M et 1.0 M.

5.2.1 | Profils de densité

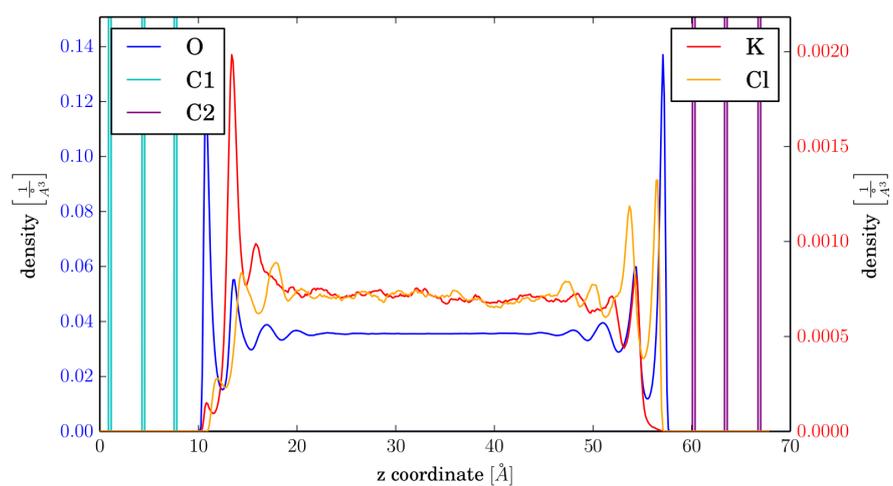
Pour pouvoir étudier la désolvatation des cations dans le cas du graphite nous examinons dans un premier temps les profils de densité de l'eau et des ions à l'interface électrode/électrolyte. Les profils de densité de la Figure 5.6 montrent pour les trois systèmes étudiés (LiCl, NaCl et KCl) d'une part la présence d'une structuration en couches des molécules d'eau à l'interface de chaque électrode (comme déjà expliqué pour le cas de NaCl dans la partie 4.4.2), et d'autre part la présence d'une asymétrie entre les électrodes. Une telle asymétrie dans les profils de densité est attendue avec de tels électrolytes compte tenu de la différence de taille entre les différents cations considérés et l'anion chlorure. De plus, la répartition de la charge sur la surface de l'électrode joue un rôle important dans cette asymétrie étant donné que l'orientation des molécules d'eau à l'interface dépend principalement de la charge portée par les atomes de surface de l'électrode.



(a) LiCl (1.0 M)



(b) NaCl (1.0 M)



(c) KCl (1.0 M)

Figure 5.6 – Profils de densité des trois systèmes LiCl, NaCl et KCl (1.0 M) avec des électrodes de graphite sous une tension de 1.0 V. Des profils similaires pour les cas 0.5 M sont présentés en Annexe D (Figure D.1).

Le Tableau 5.5 résume pour chaque système, les positions des deux premières couches de cations qui se situent à l'interface électrolyte/électrode négative de graphite ainsi que le nombre de cations dans chaque couche. Les profils de densité montrent que les positions et les intensités des premiers pics à l'interface électrode/électrolyte varient d'un électrolyte à un autre. Nous observons pour NaCl la présence de deux couches principales de cations à l'interface de l'électrode négative ($z = 12.5 \text{ \AA}$ et $z = 15.2 \text{ \AA}$) et pour KCl, une couche principale vers $z = 13.4 \text{ \AA}$. Ces couches de cations entourées de deux plans de molécules d'eau impliquent que ces cations gardent l'intégralité de leurs sphères de solvatation en formant des complexes externes de solvatation, dans lesquels seules les molécules d'eau appartiennent à la première couche de coordination, tandis qu'une très faible proportion de cations se situant à $z = 11 \text{ \AA}$ pour les deux cas (NaCl et KCl) forment des complexes de sphère interne avec la surface de l'électrode, dans lesquels des atomes de carbone de l'électrode appartiennent à la première couche de coordination des cations. Bien que la première couche de Li^+ se situant à $z = 11.6 \text{ \AA}$ forme pareillement des complexes de sphère interne avec le carbone, ces cations arrivent quand même à garder entière leur sphère de solvatation (comme sera expliqué ci-après), tout en orientant trois de leurs molécules d'eau sur un même plan ($z = 10.8 \text{ \AA}$), comme le montre la Figure 5.7.

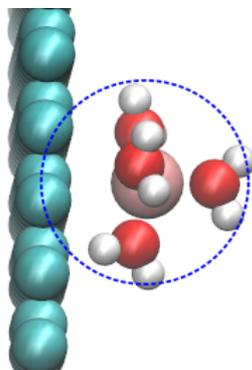


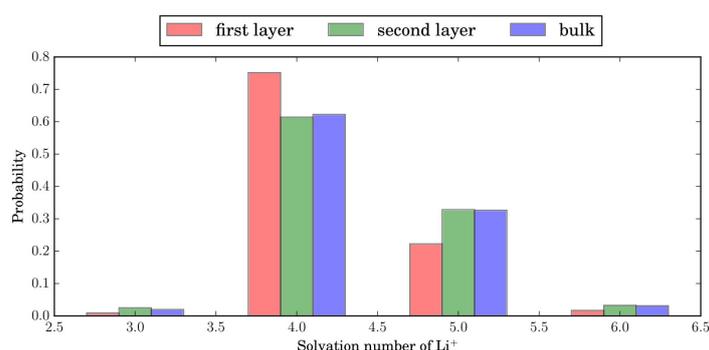
Figure 5.7 – Illustration du complexe de sphère interne pour le cas de Li^+ au voisinage d'une électrode négative de graphite.

		Li^+	Na^+	K^+
Première couche	Position z (\AA)	11.6	11	11
	Nombre de cations	3 ± 1	0.1 ± 0.3	0.2 ± 0.4
Deuxième couche	Position z (\AA)	14.8	12.5	13.4
	nombre de cations	3 ± 1	2 ± 1	4 ± 2

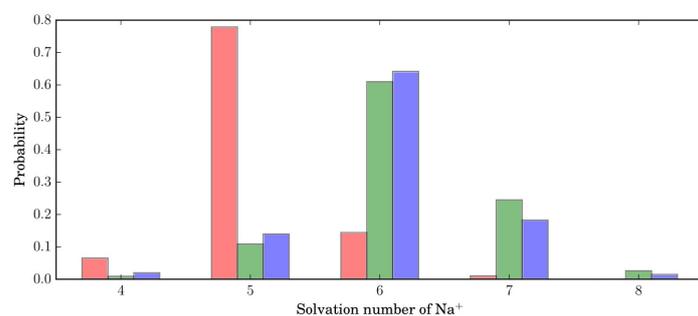
Tableau 5.5 – Positions des deux premières couches de cations à l'interface de l'électrode négative de graphite et le nombre moyen de cations dans chaque couche calculé à partir des profils de densité de la Figure 5.6.

5.2.2 | Nombres de coordination

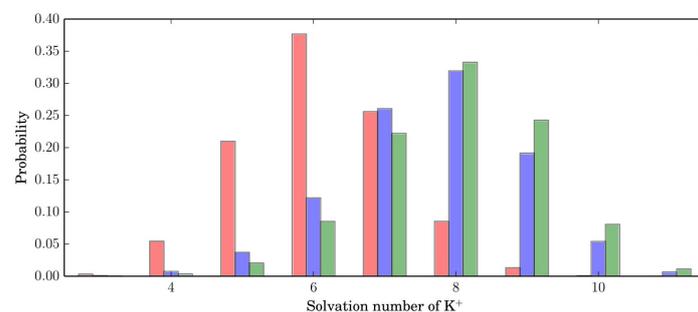
Une façon de quantifier la désolvatation dans le cas plan est de calculer la distribution des nombres de solvation dans les premières couches de cations situés à l'interface de l'électrode négative, définies à partir des profils de densité dans la Figure 5.6. La Figure 5.8 illustre une comparaison de la distribution du nombre de solvation entre les cations situés dans la région bulk de l'électrolyte, la première et la deuxième couche de cations à l'interface de l'électrode négative du graphite pour Li^+ , Na^+ et K^+ à une concentration de 1.0 M.



(a) LiCl (1.0 M)



(b) NaCl (1.0 M)



(c) KCl (1.0 M)

Figure 5.8 – Distributions de nombres de solvation de (a) Li^+ , (b) Na^+ et (c) K^+ situés dans les deux premières couches à l'interface de l'électrode négative du graphite et dans la région bulk de l'électrolyte pour une concentration de 1.0 M. Un comportement similaire pour les cas 0.5 M est présenté en Annexe D (Figure D.2).

Le Tableau 5.6 résume le nombre moyen de solvatation de chaque ion dans la région bulk de l'électrolyte ainsi que dans la seconde et la première couche à l'interface de l'électrode négative.

	Nombre moyen de solvatation)		
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
Première couche	4.3 ± 0.2	5.1 ± 0.2	6 ± 1
Deuxième couche	4.4 ± 0.3	6.0 ± 0.5	8 ± 1
Bulk	4.4 ± 0.3	6.2 ± 0.5	8 ± 2

Tableau 5.6 – Nombre moyen de solvatation pour les deux premières couches de cations et la région bulk pour les trois cations étudiés.

Comme pour le cas poreux nous observons pour les électrodes planes pour NaCl et KCl à 1.0 M une légère variation dans la distribution de nombre de solvatation vers des valeurs plus basses quand on passe de la région bulk de l'électrolyte et/ou de la deuxième couche de cations à la première couche de cations au voisinage de la surface de l'électrode négative, entraînant pour Na⁺ (respectivement K⁺) une légère diminution du nombre moyen de solvatation d'environ 6 (respectivement 8) dans le bulk ainsi que dans la deuxième couche à 5 (respectivement 6) dans la première couche, conduisant à la formation de complexes de solvatation de sphère interne avec la surface de l'électrode. Nous notons également que le nombre de cations dans la première couche (à la fois pour NaCl et KCl) impliqués dans la formation du complexe de sphère interne est très faible comparé à celui de la seconde couche et que le rapport du nombre de cations entre la première et la deuxième couche représente moins de 0.05 (voir Tableau 5.5).

Dans le cas du lithium, la distribution du nombre de solvatation de Li⁺ reste quasiment inchangé en passant du bulk et de la deuxième couche à la première couche, avec un nombre de solvatation moyen de 4.4 à la fois dans le bulk et dans la deuxième couche et de 4.3 dans la première couche, assurant ainsi la conservation de la totalité des molécules d'eau dans la première sphère de solvation quelque soit la localisation du cation Li⁺. Ceci confirme l'idée de faible désolvatation (pour Na⁺ et K⁺) et de de la non-désolvatation pour Li⁺ à la surface de l'électrode, observée dans le cas des électrodes poreuses évoquée ci-dessus. Ce comportement explique le très faible effet de l'espèce cationique sur la capacité de l'électrode, même si l'on observe quelques différences structurales entre les cations étudiés au niveau des complexe de sphère de solvatation. Cela reste tout de même un effet mineur étant donné que le nombre de cations impliqués dans la formation des complexes de sphère interne avec la surface de carbone est négligeable.

5.3 | Discussion

Des études expérimentales comparatives ont été menées sur ce thème pour comprendre l'effet de différents ions sur la capacité. Par exemple, Fic *et al.* ont montré que la différence de propagation de charge entre trois électrolytes de sulfate de métal alcalin (K_2SO_4 , Na_2SO_4 et Li_2SO_4) utilisant des électrodes de carbone commercial n'était pas significative pour une vitesse de balayage relativement faible (1 mV s^{-1}) [152]. Tandis que dans la référence [153], pour une vitesse de balayage relativement élevée ($> 50 \text{ mV s}^{-1}$), les auteurs attribuent l'ordre de la capacité ($\text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{K}_2\text{SO}_4$) à la résistance décroissante de l'ordre de $\text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4$ et à la vitesse de migration croissante des ions hydratés de l'ordre de $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. Cet effet reste tout de même insignifiant à très faible vitesse de balayage.

D'autres études expérimentales antérieures sur des électrodes en charbons actifs poreux avec différentes tailles moyennes de pores ont montré que la différence entre les effets des différents cations devenait plus faible pour les carbones ayant des tailles de pores moyennes relativement grands [142]. Les auteurs affirment en particulier que l'effet de l'espèce cationique sur la capacité de l'électrode en carbone disparaît complètement pour les structures d'électrode dont la taille des pores est supérieure à 5.8 \AA . Ceci est en accord avec nos observations puisque la taille des pores de nos électrodes (7.5 \AA) est supérieure.

Ce qu'il faut retenir

Dans ce chapitre, nous avons montré l'utilité des simulations de dynamique moléculaire dans l'étude de l'effet de l'électrolyte, et plus particulièrement l'effet de l'espèce cationique sur la capacité de l'électrode. L'étude complémentaire des électrodes planes a confirmé que la taille moyenne relativement grande des pores des électrodes étudiées dans ce travail ne joue pas un rôle significatif dans la désolvatation des cations à l'interface. Par conséquent, l'effet de l'espèce cationique ne peut pas être observé quand la taille moyenne des pores est beaucoup plus grande que la taille des ions hydratés. Des investigations supplémentaires devraient être effectuées en utilisant des électrodes de CDC à pores plus petits [145], qui correspondent mieux à la taille des ions de métaux alcalins.

Conclusions et Perspectives

Dans cette thèse, nous avons montré que la simulation moléculaire est un outil fiable pour étudier les électrolytes aqueux dans des structures réalistes d'électrodes de carbone nanoporeux, avec des concentrations en sel suffisamment grandes pour pouvoir les simuler. Les capacités prédites sont en bon accord avec les expériences. En revanche, les théories de Debye-Hückel et de Poisson-Boltzmann ne peuvent pas être appliquées dans un tel confinement extrême, même en tenant compte de la diminution de la permittivité induite par celle-ci ou en introduisant un volume exclu suivant l'approche qui a porté ses fruits avec des liquides ioniques. Ces modèles doivent être utilisés avec prudence pour les carbones nanoporeux tels que les carbones dérivés de carbures (CDC) afin d'estimer la capacité ou l'énergie extraite du gradient de salinité par le processus de mélange capacitif (CapMix). En revanche, nous avons montré que les résultats de la simulation moléculaire à concentrations élevées peuvent être utilisés pour paramétrer un modèle de Donnan modifié, ce qui permet ensuite d'extrapoler les prédictions de capacité et de rétention en sel pour des concentrations plus faibles, représentatives de l'eau de rivière, en trouvant un accord raisonnable avec les résultats expérimentaux. C'est une approche fondamentalement différente de l'ajustement des données expérimentales à un modèle de Donnan modifié, pratique courante dans le contexte de la déionisation capacitive (de tels modèles sont beaucoup moins utilisés dans la communauté CapMix, où la théorie de Poisson-Boltzmann est généralement préférée).

En combinant des simulations de dynamique moléculaire et des expériences de voltamétrie cyclique effectuées par nos collaborateurs expérimentateurs au laboratoire CIRIMAT, nous avons étudié l'effet de la structure microporeuse de carbone sur les performances de supercondensateurs aqueux utilisant des électrodes en CDC. Les structures étudiées par simulations moléculaires sont compatibles avec les résultats expérimentaux obtenus pour le CDC synthétisé à 800 °C. En revanche, la capacité spécifique obtenue pour les deux autres matériaux (CDC-1100 et YP-50F), qui sont plus graphitiques, est plutôt en bon accord avec les simulations moléculaires d'électrodes de graphite. Les simulations de dynamique moléculaire nous ont également permis d'examiner l'organisation microscopique de l'électrolyte au voisinage de la surface des électrodes et nous

avons montré que la plupart des cations restent totalement solvatés dans les électrodes de graphite. En termes de performances, la conservation relative du nombre de solvatation des ions dans ces systèmes suggère que cet effet ne joue pas un rôle significatif dans leurs propriétés capacitives.

Grâce aux simulations de dynamique moléculaire, nous avons également étudié l'effet de la nature de l'électrolyte, plus particulièrement par la simulation d'une série de chlorures d'alcalin (LiCl, KCl et NaCl) d'une part avec des électrode planes (graphite) et d'autre part avec des électrodes microporeuses (CDC). Cette étude a montré qu'en raison de la grande taille moyenne des pores des systèmes étudiés par rapport aux tailles des cations hydratés, la faible diminution du nombre de solvatation des cations à l'interface de l'électrode ne permet pas d'observer un effet significatif de l'espèce cationique sur la capacité du dispositif. Ceci montre l'intérêt d'étudier à l'avenir, dans le contexte de Capmix et CDI, des structures à pores plus petits qui s'accordent avec la taille des ions présents dans l'eau de mer.

Le coût de calcul des simulations moléculaires ne permet cependant pas d'envisager des études systématiques. Il serait dès lors intéressant d'étudier les prédictions de la DFT classique dans des conditions comparables et, idéalement, dans des géométries plus réalistes. Les simulations moléculaires pourraient alors fournir des données de référence pour valider la DFT ou même aider à créer de meilleures fonctionnelles [71]. L'inclusion explicite de la structure du solvant [154–156] peut également améliorer de façon considérable la précision de la description du fluide confiné. À son tour, la DFT classique fournirait également des prévisions pour de faibles concentrations en sel, ce qui est hors de portée pour les simulations moléculaires.

Même si le coût de calcul associé, qui nous empêche en particulier d'atteindre le régime de concentration basse, ne positionne pas la simulation moléculaire comme une alternative à la prédiction quotidienne des propriétés des matériaux pour les applications, le présent travail montre clairement son intérêt pour étudier à l'avenir, des facteurs supplémentaires régissant le stockage de charge et l'adsorption de sel dans ces matériaux, en quantifiant, par exemple, les coefficients de diffusion des ions et de l'eau à l'intérieur des pores ou la résistance électrique de la solution.

Plus généralement, la simulation moléculaire aidera également à comprendre, à l'échelle moléculaire, les effets de facteurs physicochimiques tels que la géométrie des électrodes (en tenant compte non seulement des CDC mais également d'autres matériaux carbonés nanoporeux), de l'hydrophilie [157] ou la présence éventuelle de fragments chimiques tels que des groupes carboxyliques, et donc de guider la conception de matériaux améliorés. Il serait également

important d'investiguer d'autres champs de forces, basés sur la thermodynamique de la solvatation des ions [158] et d'explorer dans l'avenir d'autres effets spécifiques, comme par exemple la valence des ions, ou la simulation d'ions supplémentaires présents en quantités significatives dans l'eau de mer, tels que Mg^{2+} , Ca^{2+} et SO_4^{2-} . Les futurs travaux devraient également examiner la dynamique et la perte d'énergie pendant la charge et la décharge, qui peuvent être plus importantes qu'avec des matériaux plus poreux, même si des travaux antérieurs avec des liquides ioniques et des électrolytes organiques ont démontré que la dynamique n'était pas suffisamment ralentie pour empêcher leur utilisation dans les supercondensateurs (voir, par exemple, la référence [61]). Enfin, comme dans les travaux antérieurs menés sur les supercondensateurs, la simulation moléculaire peut servir de point de départ à une description multiéchelle [62], qui rend compte des hétérogénéités possibles à plus grande échelle, telles que la taille finie des grains de carbone, à l'échelle de dizaines ou de centaines de micromètres [60].

Annexes

Thermodynamique du Mélange

Capacitif

En supposant que l'eau salée se comporte comme une solution idéale, il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système (sys) et l'environnement (env) pendant le mélange, donc la variation de l'entropie de l'environnement est nulle. Il s'ensuit que la variation de l'entropie de l'univers (univ) est égale :

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{env} = \Delta S_{sys} \quad (\text{A.1})$$

La différence d'énergie libre est donc égale à :

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = -T\Delta S \quad (\text{A.2})$$

ici nous avons considéré que pour une solution idéale $\Delta U = 0$. Il découle de l'équation A.2 que $\Delta F < 0$. Dans ce qui suit nous verrons comment une telle différence d'énergie libre ayant seulement une contribution entropique sera convertie en énergie électrique à travers un supercondensateur.

Considérons un système composé de deux électrodes immergées dans une solution aqueuse contenant des ions monovalents et à température fixe T . Les électrodes portent respectivement une charge de $-Q_1$ et $+Q_2$, où Q_1 et Q_2 sont des nombres positifs (l'électrode 1 est supposée être chargée négativement) et $Q_1 = Q_2$. Ces charges peuvent varier sous l'application d'un potentiel électrique externe. En suivant Boon et Van Roij [159], nous notons $2V$ le volume total d'électrolyte du système, $2N^+ = N_1^+ + N_{bulk}^+ + N_2^+$ et $2N^- = N_1^- + N_{bulk}^- + N_2^-$ désignent respectivement le nombre de cations et d'anions dans le volume du système. La neutralité de charge globale des deux électrodes et de l'électrolyte dans le volume $2V$ est assurée si $N^+ = N^- = N$ paires d'ions. En pratique [16], les électrodes sont séparées par une distance beaucoup plus grande que

la longueur d'écrantage de Debye, il s'ensuit que les trois régions de notre système (électrode positive, bulk, électrode négative) sont électriquement neutres. Pour des ions monovalents :

$$\begin{aligned} -\frac{Q_1}{e} &= N_1^- - N_1^+ \\ -\frac{Q_{bulk}}{e} &= N_{bulk}^- - N_{bulk}^+ \\ -\frac{Q_2}{e} &= N_2^- - N_2^+ \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Nous supposons que le nombre d'ions dans la solution est assez grand pour permettre la neutralité des trois régions : $Q/e \ll N$. Dans ce régime, Q et N sont des variables indépendantes pour le système considéré. La quantité clé pour ce système est l'énergie libre $F(Q, N, T, V) = F(Q, N)$, où nous avons supposé que la température T et le volume V sont fixes. La différentielle de l'énergie libre F est exprimée par :

$$dF = \mu dN + \varphi dQ \quad (\text{A.4})$$

où le potentiel chimique du sel μ et le potentiel électrique de l'électrode φ sont liés à F comme suit :

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_Q ; \quad \varphi = \left(\frac{\partial F}{\partial Q} \right)_N \quad (\text{A.5})$$

Dans l'équation A.4, le terme φdQ est le travail électrique isotherme réversible effectué par l'environnement sur le système quand sa charge augmente d'une quantité dQ . Il s'ensuit que le travail effectué par l'électrode est $-\varphi dQ$. De manière analogue, μdN est le travail isotherme réversible effectué par l'environnement sur le système lorsqu'une quantité de sel dN est fournie au système. On note ici que $\mu = \frac{\mu^+ + \mu^-}{2}$, puisque F est une fonction d'état :

$$\oint_{cycle} F = \oint_{cycle} \mu dN + \oint_{cycle} \varphi dQ = 0 \quad (\text{A.6})$$

Par ailleurs, puisque $dW = -\varphi dQ$, il s'en suit que :

$$W = - \oint_{cycle} \varphi dQ = \oint_{cycle} \mu dN \quad (\text{A.7})$$

Il ressort donc clairement de l'équation A.7 que la production de travail à partir de la différence de salinité au cours du cycle est associée à un processus d'échange d'ions.

Analyse structurale du système CDC-800 NaCl 0.5 M

B.1 | Fonctions de distribution radiale

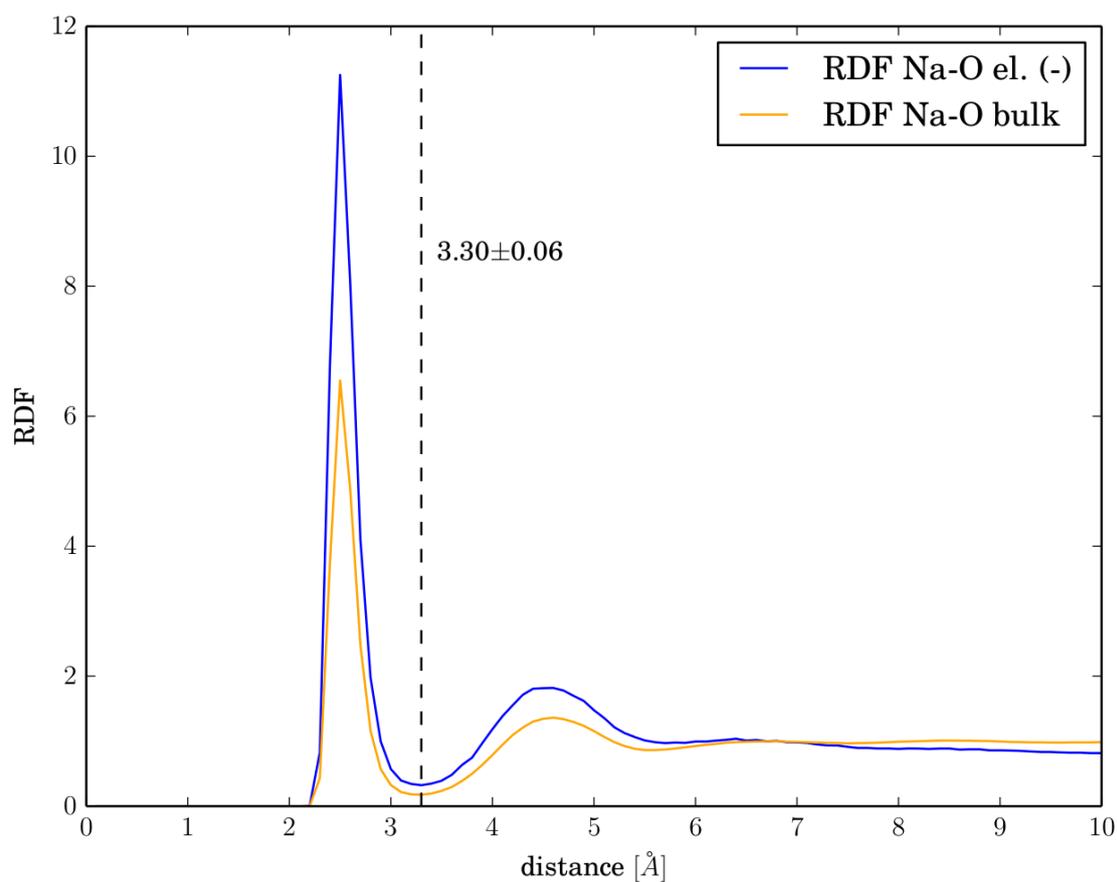


Figure B.1 – Fonctions de distribution radiale pour Na^+ - Eau calculées dans le bulk ainsi qu'à l'intérieur des électrodes CDC-800 pour une concentration d'électrolyte de 0.5 M.

L'absence de la fonction de distribution radiale $g(r)$ de Na^+ - Eau dans l'électrode positive est due à l'évacuation de tous les cations à l'extérieur de cette électrode lors de l'application d'une d.d.p. de 1.0 V comme le montre le profil de densité dans la Figure 3.6a.

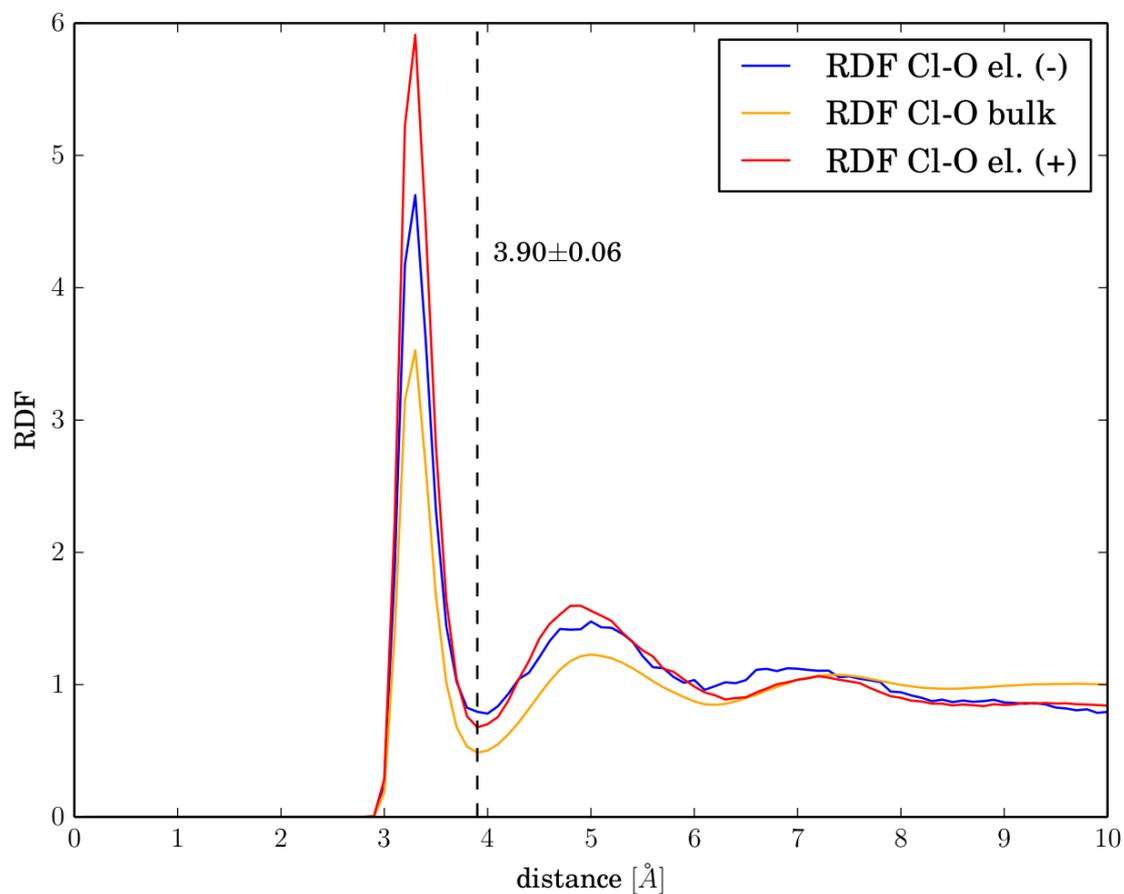


Figure B.2 – Fonctions de distribution radiale pour Cl^- - Eau calculées dans le bulk ainsi qu'à l'intérieur des électrodes CDC-800 pour une concentration d'électrolyte de 0.5 M.

B.2 | Nombre de solvation et degré de confinement

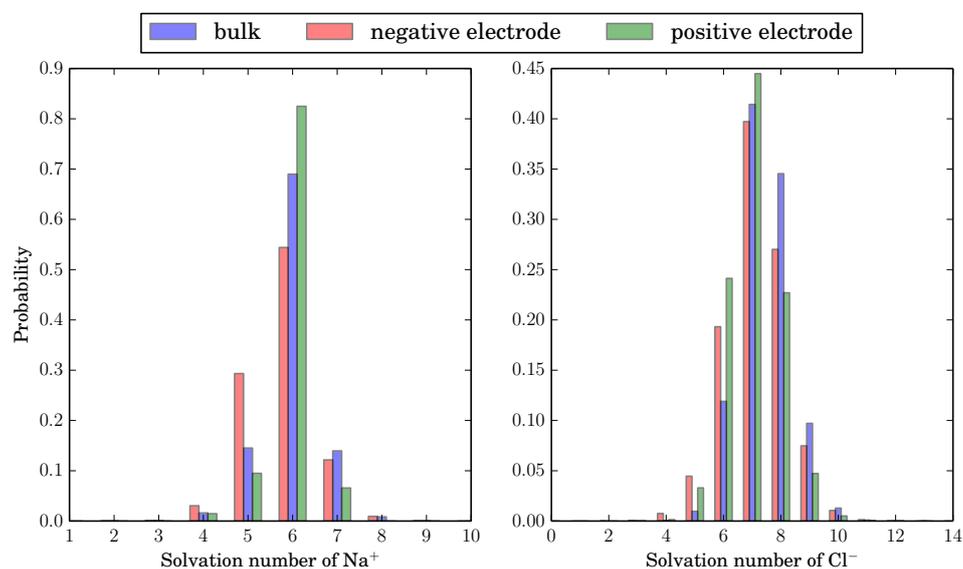


Figure B.3 – Distribution du nombre de solvation pour les ions Na^+ (à gauche) et Cl^- (à droite) dans le bulk, et dans les électrodes négative et positive, pour le système NaCl 0.5 M entre des électrodes de CDC-800 sous une tension de 1.0 V.

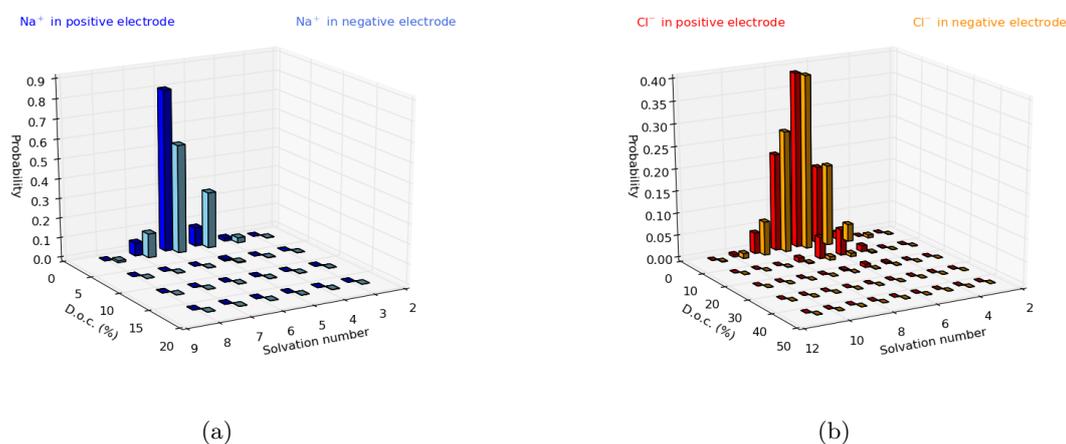
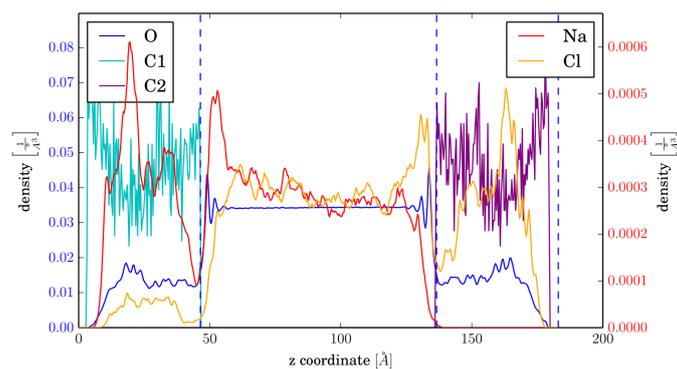


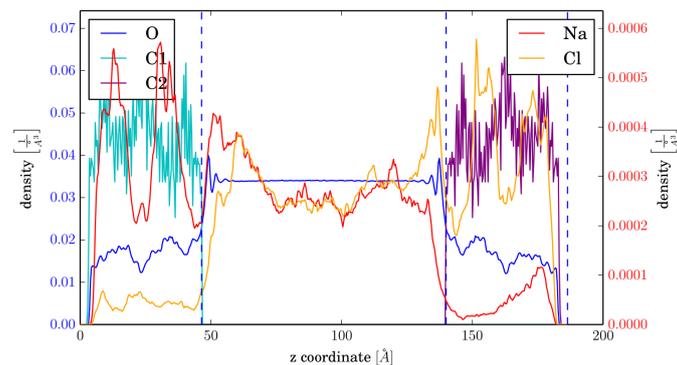
Figure B.4 – Distribution jointe du nombre de solvation et du degré de confinement (d.o.c.) des ions (a) Na^+ et des ions (b) Cl^- dans l'électrode positive (bleu foncé et rouge) et l'électrode négative (bleu clair et orange), pour le système CDC-800 NaCl 0.5 M. Les histogrammes correspondent aux valeurs discrètes du nombre de solvation et aux intervalles fins du d.o.c. (de largeur 2% pour Na^+ et 10% pour Cl^-).

Données supplémentaires sur l'effet de la structure de l'électrode

C.1 | Profils de densité des systèmes CDCs NaCl 0.5 M



(a) CDC-8x



(b) CDC-1x

Figure C.1 – Profils de densité le long de la cellule de simulation sous une tension de 1.0 V, pour une solution de NaCl (0.5 M) entre deux électrodes de (a) CDC-8x et (b) CDC-1x. L'électrode négative (resp. positive) se trouve à gauche (resp. à droite) de la cellule. Les lignes verticales en pointillé correspondent aux limites des électrodes dans la direction z.

C.2 | Simulation des systèmes à base de graphite avec la bonne densité d'eau

A l'issue d'environ 15 nanosecondes de simulation sous une tension de 1.0 V des systèmes à base d'électrodes de graphite, l'analyse des profils de densité a montré une densité d'eau légèrement supérieure (à environ 7 %) à la densité expérimentale. Étant donné que ces simulations sont coûteuses, et qu'il n'était pas possible de les recommencer avec les 6 systèmes (NaCl, KCl et LiCl avec deux concentrations pour chacun : 0.5 M et 1.0 M), nous avons procédé au renouvellement d'une simulation pour un seul système avec la bonne densité, à savoir le NaCl 1.0 M. Suite à plusieurs variations de la distance entre les deux électrodes de graphite, nous avons réussi à obtenir la bonne densité d'eau avec une augmentation de cette distance de 3.68 Å. Ce qui aboutit à une longueur finale de la boîte de $L_z = 71.58$ Å, avec une distance de séparation entre les électrodes de 56.27 Å.

Après une première équilibration de 2 nanosecondes à charge nulle, puis une deuxième équilibration de 1 nanoseconde à potentiel nul, une dernière équilibration de 5 nanosecondes a été effectuée sous une tension de 1.0 V. Bien que cette dernière trajectoire n'est pas suffisante pour équilibrer la densité des ions, elle est suffisamment longue pour équilibrer la densité d'eau (Figure C.3) ainsi que la charge portée par les atomes de carbone lors de l'application d'une d.d.p. de 1.0 V.

La Figure C.2 montre que la charge totale moyenne portée par les atomes de carbone atteint une valeur maximale (un plateau) à partir d'environ 250 picosecondes. La capacité spécifique correspondante à la valeur d'équilibre de cette charge est égale à $7.02 \pm 0.6 \mu\text{F cm}^{-2}$. Cette capacité est seulement supérieure de 1% par rapport à la capacité obtenue avec la mauvaise densité. Ceci nous permet de tolérer la légère variation de la densité d'eau et de prendre en compte les valeurs de capacité obtenues avec la mauvaise densité.

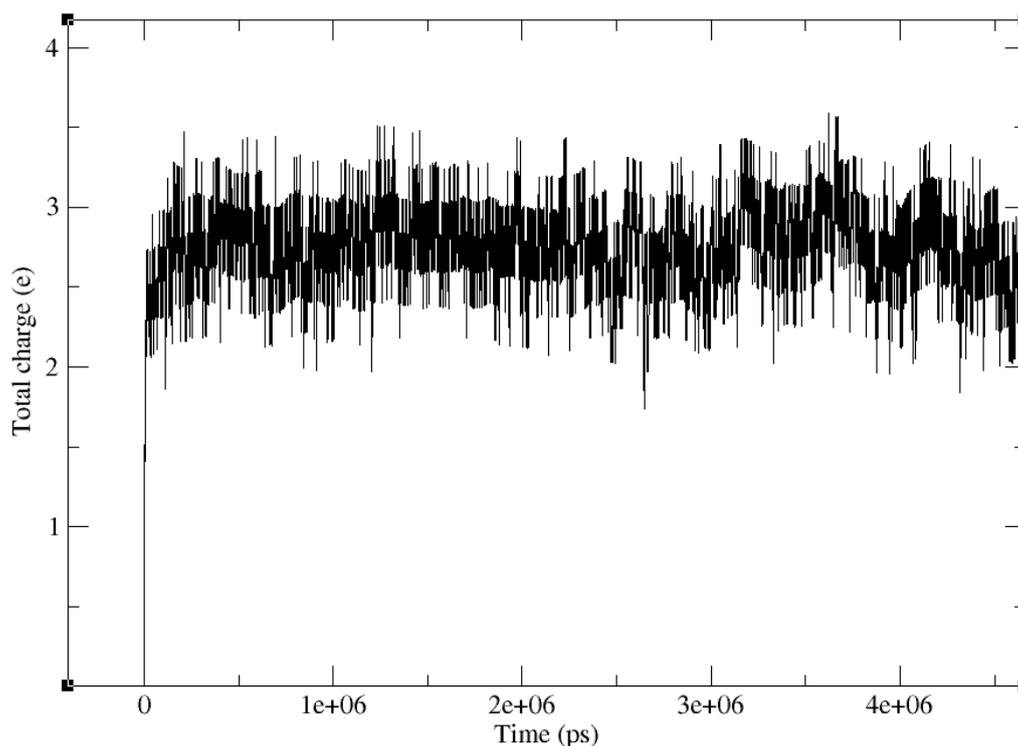


Figure C.2 – Évolution de la charge en fonction du temps pour le système NaCl 1.0M et des électrodes de graphite sous une tension de 1.0 V

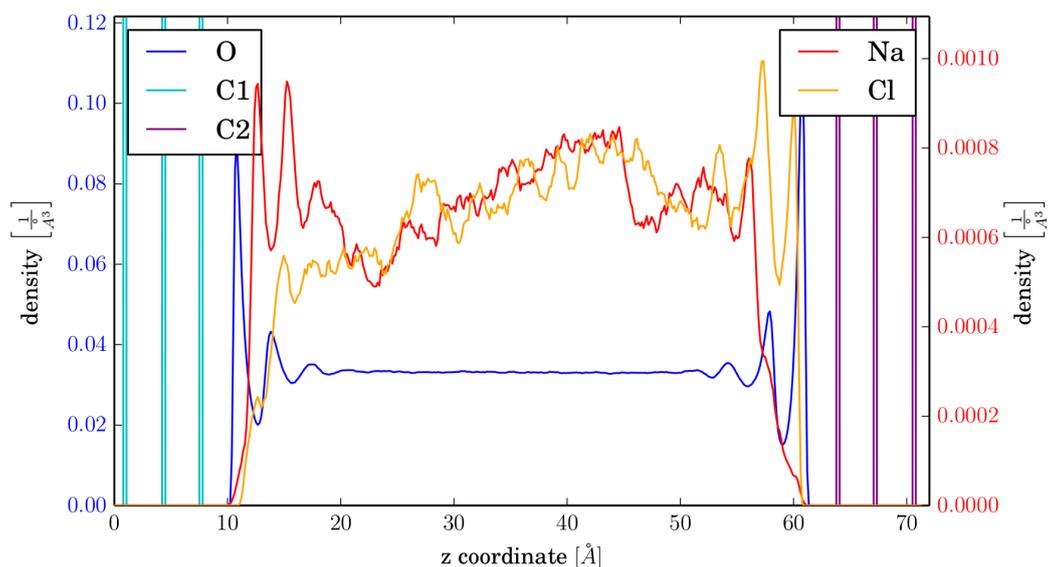


Figure C.3 – Profil de densité pour une solution de NaCl 1.0M et des électrodes de graphite sous une tension de 1.0 V après le redimensionnement de la boîte. La densité d'eau est équilibré après 5 ns de trajectoire

C.3 | Données supplémentaires du système graphite NaCl

0.5 M

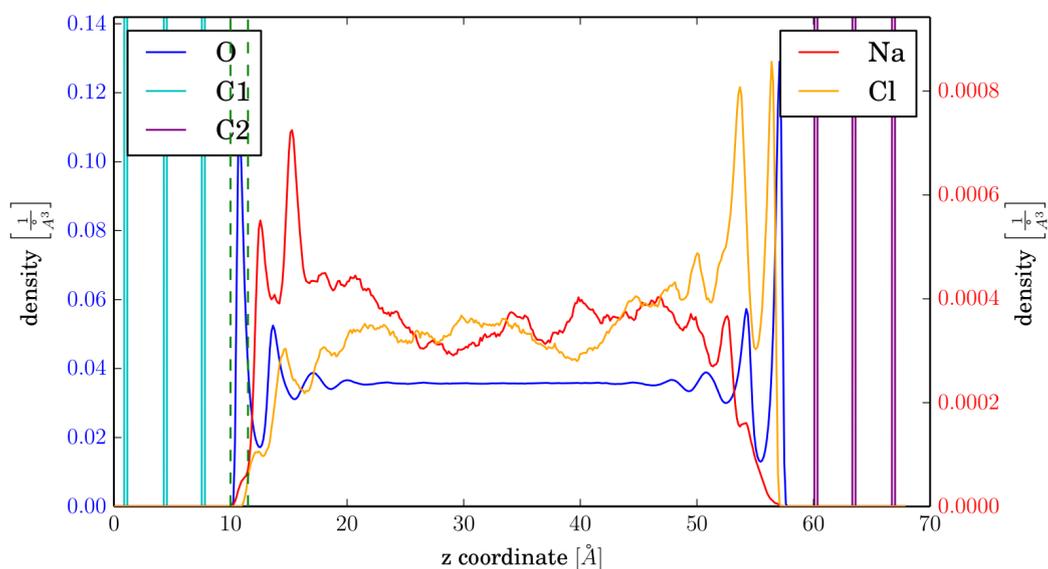


Figure C.4 – Profil de densité pour une solution de NaCl 0.5 M et des électrodes de graphite sous une tension de 1.0 V.

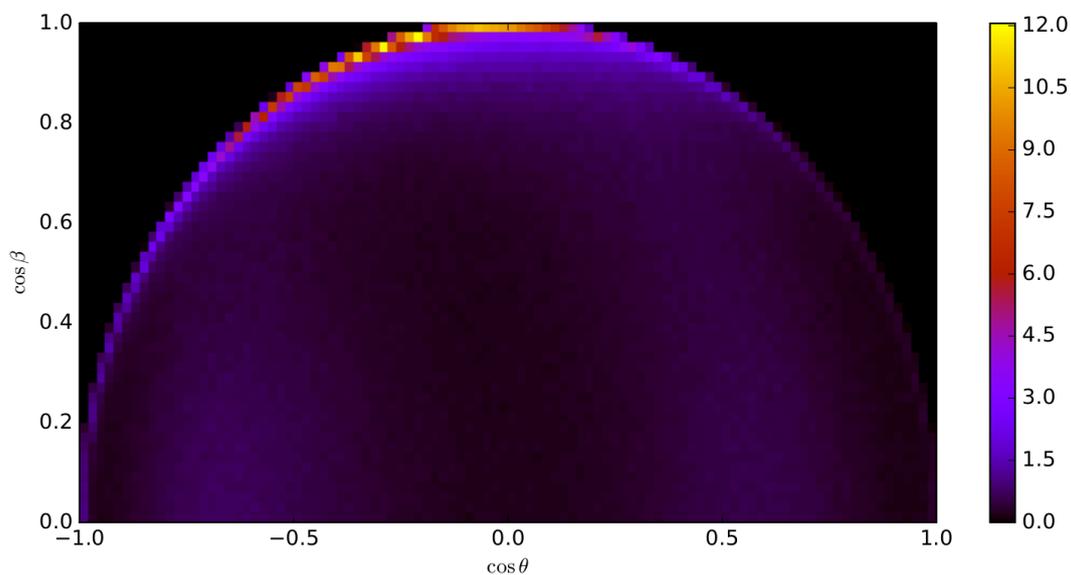


Figure C.5 – Distribution jointe de $\cos \theta$ et $\cos \beta$ pour les molécules d'eau situées dans la première couche au voisinage de l'électrode négative de graphite (système NaCl 0.5 M). θ est l'angle entre la normale à l'électrode et le plan de la molécule d'eau. β est l'angle entre les deux vecteurs normaux.

Données supplémentaires sur l'effet de l'électrolyte

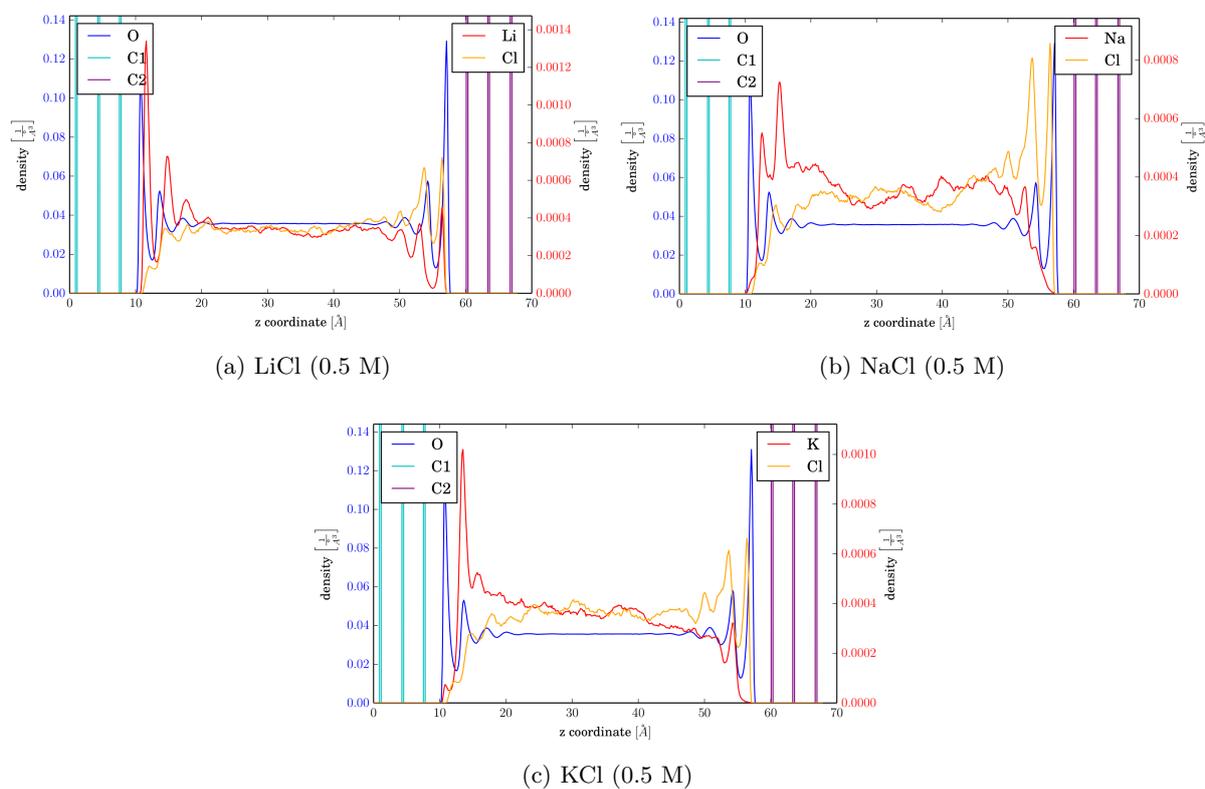


Figure D.1 – Profils de densité des trois systèmes LiCl, NaCl et KCl (0.5 M) avec des électrodes de graphite sous une tension de 1.0 V.

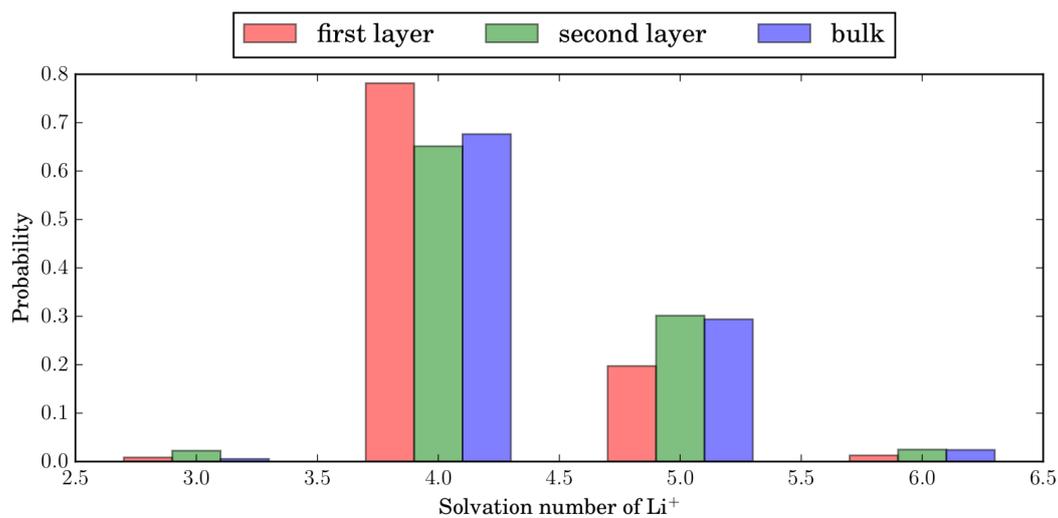
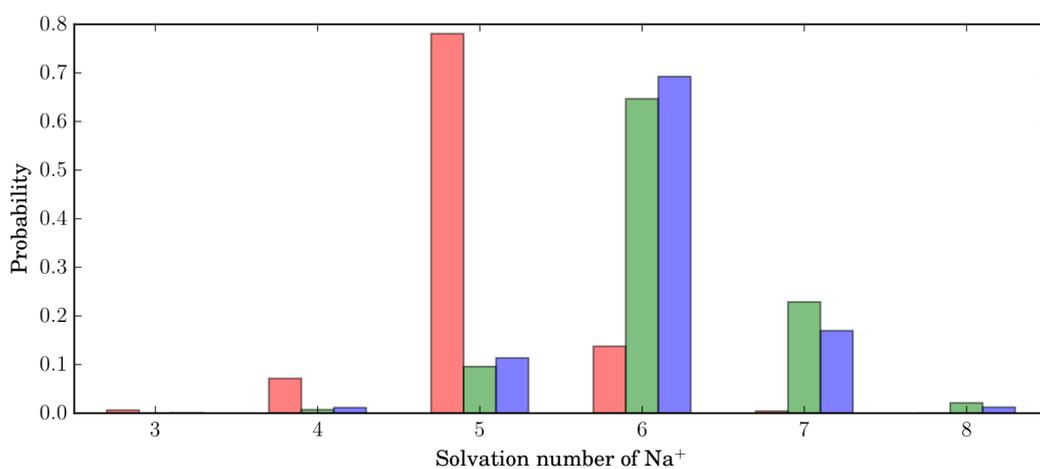
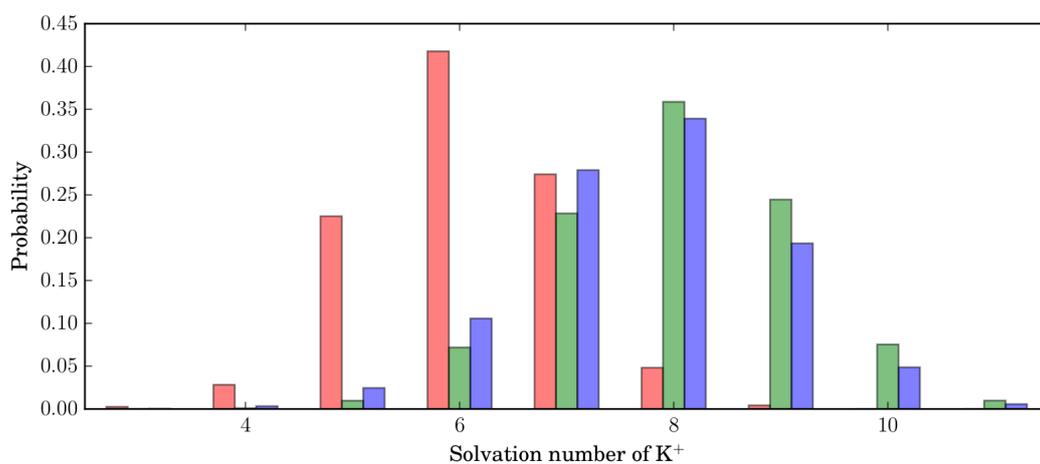
(a) LiCl (0.5 M)(b) NaCl (0.5 M)(c) KCl (0.5 M)

Figure D.2 – Distributions des nombres de solvation de (a) Li^+ , (b) Na^+ et (c) K^+ situés dans les deux premières couches à l'interface de l'électrode négative du graphite et dans la région bulk de l'électrolyte pour une concentration de 0.5 M.

Publications issues de ce travail

3. N. Ganfoud, A. Sene, M. Haefele, A. Marin-Lafèche, 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 Storage Materials*, **accepted**.
DOI : [10.1016/j.ensm.2019.05.047](https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.047)
2. T. Méndez-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 Storage Materials*, vol. 17, pp. 88–92, **Feb 2019**.
DOI : [10.1016/j.ensm.2018.11.022](https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.022)
1. M. Simoncelli, N. Ganfoud, A. Sene, M. Haefele, B. Daffos, P.-L. Taberna, M. Salanne, P. Simon, and B. Rotenberg, "Blue Energy and Desalination with Nanoporous Carbon Electrodes : Capacitance from Molecular Simulations to Continuous Models," *Physical Review X*, vol. 8, p. 021024, **Apr. 2018**.
DOI : [10.1103/PhysRevX.8.021024](https://doi.org/10.1103/PhysRevX.8.021024)

Bibliographie

- [1] R. Semiat, “Energy Issues in Desalination Processes,” *Environmental Science & Technology*, vol. 42, pp. 8193–8201, Nov. 2008.
- [2] R. E. Pattle, “Production of Electric Power by mixing Fresh and Salt Water in the Hydroelectric Pile,” *Nature*, vol. 174, pp. 660–660, Oct. 1954.
- [3] B. E. Logan and M. Elimelech, “Membrane-based processes for sustainable power generation using water,” *Nature*, vol. 488, pp. 313–319, Aug. 2012.
- [4] R. S. Norman, “Water salination : a source of energy,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 186, pp. 350–352, Oct. 1974.
- [5] O. Schaetzle and C. J. Buisman, “Salinity Gradient Energy : Current State and New Trends,” *Engineering*, vol. 1, pp. 164–166, June 2015.
- [6] O. Levenspiel and N. d. Nevers, “The Osmotic Pump : In principle, but probably not in practice, fresh water can be extracted from our oceans for no expenditure of energy,” *Science*, vol. 183, pp. 157–160, Jan. 1974.
- [7] S. Loeb and R. S. Norman, “Osmotic Power Plants,” *Science*, vol. 189, pp. 654–655, Aug. 1975.
- [8] T.-S. Chung, X. Li, R. C. Ong, Q. Ge, H. Wang, and G. Han, “Emerging forward osmosis (FO) technologies and challenges ahead for clean water and clean energy applications,” *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 1, pp. 246–257, Aug. 2012.
- [9] S. Sarp, Z. Li, and J. Saththasivam, “Pressure Retarded Osmosis (PRO) : Past experiences, current developments, and future prospects,” *Desalination*, vol. 389, pp. 2–14, July 2016.
- [10] J. Veerman, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, “Reverse electrodialysis : evaluation of suitable electrode systems,” *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 40, pp. 1461–1474, Aug. 2010.

- [11] D. A. Vermaas, S. Bajracharya, B. B. Sales, M. Saakes, B. Hamelers, and K. Nijmeijer, “Clean energy generation using capacitive electrodes in reverse electrodialysis,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 643–651, 2013.
 - [12] D. A. Vermaas, E. Guler, M. Saakes, and K. Nijmeijer, “Theoretical power density from salinity gradients using reverse electrodialysis,” *Energy Procedia*, vol. 20, pp. 170–184, Jan. 2012.
 - [13] K. Gerstandt, K. V. Peinemann, S. E. Skilhagen, T. Thorsen, and T. Holt, “Membrane processes in energy supply for an osmotic power plant,” *Desalination*, vol. 224, pp. 64–70, Apr. 2008.
 - [14] J. N. Weinstein and F. B. Leitz, “Electric Power from Differences in Salinity : The Dialytic Battery,” *Science*, vol. 191, pp. 557–559, Feb. 1976.
 - [15] J. W. Post, H. V. M. Hamelers, and C. J. N. Buisman, “Energy Recovery from Controlled Mixing Salt and Fresh Water with a Reverse Electrodialysis System,” *Environmental Science & Technology*, vol. 42, pp. 5785–5790, Aug. 2008.
 - [16] D. Brogioli, “Extracting Renewable Energy from a Salinity Difference Using a Capacitor,” *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 058501, July 2009.
 - [17] B. B. Sales, M. Saakes, J. W. Post, C. J. N. Buisman, P. M. Biesheuvel, and H. V. M. Hamelers, “Direct Power Production from a Water Salinity Difference in a Membrane-Modified Supercapacitor Flow Cell,” *Environmental Science & Technology*, vol. 44, pp. 5661–5665, July 2010.
 - [18] F. La Mantia, M. Pasta, H. D. Deshazer, B. E. Logan, and Y. Cui, “Batteries for Efficient Energy Extraction from a Water Salinity Difference,” *Nano Letters*, vol. 11, pp. 1810–1813, Apr. 2011.
 - [19] D. Brogioli, R. Zhao, and P. M. Biesheuvel, “A prototype cell for extracting energy from a water salinity difference by means of double layer expansion in nanoporous carbon electrodes,” *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 3, pp. 772–777, 2011.
 - [20] R. A. Rica, D. Brogioli, R. Ziano, D. Salerno, and F. Mantegazza, “Ions Transport and Adsorption Mechanisms in Porous Electrodes During Capacitive-Mixing Double Layer Expansion (CDLE),” *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, vol. 116, pp. 16934–16938, Aug. 2012.
-

- [21] S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, “Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization,” *Progress in Materials Science*, vol. 58, pp. 1388–1442, Oct. 2013.
- [22] M. E. Suss, S. Porada, X. Sun, P. M. Biesheuvel, J. Yoon, and V. Presser, “Water desalination via capacitive deionization : what is it and what can we expect from it?,” *Energy & Environmental Science*, vol. 8, pp. 2296–2319, July 2015.
- [23] U. M. Patil, R. R. Salunkhe, K. V. Gurav, and C. D. Lokhande, “Chemically deposited nanocrystalline NiO thin films for supercapacitor application,” *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 2603–2607, Dec. 2008.
- [24] Y. Tian, J.-W. Yan, R. Xue, and B.-L. Yi, “Influence of Electrolyte Concentration and Temperature on the Capacitance of Activated Carbon,” *Acta Physico-Chimica Sinica*, vol. 27, pp. 479–485(7), Feb. 2011.
- [25] 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,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 2730–2731, Mar. 2008.
- [26] H. Helmholtz, “Studien über electrische Grenzsichten,” *Annalen der Physik*, vol. 243, no. 7, pp. 337–382, 1879.
- [27] M. Gouy, “Sur la constitution de la charge électrique à la surface d’un électrolyte,” *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 9, no. 1, pp. 457–468, 1910.
- [28] D. L. Chapman, “LI. A contribution to the theory of electrocapillarity,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 25, pp. 475–481, Apr. 1913.
- [29] O. Stern, “Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht,” *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, vol. 30, no. 21-22, pp. 508–516, 1924.
- [30] C. Merlet, *Modélisation de l’adsorption des ions dans les carbones nanoporeux*. thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Sept. 2013.
- [31] Y. Oren, “Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review),” *Desalination*, vol. 228, pp. 10–29, Aug. 2008.
-

- [32] P. M. Biesheuvel, M. Z. Bazant, R. D. Cusick, T. A. Hatton, K. B. Hatzell, M. C. Hatzell, P. Liang, S. Lin, S. Porada, J. G. Santiago, K. C. Smith, M. Stadermann, X. Su, X. Sun, T. D. Waite, A. van der Wal, J. Yoon, R. Zhao, L. Zou, and M. E. Suss, “Capacitive Deionization – defining a class of desalination technologies,” *arXiv :1709.05925 [physics]*, July 2017. arXiv : 1709.05925.
- [33] M. A. Anderson, A. L. Cudero, and J. Palma, “Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices : Will it compete ?,” *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 3845–3856, Apr. 2010.
- [34] K. Christen, “Desalination technology could clean up wastewater from coal-bed methane production,” *Environmental Science & Technology*, vol. 40, pp. 639–639, Feb. 2006.
- [35] G. C. C. Costa, J. K. McDonough, Y. Gogotsi, and A. Navrotsky, “Thermochemistry of onion-like carbons,” *Carbon*, vol. 69, pp. 490–494, Apr. 2014.
- [36] S. Shiraishi, H. Kurihara, K. Okabe, D. Hulicova, and A. Oya, “Electric double layer capacitance of highly pure single-walled carbon nanotubes (HiPco™Buckytubes™) in propylene carbonate electrolytes,” *Electrochemistry Communications*, vol. 4, pp. 593–598, July 2002.
- [37] Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes, and S. Dai, “Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 42, pp. 4828–4850, 2011.
- [38] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183–191, Mar. 2007.
- [39] L. Li Zhang, R. Zhou, and X. S. Zhao, “Graphene -based materials as supercapacitor electrodes,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 29, pp. 5983–5992, 2010.
- [40] E. Frackowiak and F. Béguin, “Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors,” *Carbon*, vol. 39, pp. 937–950, May 2001.
- [41] Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, J. E. Fischer, B. Yi, H. C. Foley, and M. W. Barsoum, “Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size,” *Nature Materials*, vol. 2, p. 591, Sept. 2003.
-

- [42] 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*, vol. 44, pp. 2489–2497, Oct. 2006.
- [43] C. Portet, D. Kazachkin, S. Osswald, Y. Gogotsi, and E. Borguet, "Impact of synthesis conditions on surface chemistry and structure of carbide-derived carbons," *Thermochimica Acta*, vol. 497, pp. 137–142, Jan. 2010.
- [44] S. Kondrat and A. Kornyshev, "Superionic state in double-layer capacitors with nanoporous electrodes," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 23, p. 022201, Dec. 2010.
- [45] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nature Materials*, vol. 7, pp. 845–854, Nov. 2008.
- [46] "mesopore in catalysis," in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (M. Nič, J. Jiráť, B. Kořata, A. Jenkins, and A. McNaught, eds.), Research Triangle Park, NC : IUPAC, 2.1.0 ed., June 2009.
- [47] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, pp. 309–319, Feb. 1938.
- [48] E. Hückel and P. Debye, "The theory of electrolytes : I. lowering of freezing point and related phenomena," *Phys. Z*, vol. 24, pp. 185–206, 1923.
- [49] V. Freise, "Zur theorie der diffusen doppelschicht," *Z. Elektrochem.*, vol. 56, p. 822, May 1952.
- [50] P. M. Biesheuvel and M. Z. Bazant, "Nonlinear dynamics of capacitive charging and desalination by porous electrodes," *Physical Review E*, vol. 81, Mar. 2010.
- [51] F. G. Donnan, "Theorie der Membrangleichgewichte und Membranpotentiale bei Vorhandensein von nicht dialysierenden Elektrolyten. Ein Beitrag zur physikalisch-chemischen Physiologie.," *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, vol. 17, no. 14, pp. 572–581, 1911.
- [52] R. Zhao, M. van Soestbergen, H. H. M. Rijnaarts, A. van der Wal, M. Z. Bazant, and P. M. Biesheuvel, "Time-dependent ion selectivity in capacitive charging of porous electrodes," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 384, pp. 38–44, Oct. 2012.
-

- [53] R. A. Rica, R. Ziano, D. Salerno, F. Mantegazza, M. Z. Bazant, and D. Brogioli, "Electrodiffusion of ions in porous electrodes for capacitive extraction of renewable energy from salinity differences," *Electrochimica Acta*, vol. 92, pp. 304–314, Mar. 2013.
- [54] P. M. Biesheuvel, R. Zhao, S. Porada, and A. van der Wal, "Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 360, pp. 239–248, Aug. 2011.
- [55] K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R. R. Netz, and L. Bocquet, "Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes : superlubricity versus curvature dependent friction," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 4067–4073, Oct. 2010.
- [56] W. Choi, Z. W. Ulissi, S. F. Shimizu, D. O. Bellisario, M. D. Ellison, and M. S. Strano, "Diameter-dependent ion transport through the interior of isolated single-walled carbon nanotubes," *Nature Communications*, vol. 4, Sept. 2013.
- [57] K. Sharma, Y. H. Kim, S. Yiacoumi, J. Gabitto, H. Z. Bilheux, L. J. Santodonato, R. T. Mayes, S. Dai, and C. Tsouris, "Analysis and simulation of a blue energy cycle," *Renewable Energy*, vol. 91, pp. 249–260, June 2016.
- [58] C. Prehal, C. Koczwar, N. Jäckel, A. Schreiber, M. Burian, H. Amenitsch, M. A. Hartmann, V. Presser, and O. Paris, "Quantification of ion confinement and desolvation in nanoporous carbon supercapacitors with modelling and *in situ* X-ray scattering," *Nature Energy*, vol. 2, p. 16215, Mar. 2017.
- [59] 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," *Nature Materials*, vol. 11, pp. 306–310, Apr. 2012.
- [60] C. Péan, 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*, vol. 8, pp. 1576–1583, Feb. 2014.
- [61] C. Pean, B. Daffos, B. Rotenberg, P. Levitz, M. Haefele, P.-L. Taberna, P. Simon, and M. Salanne, "Confinement, Desolvation, And Electrosorption Effects on the Diffusion of Ions in Nanoporous Carbon Electrodes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, pp. 12627–12632, Oct. 2015.
-

- [62] C. Pean, B. Rotenberg, P. Simon, and M. Salanne, “Multi-scale modelling of supercapacitors : From molecular simulations to a transmission line model,” *Journal of Power Sources*, vol. 326, pp. 680–685, Sept. 2016.
- [63] C. Merlet, C. Péan, B. Rotenberg, P. A. Madden, B. Daffos, P.-L. Taberna, P. Simon, and M. Salanne, “Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors,” *Nature Communications*, vol. 4, p. 2701, Oct. 2013.
- [64] C. Merlet, M. Salanne, B. Rotenberg, and P. A. Madden, “Influence of solvation on the structural and capacitive properties of electrical double layer capacitors,” *Electrochimica Acta*, vol. 101, pp. 262–271, July 2013.
- [65] D. T. Limmer and A. P. Willard, “Nanoscale heterogeneity at the aqueous electrolyte–electrode interface,” *Chemical Physics Letters*, vol. 620, pp. 144–150, Jan. 2015.
- [66] B. Uralcan, I. A. Aksay, P. G. Debenedetti, and D. T. Limmer, “Concentration Fluctuations and Capacitive Response in Dense Ionic Solutions,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, pp. 2333–2338, July 2016.
- [67] D. Cohen-Tanugi and J. C. Grossman, “Water permeability of nanoporous graphene at realistic pressures for reverse osmosis desalination,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141, p. 074704, Aug. 2014.
- [68] D. Cohen-Tanugi and J. C. Grossman, “Nanoporous graphene as a reverse osmosis membrane : Recent insights from theory and simulation,” *Desalination*, vol. 366, pp. 59–70, June 2015.
- [69] D. Cohen-Tanugi, L.-C. Lin, and J. C. Grossman, “Multilayer Nanoporous Graphene Membranes for Water Desalination,” *Nano Letters*, vol. 16, pp. 1027–1033, Feb. 2016.
- [70] C. B. Picallo, S. Gravelle, L. Joly, E. Charlaix, and L. Bocquet, “Nanofluidic Osmotic Diodes : Theory and Molecular Dynamics Simulations,” *Physical Review Letters*, vol. 111, p. 244501, Dec. 2013.
- [71] I. Kalcher, J. C. F. Schulz, and J. Dzubiella, “Electrolytes in a nanometer slab-confinement : Ion-specific structure and solvation forces,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 133, p. 164511, Oct. 2010.
-

- [72] P.-A. Cazade, R. Hartkamp, and B. Coasne, "Structure and Dynamics of an Electrolyte Confined in Charged Nanopores," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 5061–5072, Mar. 2014.
- [73] R. K. Kalluri, T. A. Ho, J. Biener, M. M. Biener, and A. Striolo, "Partition and Structure of Aqueous NaCl and CaCl₂ Electrolytes in Carbon-Slit Electrodes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 13609–13619, July 2013.
- [74] T. A. Ho and A. Striolo, "Promising Performance Indicators for Water Desalination and Aqueous Capacitors Obtained by Engineering the Electric Double Layer in Nano-Structured Carbon Electrodes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 3331–3337, Feb. 2015.
- [75] A. Striolo, A. Michaelides, and L. Joly, "The Carbon-Water Interface : Modeling Challenges and Opportunities for the Water-Energy Nexus," *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, vol. 7, pp. 533–556, June 2016.
- [76] Y. S. Al-Hamdani, D. Alfè, and A. Michaelides, "How strongly do hydrogen and water molecules stick to carbon nanomaterials?," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 146, p. 094701, Mar. 2017.
- [77] M. Ma, G. Tocci, A. Michaelides, and G. Aeppli, "Fast diffusion of water nanodroplets on graphene," *Nature Materials*, vol. 15, pp. 66–71, Jan. 2016.
- [78] J. Carrasco, A. Hodgson, and A. Michaelides, "A molecular perspective of water at metal interfaces," *Nature Materials*, vol. 11, pp. 667–674, Aug. 2012.
- [79] C. Merlet, C. Péan, B. Rotenberg, P. A. Madden, P. Simon, and M. Salanne, "Simulating Supercapacitors : Can We Model Electrodes As Constant Charge Surfaces?," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, pp. 264–268, Jan. 2013.
- [80] A. P. Willard, S. K. Reed, P. A. Madden, and D. Chandler, "Water at an electrochemical interface—a simulation study," *Faraday Discussions*, vol. 141, no. 0, pp. 423–441, 2009.
- [81] D. T. Limmer, A. P. Willard, P. Madden, and D. Chandler, "Hydration of metal surfaces can be dynamically heterogeneous and hydrophobic," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 110, pp. 4200–4205, Mar. 2013.
-

- [82] D. T. Limmer, A. P. Willard, P. A. Madden, and D. Chandler, "Water Exchange at a Hydrated Platinum Electrode is Rare and Collective," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 24016–24024, Oct. 2015.
- [83] J. A. Kattirtzi, D. T. Limmer, and A. P. Willard, "Microscopic dynamics of charge separation at the aqueous electrochemical interface," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 114, pp. 13374–13379, Dec. 2017.
- [84] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, 1987.
- [85] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*. Academic Press, 2002.
- [86] L. Verlet, "Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules," *Physical Review*, vol. 159, pp. 98–103, July 1967.
- [87] A. Botan, *Modélisation moléculaire d'argile en contact avec un réservoir de CO₂*. thesis, Paris 6, Jan. 2011.
- [88] "<http://isaacs.sourceforge.net/phys/pbc.html>,"
- [89] S. K. Reed, O. J. Lanning, and P. A. Madden, "Electrochemical interface between an ionic liquid and a model metallic electrode," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, p. 084704, Feb. 2007.
- [90] T. R. Gingrich and M. Wilson, "On the Ewald summation of Gaussian charges for the simulation of metallic surfaces," *Chemical Physics Letters*, vol. 500, pp. 178–183, Nov. 2010.
- [91] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H. J. Berendsen, "Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints : molecular dynamics of n-alkanes," *Journal of Computational Physics*, vol. 23, pp. 327–341, Mar. 1977.
- [92] H. C. Andersen, "Rattle : A "velocity" version of the shake algorithm for molecular dynamics calculations," *Journal of Computational Physics*, vol. 52, pp. 24–34, Oct. 1983.
- [93] S. Nosé, "A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble," *Molecular Physics*, vol. 52, pp. 255–268, Aug. 2006.
-

- [94] S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, pp. 511–519, July 1984.
- [95] W. G. Hoover, “Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions,” *Physical Review A*, vol. 31, pp. 1695–1697, Mar. 1985.
- [96] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, “The missing term in effective pair potentials,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, pp. 6269–6271, Nov. 1987.
- [97] S. Koneshan, J. C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell, and S. H. Lee, “Solvent Structure, Dynamics, and Ion Mobility in Aqueous Solutions at 25 °C,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, pp. 4193–4204, May 1998.
- [98] 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,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 1345–1352, Feb. 2003.
- [99] J. A. Thomas and A. J. H. McGaughey, “Water Flow in Carbon Nanotubes : Transition to Subcontinuum Transport,” *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 184502, May 2009.
- [100] G. Feng, R. Qiao, J. Huang, B. G. Sumpter, and V. Meunier, “Atomistic Insight on the Charging Energetics in Subnanometer Pore Supercapacitors,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 18012–18016, Oct. 2010.
- [101] W. Xiong, J. Z. Liu, M. Ma, Z. Xu, J. Sheridan, and Q. Zheng, “Strain engineering water transport in graphene nanochannels,” *Physical Review E*, vol. 84, Nov. 2011.
- [102] M. C. F. Wander and K. L. Shuford, “Electrolyte Effects in a Model System for Mesoporous Carbon Electrodes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 4904–4908, Mar. 2011.
- [103] G. Jiang, C. Cheng, D. Li, and J. Z. Liu, “Molecular dynamics simulations of the electric double layer capacitance of graphene electrodes in mono-valent aqueous electrolytes,” *Nano Research*, vol. 9, pp. 174–186, Jan. 2016.
- [104] J. Palmer, A. Llobet, S.-H. Yeon, J. Fischer, Y. Shi, Y. Gogotsi, and K. Gubbins, “Modeling the structural evolution of carbide-derived carbons using quenched molecular dynamics,” *Carbon*, vol. 48, pp. 1116–1123, Apr. 2010.
-

- [105] M. M. Hantel, V. Presser, R. Kötz, and Y. Gogotsi, "In situ electrochemical dilatometry of carbide-derived carbons," *Electrochemistry Communications*, vol. 13, pp. 1221–1224, Nov. 2011.
- [106] C. Pinilla, M. G. Del Pópolo, J. Kohanoff, and R. M. Lynden-Bell, "Polarization Relaxation in an Ionic Liquid Confined between Electrified Walls," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, pp. 4877–4884, May 2007.
- [107] O. J. Lanning and P. A. Madden, "Screening at a Charged Surface by a Molten Salt," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 11069–11072, July 2004.
- [108] G. Feng, J. S. Zhang, and R. Qiao, "Microstructure and Capacitance of the Electrical Double Layers at the Interface of Ionic Liquids and Planar Electrodes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 4549–4559, Mar. 2009.
- [109] L. Yang, B. H. Fishbine, A. Migliori, and L. R. Pratt, "Molecular Simulation of Electric Double-Layer Capacitors Based on Carbon Nanotube Forests," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 12373–12376, Sept. 2009.
- [110] M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, "Ionic Liquid Near a Charged Wall : Structure and Capacitance of Electrical Double Layer," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, pp. 11868–11872, Sept. 2008.
- [111] S. A. Kislenko, I. S. Samoylov, and R. H. Amirov, "Molecular dynamics simulation of the electrochemical interface between a graphite surface and the ionic liquid [BMIM][PF₆]," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 27, pp. 5584–5590, 2009.
- [112] G. Lamoureux and B. Roux, "Modeling induced polarization with classical Drude oscillators : Theory and molecular dynamics simulation algorithm," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 119, pp. 3025–3039, July 2003.
- [113] J. I. Siepmann and M. Sprik, "Influence of surface topology and electrostatic potential on water/electrode systems," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 102, pp. 511–524, Jan. 1995.
- [114] Kolafa Jiri, "Time-reversible always stable predictor-corrector method for molecular dynamics of polarizable molecules," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 25, no. 3, pp. 335–342, 2003.
-

- [115] T. D. Kühne, M. Krack, F. R. Mohamed, and M. Parrinello, “Efficient and Accurate Car-Parrinello-like Approach to Born-Oppenheimer Molecular Dynamics,” *Physical Review Letters*, vol. 98, Feb. 2007.
- [116] D. T. Limmer, C. Merlet, M. Salanne, D. Chandler, P. A. Madden, R. van Roij, and B. Rotenberg, “Charge Fluctuations in Nanoscale Capacitors,” *Physical Review Letters*, vol. 111, p. 106102, Sept. 2013.
- [117] C. Pean, B. Daffos, C. Merlet, B. Rotenberg, P.-L. Taberna, P. Simon, and M. Salanne, “Single Electrode Capacitances of Porous Carbons in Neat Ionic Liquid Electrolyte at 100°C : A Combined Experimental and Modeling Approach,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, pp. A5091–A5095, Jan. 2015.
- [118] A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre, and J.-M. Tarascon, “Self-Discharge of LiMn₂O₄/C Li-Ion Cells in Their Discharged State Understanding by Means of Three-Electrode Measurements,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, pp. 194–209, Jan. 1998.
- [119] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, “Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer,” *Science*, vol. 313, pp. 1760–1763, Sept. 2006.
- [120] B. Dyatkin, O. Gogotsi, B. Malinovskiy, Y. Zozulya, P. Simon, and Y. Gogotsi, “High capacitance of coarse-grained carbide derived carbon electrodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 306, pp. 32–41, Feb. 2016.
- [121] 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,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, pp. 4015–4021, Oct. 2016.
- [122] B. E. Conway, J. O. Bockris, and I. A. Ammar, “The dielectric constant of the solution in the diffuse and Helmholtz double layers at a charged interface in aqueous solution,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 47, pp. 756–766, Jan. 1951.
- [123] J. Dzubiella and J.-P. Hansen, “Electric-field-controlled water and ion permeation of a hydrophobic nanopore,” *J. Chem. Phys.*, vol. 122, p. 234706, June 2005.
-

- [124] D. J. Bonthuis, S. Gekle, and R. R. Netz, “Dielectric Profile of Interfacial Water and its Effect on Double-Layer Capacitance,” *Physical Review Letters*, vol. 107, p. 166102, Oct. 2011.
- [125] A. Schlaich, E. W. Knapp, and R. R. Netz, “Water Dielectric Effects in Planar Confinement,” *Physical Review Letters*, vol. 117, p. 048001, July 2016.
- [126] R. Renou, A. Szymczyk, G. Maurin, P. Malfreyt, and A. Ghoufi, “Superpermittivity of nanoconfined water,” *J. Chem. Phys.*, vol. 142, p. 184706, May 2015.
- [127] M. S. Kilic, M. Z. Bazant, and A. Ajdari, “Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. I. Double-layer charging,” *Phys. Rev. E*, vol. 75, p. 021502, Feb. 2007.
- [128] M. Z. Bazant, M. S. Kilic, B. D. Storey, and A. Ajdari, “Towards an understanding of induced-charge electrokinetics at large applied voltages in concentrated solutions,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 152, pp. 48–88, Nov. 2009.
- [129] A. A. Kornyshev, “Double-layer in ionic liquids : Paradigm change?,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, pp. 5545–5557, May 2007.
- [130] P. M. Biesheuvel, S. Porada, M. Levi, and M. Z. Bazant, “Attractive forces in microporous carbon electrodes for capacitive deionization,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 18, pp. 1365–1376, May 2014.
- [131] S. Porada, L. Weinstein, R. Dash, A. van der Wal, M. Bryjak, Y. Gogotsi, and P. Biesheuvel, “Water Desalination Using Capacitive Deionization with Microporous Carbon Electrodes,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, pp. 1194–1199, Mar. 2012.
- [132] R. Kant and M. B. Singh, “Generalization of the Gouy-Chapman-Stern model of an electric double layer for a morphologically complex electrode : Deterministic and stochastic morphologies,” *Phys. Rev. E*, vol. 88, p. 052303, Nov. 2013.
- [133] D. Brogioli, R. Ziano, R. A. Rica, D. Salerno, O. Kozynchenko, H. V. M. Hamelers, and F. Mantegazza, “Exploiting the spontaneous potential of the electrodes used in the capacitive mixing technique for the extraction of energy from salinity difference,” *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 12, pp. 9870–9880, 2012.
-

- [134] D. Vanzo, D. Bratko, and A. Luzar, “Nanoconfined water under electric field at constant chemical potential undergoes electrostriction,” *J. Chem. Phys.*, vol. 140, p. 074710, Feb. 2014.
- [135] T. A. Ho and A. Striolo, “Capacitance enhancement via electrode patterning,” *J. Chem. Phys.*, vol. 139, p. 204708, Nov. 2013.
- [136] I. Kalcher and J. Dzubiella, “Structure-thermodynamics relation of electrolyte solutions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 130, p. 134507, Apr. 2009.
- [137] S. Porada, L. Borchardt, M. Oschatz, M. Bryjak, J. S. Atchison, K. J. Keesman, S. Kaskel, P. M. Biesheuvel, and V. Presser, “Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization,” *Energy & Environmental Science*, vol. 6, pp. 3700–3712, Nov. 2013.
- [138] J. A. van Meel, L. Filion, C. Valeriani, and D. Frenkel, “A parameter-free, solid-angle based, nearest-neighbor algorithm,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 136, p. 234107, June 2012.
- [139] D. R. Cooper, B. D’Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, and V. Yu, “Experimental Review of Graphene,” 2012.
- [140] T. Sayer, C. Zhang, and M. Sprik, “Charge compensation at the interface between the polar NaCl(111) surface and a NaCl aqueous solution,” *J. Chem. Phys.*, vol. 147, p. 104702, Sept. 2017.
- [141] R. Gomer and G. Tryson, “An experimental determination of absolute half-cell emf’s and single ion free energies of solvation,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 66, pp. 4413–4424, May 1977.
- [142] L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, and D. Aurbach, “Ion Sieving Effects in the Electrical Double Layer of Porous Carbon Electrodes : Estimating Effective Ion Size in Electrolytic Solutions,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 6880–6887, July 2001.
- [143] T. F. Willems, C. H. Rycroft, M. Kazi, J. C. Meza, and M. Haranczyk, “Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 149, pp. 134–141, Feb. 2012.
-

- [144] R. L. Martin, B. Smit, and M. Haranczyk, "Addressing Challenges of Identifying Geometrically Diverse Sets of Crystalline Porous Materials," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 52, pp. 308–318, Feb. 2012.
- [145] M. W. Thompson, B. Dyatkin, H.-W. Wang, C. H. Turner, X. Sang, R. R. Unocic, C. R. Iacovella, Y. Gogotsi, A. C. T. Van Duin, and P. T. Cummings, "An Atomistic Carbide-Derived Carbon Model Generated Using ReaxFF-Based Quenched Molecular Dynamics," *C*, vol. 3, p. 32, Dec. 2017.
- [146] T. Méndez-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 Storage Materials*, vol. 17, pp. 88–92, Feb. 2019.
- [147] 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," *Nature Materials*, vol. 8, pp. 872–875, Nov. 2009.
- [148] H. Ohtaki and T. Radnai, "Structure and dynamics of hydrated ions," *Chemical Reviews*, vol. 93, pp. 1157–1204, May 1993.
- [149] L. X. Dang, G. K. Schenter, V.-A. Glezakou, and J. L. Fulton, "Molecular Simulation Analysis and X-ray Absorption Measurement of Ca^{2+} , K^{+} and Cl^{-} Ions in Solution," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 23644–23654, Nov. 2006.
- [150] P. R. Smirnov and V. N. Trostin, "Structures of the nearest surroundings of the K^{+} , Rb^{+} , and Cs^{+} ions in aqueous solutions of their salts," *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 77, pp. 2101–2107, Dec. 2007.
- [151] Y. Marcus, "Effect of Ions on the Structure of Water : Structure Making and Breaking," *Chemical Reviews*, vol. 109, pp. 1346–1370, Mar. 2009.
- [152] K. Fic, G. Lota, M. Meller, and E. Frackowiak, "Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 5842–5850, 2012.
- [153] Q. Qu, B. Wang, L. Yang, Y. Shi, S. Tian, and Y. Wu, "Study on electrochemical performance of activated carbon in aqueous Li_2SO_4 , Na_2SO_4 and K_2SO_4 electrolytes," *Electrochemistry Communications*, vol. 10, pp. 1652–1655, Oct. 2008.
-

- [154] M. Levesque, V. Marry, B. Rotenberg, G. Jeanmairet, R. Vuilleumier, and D. Borgis, “Solvation of complex surfaces via molecular density functional theory,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, p. 224107, Dec. 2012.
- [155] G. Jeanmairet, M. Levesque, R. Vuilleumier, and D. Borgis, “Molecular Density Functional Theory of Water,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, pp. 619–624, Feb. 2013.
- [156] G. Jeanmairet, V. Marry, M. Levesque, B. Rotenberg, and D. Borgis, “Hydration of clays at the molecular scale : the promising perspective of classical density functional theory,” *Molecular Physics*, vol. 112, pp. 1320–1329, May 2014.
- [157] C. Lian, X. Kong, H. Liu, and J. Wu, “On the hydrophilicity of electrodes for capacitive energy extraction,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 28, p. 464008, Sept. 2016.
- [158] D. Horinek, S. I. Mamatkulov, and R. R. Netz, “Rational design of ion force fields based on thermodynamic solvation properties,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, p. 124507, Mar. 2009.
- [159] N. Boon and R. v. Roij, “‘Blue energy’ from ion adsorption and electrode charging in sea and river water,” *Molecular Physics*, vol. 109, pp. 1229–1241, Mar. 2011.
-

Simulation moléculaire d'électrolytes aqueux dans les carbones nanoporeux : Energie Bleue et désalinisation de l'eau

Lors du mélange de l'eau douce des rivières avec l'eau salée de la mer, une quantité considérable d'énergie est dissipée. Plusieurs procédés sont actuellement à l'étude pour parvenir à exploiter cette énergie bleue (Blue Energy). Inversement, la désalinisation de l'eau de mer pour la production d'eau potable nécessite de très grandes quantités d'énergie. Depuis la proposition en 2009 d'une nouvelle approche pour parvenir à ces objectifs, grâce à des cycles thermodynamiques reposant sur la charge/décharge d'électrodes à forte/faible concentration en sel, expérimentateurs et ingénieurs ont essayé d'améliorer le procédé. Dans ce contexte, l'utilisation d'électrodes nanoporeuses de carbone semble une piste très prometteuse. Un défi de taille reste à relever pour déterminer les quantités pertinentes (capacité électrique et quantité de sel adsorbé en fonction de la composition de l'électrolyte et de sa concentration). En effet, les modèles traditionnels (Poisson-Boltzmann, etc) ne peuvent pas être utilisés dans ce cas où les interactions au niveau moléculaire jouent un rôle essentiel. Nous surmontons cette difficulté grâce aux simulations de dynamique moléculaire, qui permettent également de comprendre les mécanismes microscopiques à l'origine des propriétés observées. Nous étudions également l'influence de la structure microporeuse de l'électrode de carbone ainsi que l'effet de la nature du sel chimique.

Mots clefs : Energie bleue, supercondensateurs, électrolytes aqueux, simulation de dynamique moléculaire, carbone nanoporeux.

Etablissement : Sorbonne Université
Faculté des Sciences et Ingénierie
Laboratoire PHENIX (UMR 8234)
4 place Jussieu
75252 Paris Cedex 05, FRANCE

Molecular simulation of aqueous electrolytes in nanoporous carbons : Blue energy and water desalination

When fresh river water mixes with salty sea water, a large amount of energy is lost. Conversely, the desalination of seawater for the production of drinking water requires very large amounts of energy. A new approach has been proposed in 2009 to harvest this "blue energy", thanks to the charge/discharge of electrodes in electrolytes with high/low salt concentration. The use of nanoporous carbon electrodes seems promising, but the traditional models (such as Poisson-Boltzmann) used to determine the relevant quantities do not apply in this case where molecular interactions play an essential role. We overcome this difficulty by performing molecular dynamics simulations of nanoporous carbon electrodes in the presence of an aqueous electrolyte. We evaluate the electrical capacity and the amount of ions adsorbed inside the electrodes as a function of the electrolyte composition and its concentration. In addition, these simulations allow us to understand the microscopic mechanisms leading to the storage of the charge, the effect of the structure of the carbon electrode, the salt concentration in the electrolyte and the chemical nature of the salt.

Keywords : Blue energy, supercapacitors, aqueous electrolytes, molecular dynamics simulation, nanoporous carbon.

Institution : Sorbonne Université
Faculté des Sciences et Ingénierie
Laboratoire PHENIX (UMR 8234)
4 place Jussieu
75252 Paris Cedex 05, FRANCE

