

Comment la métallicité d'une électrode modifie les propriétés des fluides à son interface ?

Résumé De nombreux processus électrochimiques se produisent à l'interface entre une électrode métallique et un électrolyte. Modéliser ces interfaces permet une vision moléculaire des mécanismes impliqués mais reste un défi où la physique statistique rencontre la chimie quantique. Ce travail introduit un ensemble de développements méthodologiques et d'études systématiques de condensateurs pour analyser comment le caractère métallique de l'électrode influence la structure, la dynamique, la capacité ou la tension de surface de ces condensateurs, dans le but de consolider la simulation d'interfaces électrochimiques, pour construire des modèles fiables et prédictifs qui pourront à l'avenir permettre de modéliser des batteries avec des réactions redox.

Mots-clés **Stockage de l'énergie, condensateurs, interfaces, métallicité, modélisation moléculaire, simulations à potentiel constant.**

Abstract **How does the metallicity of an electrode influence the properties of fluids at its interface?**

Many electrochemical processes occur at the interface between a metallic electrode and an electrolyte. Modeling these interfaces allows a molecular view of the mechanisms involved but remains a challenge where statistical physics meets quantum chemistry. This work introduces a set of methodological developments and systematic studies of capacitors to analyze how the metallicity of the electrode influences the structure, dynamics, capacitance or surface tension of these capacitors, with the aim of consolidating the simulation of electrochemical interfaces, to build reliable and predictive models that can in the future allow the modeling of batteries with redox reactions.

Keywords **Energy storage, capacitors, interfaces, metallicity, molecular modeling, constant potential simulations.**

Des interfaces électrochimiques à la simulation moléculaire

Les fluides confinés dans des matériaux poreux comme les nanotubes de carbone, les argiles ou encore les zéolithes, ou qui sont au contact avec des surfaces actives, comme des catalyseurs ou des électrodes métalliques, constituent un domaine de recherche très actif. Ils jouent un rôle important à la fois dans les systèmes naturels (roches et sous-sols, bâtiments et infrastructures, systèmes biologiques...), mais aussi dans de nombreuses applications industrielles, notamment la filtration sélective (par exemple pour la dépollution ou dans l'industrie pétrochimique), la catalyse hétérogène, la lubrification, ou encore dans le domaine de l'énergie.

Parmi ces interfaces, les interfaces électrochimiques sont particulièrement étudiées dans le domaine de la production et du stockage de l'énergie, puisque c'est à la surface de l'électrode que les réactions d'oxydoréduction se produisent dans le cas des batteries, et c'est à cette même interface que les ions et les charges sont accumulés dans le cas des condensateurs dits « à double couche ». Ces condensateurs sont prometteurs pour la mobilité électrique ou la production d'« énergie bleue », exploitant la différence de salinité entre les eaux de mer et de rivière [1], car ils ont une grande capacité de stockage et une grande vitesse de charge/décharge, liée à la formation d'une structure en couche de la densité ionique, appelée double couche électrochimique. Celle-ci s'étend sur quelques distances moléculaires, c'est-à-dire quelques nanomètres à partir de la surface, et est essentielle dans la compréhension des performances de ces dispositifs.

Compte tenu des échelles mises en jeu, la simulation est un outil parfaitement adapté à l'étude de ces processus interfaciaux. En effet, la dynamique moléculaire permet l'étude détaillée de ces interfaces à l'échelle moléculaire pour

expliquer l'origine de certains phénomènes microscopiques, en vue d'améliorer les performances en termes de stockage et de production d'énergie. Par exemple, la capacité de stockage augmentée des supercondensateurs à électrodes de carbone nanoporeuses a été liée à la formation de structures très confinées d'ions dans la matrice poreuse, ce qui s'accompagne d'une désolvation partielle de l'ion et d'une plus grande charge accumulée sur l'électrode [2]. Il est ainsi possible d'analyser la structure moléculaire de ces interfaces, les phénomènes d'adsorption à la surface ou le transport d'ions depuis la solution vers les électrodes. Au-delà d'une compréhension atomistique, la simulation moléculaire permet de prédire des quantités macroscopiques à travers des moyennes d'ensemble : ce lien entre échantillonnage microscopique et observables macroscopiques est rendu possible grâce à la physique statistique. En particulier, la capacité intégrale $C_{int} = Q_{tot}/\Delta\psi$, avec Q_{tot} la charge accumulée sur l'électrode et $\Delta\psi$ la différence de potentiel appliqué, ou la capacité différentielle $C_{diff} = \partial Q_{tot}/\partial\Delta\psi$ peuvent être calculées à partir d'une trajectoire de dynamique moléculaire. Dès lors, la simulation constitue un appui important pour le développement de nouveaux dispositifs de stockage de l'énergie, à condition d'avoir des modèles précis capables de prédire de façon quantitative ces propriétés.

Simuler des interfaces métalliques

L'étude de la physico-chimie des interfaces entre un électrolyte et une surface métallique par simulation numérique est cependant un défi théorique, à la frontière entre physique statistique et mécanique quantique. En effet, ces interfaces électrochimiques ont ceci de particulier que, pour modéliser de façon réaliste ces systèmes, il est à la fois nécessaire de décrire les degrés de liberté électroniques de l'électrode

métallique et de simuler la dynamique de milliers d'atomes sur des temps longs (de l'ordre de la nanoseconde) dans des « boîtes » virtuelles répliquées périodiquement dans les trois directions de l'espace pour mimer un système macroscopique. En dynamique moléculaire classique, les interactions coulombiennes sont d'ordinaire modélisées par des charges ponctuelles et constantes sur chaque atome. Pour modéliser des surfaces métalliques, une approche largement employée consiste à attribuer aux atomes des électrodes des charges gaussiennes et fluctuantes dont l'amplitude varie à chaque pas de temps de manière à maintenir une différence de potentiel électrique $\Delta\psi$ constante entre les deux électrodes [3-4]. En pratique, les charges des atomes des électrodes s'adaptent au cours du temps aux différentes configurations de l'électrolyte et à la différence de potentiel appliqué, ce qui permet de modéliser la polarisation électronique de l'électrode métallique en temps réel. Cette méthode diffère cependant de la dynamique moléculaire *ab initio* qui calcule la densité électronique explicitement mais qui ne permet pas l'étude de systèmes étendus à cause de son coût en termes de puissance de calcul.

Ces simulations à potentiel constant produisent des trajectoires constituées de configurations différentes mais ayant toutes en commun le même nombre de particules N , le même volume V , la même température T ainsi que la même différence de potentiel $\Delta\psi$. En physique statistique, pour obtenir des observables macroscopiques, il suffit de moyenniser la quantité microscopique correspondante (par exemple l'énergie, la charge, une distance...) sur cet ensemble de configurations à $NVT\Delta\psi$ constants. Ainsi, en moyennant la charge totale instantanée Q_{tot} sur l'ensemble de la trajectoire et en divisant par $\Delta\psi$, on obtient la capacité intégrale, que l'on peut par ailleurs mesurer expérimentalement. Cependant, les simulations à potentiel constant s'appuient sur l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire que les électrons relaxent rapidement dans le champ des noyaux et leur mouvement peut être entièrement asservi à celui des noyaux. En pratique, cela signifie que, au lieu d'explorer différentes valeurs de charge des atomes de surface, leur charge est imposée (entre autres) par la configuration de l'électrolyte et la différence de potentiel appliqué. L'espace des configurations possibles et visitées est ainsi limité, ce qui affecte la distribution statistique et ainsi potentiellement les observables calculées [5-6]. En particulier, on peut montrer que pour les propriétés qui ne dépendent pas des charges gaussiennes ou qui sont une combinaison linéaire de celles-ci (par exemple la charge totale Q_{tot}), leur moyenne n'est pas affectée. En revanche, les fluctuations de la charge, mesurées par la variance $\langle\delta Q_{tot}^2\rangle = \langle(Q_{tot} - \langle Q_{tot}\rangle)^2\rangle$, sont sous-estimées par les simulations puisque les fluctuations thermiques des charges sont supprimées par la méthode d'échantillonnage de Born-Oppenheimer. Ceci a une conséquence directe sur le calcul de la capacité différentielle, qui est reliée aux fluctuations de charge par $C_{diff} = \beta\langle\delta Q_{tot}^2\rangle$. Cette expression doit ainsi être corrigée pour obtenir des prédictions fiables [6].

Quel impact de la métallicité de l'électrode ?

Les simulations à potentiel constant permettent d'étudier différents condensateurs à l'échelle moléculaire ; pourtant, les prédictions de leurs performances ne reproduisent pas toujours quantitativement les données expérimentales [7]. Ceci peut être lié à plusieurs limitations de la modélisation

moléculaire, par exemple l'absence d'impuretés dans les électrolytes simulés et de défauts dans les surfaces solides ou la difficulté de modéliser des réactions chimiques parasites. Ici, nous explorons l'impact de la description électronique de la surface métallique sur les propriétés du condensateur. En effet, une limitation des simulations à potentiel constant provient du fait que deux surfaces métalliques se différencient uniquement par leur géométrie et non par une distribution électronique différente pour différents atomes de surface.

En considérant une charge ponctuelle s'approchant d'un métal parfait ou d'un matériau isolant, la différence d'interactions est pourtant évidente : en utilisant la méthode des charges images, il est possible de montrer que la surface métallique est attractive alors que la surface isolante est répulsive. En présence d'un solvant, les interactions électrostatiques sont écrantées, si bien que l'influence de la polarisation électronique de la surface est plus faible : dans le cas d'une charge dans l'eau, les profils d'énergie libre sont très similaires et ne dévient quantitativement entre surface isolante et métallique qu'en dessous de 6 Å de la surface, à cause de la stabilisation de la charge par sa charge image dans le cas métallique [8]. L'influence de la distribution électronique (métallique ou isolante) a aussi été étudiée dans la littérature, en utilisant simulations à potentiel ou charge constants, et des différences plus ou moins dramatiques dans la structure de l'électrolyte, la dynamique de charge et décharge d'un condensateur ou la capacité ont été rapportées [9-11].

Entre les deux cas extrêmes – métal idéal ou solide isolant –, il existe toute une gamme de matériaux plus ou moins métalliques (voir *encadré 1*). Pour aller plus loin dans la description de la surface métallique et ajuster la métallicité de façon continue, il est possible de modifier la modélisation de l'électrode dans les simulations de dynamique moléculaire à potentiel constant en réintroduisant une partie de chimie quantique grâce au modèle de Thomas-Fermi [12, 14]. En effet, la condition de potentiel constant entre les électrodes revient à imposer que la dérivée de l'énergie par rapport à une variation des charges des atomes des électrodes $\partial U/\partial q_i$ soit constante, égale à un potentiel électrique donné [6-7]. Pour inclure le modèle de Thomas-Fermi, il suffit d'ajouter à l'énergie électrostatique classique U la contribution de l'énergie cinétique des électrons, en prenant l'expression d'un gaz d'électrons libres, qui dépend de la longueur de Thomas-Fermi. Cette amélioration permet d'adapter la modélisation du solide pour décrire de façon continue les matériaux, de l'isolant au métal parfait, en introduisant la longueur d'écrantage de la charge dans le matériau l_{TF} , allant de $l_{TF} = 0$ pour un métal parfait à $l_{TF} \rightarrow +\infty$ pour un matériau isolant. En utilisant cette méthode, il est possible d'effectuer des études systématiques de condensateurs avec différentes longueurs de Thomas-Fermi et ainsi d'analyser la seule influence de la métallicité du matériau sur les propriétés des condensateurs [14], indépendamment d'autres différences chimiques ou cristallographiques, ce qui est impossible à évaluer par l'expérience.

On peut montrer notamment que, bien qu'instantanément la distribution de charge en surface pour un condensateur soit très hétérogène, même avec $\Delta\psi = 0V$, en moyenne la charge décroît exponentiellement en profondeur et suit la prédiction du modèle de Thomas-Fermi [15], comme le montre la *figure 2A*. De plus, la capacité décroît rapidement avec la longueur d'écrantage l_{TF} , avec une diminution d'un facteur 2 sur la gamme de longueurs de Thomas-Fermi de matériaux conducteurs habituels [14] (voir la partie droite de la *figure 2B*).

Encadré 1

Métallicité et modèle de Thomas-Fermi

Le caractère métallique d'un matériau traduit sa capacité à réarranger sa densité électronique pour créer une charge induite et écranter le champ électrique créé par une perturbation (ou charge) extérieure. Le modèle de Thomas-Fermi est une théorie approchée basée sur la densité électronique locale qui prédit qu'une charge ponctuelle externe crée un potentiel dans le matériau qui décroît exponentiellement avec la distance à la charge, avec une longueur caractéristique d'écrantage l_{TF} appelée longueur de Thomas-Fermi [12].

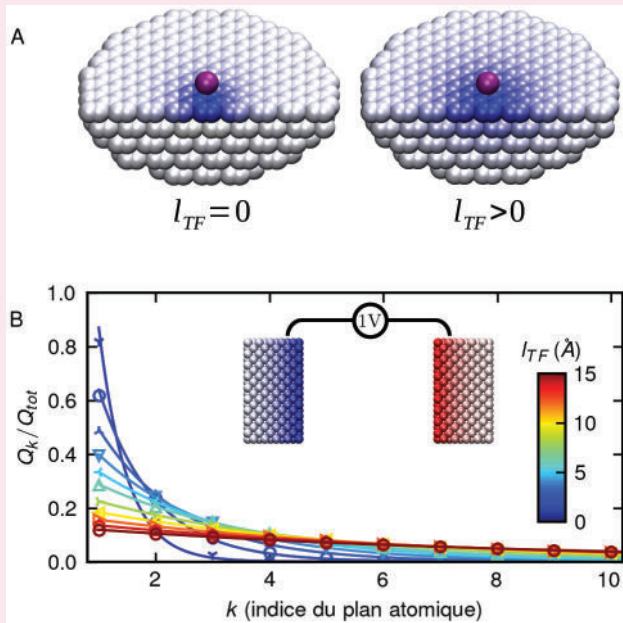


Figure 1 - (A) Pour un métal parfait, la charge est induite uniquement en surface, ce qui correspond à $l_{TF} = 0$. Les métaux non idéaux, eux, ont une longueur d'écrantage finie, qui correspond à la longueur sur laquelle la charge induite pénètre le matériau en cas de perturbation externe. Pour un ordre de grandeur, la longueur de Thomas-Fermi est de 0,5 Å pour le platine et 3,6 Å pour le graphite [13]. Dans le cas extrême $l_{TF} \rightarrow \infty$, la charge n'est pas écrantée et le matériau est isolant. Dans le cas d'un condensateur plan, la charge induite par une différence de potentiel $\Delta\psi$ décroît aussi en profondeur de façon exponentielle avec une longueur caractéristique l_{TF} (B) (d'après [14]).

Il est intéressant de noter qu'une autre façon de modifier l'écrantage d'un matériau dans une simulation à potentiel constant est de modifier la largeur de la distribution de charge gaussienne des atomes d'électrode σ : plus σ augmente, plus le caractère métallique est marqué [16]. La figure 2B (partie gauche) montre ainsi que la capacité du condensateur augmente d'un facteur 5 pour de grandes largeurs de gaussiennes. Cette forte augmentation est liée à l'adsorption d'ions sodium à la surface, entre les atomes d'or et la première couche de solvatation d'eau, avec une déshydratation partielle de l'ion et ainsi une plus grande charge induite à la surface du matériau.

Il y a ainsi une interaction complexe entre charge accumulée, mesurée par la capacité, et la structure de l'électrolyte. Les changements structuraux en fonction de la métallicité de la surface sont directement liés à l'augmentation de la charge totale induite sur les électrodes pour des matériaux plus métalliques [14]. Par exemple, lorsqu'une solution aqueuse rencontre une interface, il se forme une ou plusieurs couches de solvatation à la surface, qui correspondent à des pics dans un profil de densité. La première couche de molécules d'eau est directement en contact avec la surface

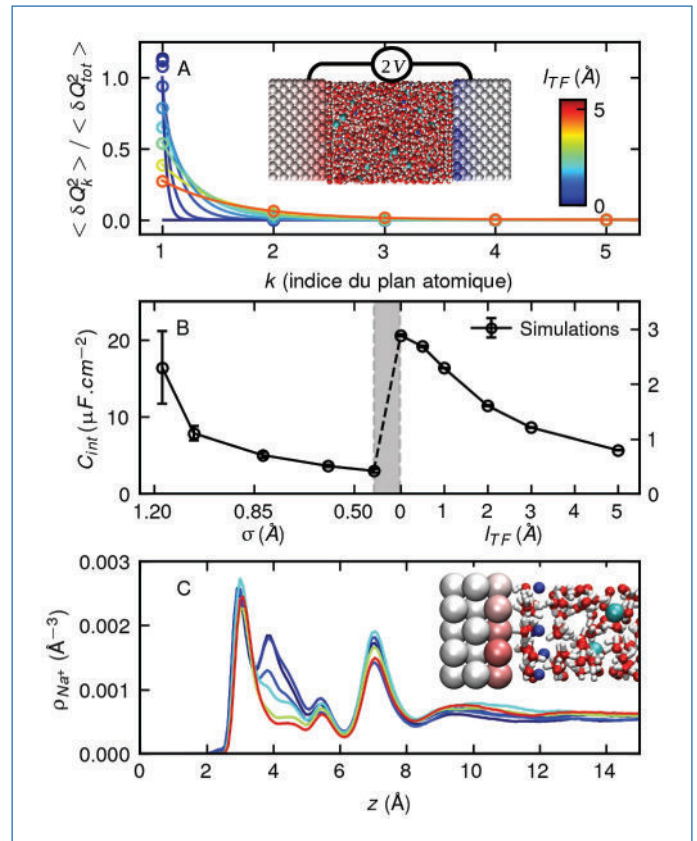


Figure 2 - Pour un condensateur formé de deux électrodes d'or avec une solution de chlorure de sodium à 1 mol/L, la variance de la charge totale par plan atomique Q_k en fonction de la distance à la surface, normalisée par la variance de la charge totale Q_{tot} , décroît exponentiellement, même à $\Delta\psi = 0$ (A) [15]. La capacité du condensateur est mesurée à $\Delta\psi = 2V$ pour différentes valeurs de largeur de la distribution gaussienne de la charge σ (B, gauche) [16] et différentes valeurs de longueur de Thomas-Fermi l_{TF} (B, droite) [14]. Le profil de densité atomique d'ions sodium est montré à l'interface avec l'électrode négative (à $z = 0$) pour différentes longueurs de Thomas-Fermi l_{TF} (C) [14]. (D'après [14-16]).

métallique et une plus grande charge accumulée entraîne une plus grande interaction électrostatique avec les hydrogènes ou l'oxygène de la molécule, selon le signe de la charge induite. Ceci résulte ainsi en une orientation plus marquée des molécules dans la couche interfaciale d'eau pour de courtes longueurs d'écrantage. De façon similaire, l'interaction plus forte des atomes de la surface avec les ions contenus dans la solution induit une augmentation de la concentration d'ions à l'interface. Par exemple, dans la figure 2C, la densité d'ions sodium à proximité de l'électrode négative augmente lorsque l_{TF} diminue. Cela se manifeste non seulement par une augmentation de la hauteur des pics de densité, mais aussi par l'apparition d'une nouvelle couche d'ions entre les deux premières couches de molécules d'eau, comme illustré par la configuration en figure 2C pour $l_{TF} = 0$, traduisant ainsi un changement important de la structure moléculaire. Ces phénomènes sont directement liés à l'accumulation de charge dans l'électrode et influencent ainsi directement les performances du condensateur.

Pour un potentiel appliqué $\Delta\psi = 0V$, la charge totale est nulle et cet effet de la métallicité sur la structure disparaît dans le cas de solutions aqueuses, quelle que soit l_{TF} . La métallicité a néanmoins un impact même dans ce cas. En effet, la capacité mesure aussi les fluctuations de la charge totale, qui sont ainsi plus amples pour des longueurs de Thomas-Fermi plus courtes. En pratique, ceci signifie qu'au cours d'une trajectoire la charge totale de l'électrode fluctue autour de 0, mais il est

Encadré 2

Transitions de phases confinées

Dans un diagramme de phase, la coexistence de deux (ou plusieurs) phases est déterminée par les conditions dans lesquelles on a une égalité du potentiel thermodynamique de chaque phase (en général l'enthalpie libre ΔG dans un système à température et pression fixés). Cependant, lorsqu'un fluide est confiné entre deux surfaces, l'enthalpie libre contient un terme additionnel d'interaction avec l'interface, proportionnel aux tensions de surface γ_{Xl} (où X est la phase étudiée). Si différentes, ces contributions interfaciales déplacent l'équilibre entre les différentes phases. Pour l'équilibre solide-liquide, la température de fusion sous confinement d'un solide $T_{fus}(\lambda)$ est ainsi inversement proportionnelle à la longueur de confinement λ . C'est l'équation de Gibbs-Thomson [17] :

$$T_{fus}(\lambda) = T_{fus}^{vol} + \frac{2(\gamma_{Ll} - \gamma_{Sl})}{\lambda \rho_S \Delta_{fus} S}$$

où T_{fus}^{vol} est la température de fusion sans confinement, ρ_S la densité de la phase solide et $\Delta_{fus} S$ l'entropie de fusion. Le décalage de la température de fusion est d'autant plus élevé que l'est la différence des énergies interfaciales de la phase liquide (γ_{Ll}) et de la phase solide (γ_{Sl}) et son signe est déterminé par le signe de cette différence. Pour une longueur de confinement infinie, on retrouve bien que l'effet du confinement disparaît.

plus courant de mesurer instantanément des valeurs de charge totale élevées dans le cas d'un métal parfait. Ces fluctuations de charge ont une influence sur l'interaction instantanée avec l'électrolyte, ce qui se traduit par une influence de l_{TF} sur la dynamique de la charge totale de l'électrode : on peut ainsi montrer que la dynamique de charge et décharge d'un condensateur est plus lente pour des métaux parfaits par rapport à des métaux non idéaux qui ont une interaction avec la surface plus faible [14].

Énergies libres interfaciales et métallicité

De récentes mesures de microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées sur des gouttes de liquides ioniques (liquides uniquement composés d'ions couramment utilisés comme électrolytes dans des condensateurs pour le stockage de l'énergie) déposées sur différents substrats et ont permis de sonder la solidification capillaire à l'échelle nanométrique de ces fluides [13] (voir encadré 2). Le confinement dû à la pointe AFM induit la solidification du liquide en deçà d'une certaine distance caractéristique λ qui varie de la dizaine à des centaines de nanomètres. Ces mesures ont notamment montré que la distance de confinement à laquelle apparaît le changement de phase λ dépend très fortement du caractère métallique du substrat. Cet effet semble indiquer que la métallicité a une forte influence sur les tensions de surface, ce qui est confirmé par des calculs analytiques sur des systèmes modèles simplifiés reposant sur la théorie de Thomas-Fermi [13, 18]. Pour tenter d'analyser ces expériences et confirmer ces conclusions par simulation moléculaire, il est possible d'obtenir une expression simple pour la différence d'énergie libre $\Delta F(l_{TF}) = F(l_{TF}) - F(l_{TF} = 0)$ d'un système métallique par rapport au métal parfait en fonction de sa métallicité, mesurée par l_{TF} [15]. Cette différence d'énergie libre est simplement liée à la tension de surface par $\Delta F(l_{TF}) = 2A\Delta\gamma(l_{TF})$, avec $2A$ la surface des deux électrodes. Cette méthode dérive d'une intégration thermodynamique entre le cas idéal $l_{TF} = 0$ et un métal avec une longueur de Thomas-Fermi l_{TF} (voir encadré 3). Il est

Encadré 3

Méthode d'intégration thermodynamique

Calculer des différences d'énergie libre ΔF par simulation est une tâche difficile car on ne peut simplement exprimer l'énergie libre comme une moyenne d'ensemble d'une quantité microscopique. La méthode d'intégration thermodynamique permet de calculer ΔF entre un état initial, décrit par une énergie potentielle U_i , et un état final, décrit par U_f . Pour cela, on construit un nouveau système hybride décrit par $U(l) = xU_f + (1-x)U_i$, où x est un paramètre allant de 0 à 1. Ce système hybride correspond donc à l'état initial pour $x = 0$ et à l'état final pour $x = 1$. En utilisant les définitions de la mécanique statistique, cette manipulation permet d'exprimer l'énergie libre comme :

$$\Delta F_{i \rightarrow f} = \int_0^1 \frac{\partial F}{\partial x} dx = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U}{\partial x} \right\rangle_x dx = \int_0^1 \langle U_f - U_i \rangle_x dx$$

Cette expression se traduit en pratique ainsi : on lance plusieurs simulations hybrides (typiquement une dizaine) pour $0 < x < 1$, c'est-à-dire où les forces sur les atomes sont une combinaison des forces calculées dans l'état initial et dans l'état final. Pour chaque simulation, on moyenne la quantité $U_f - U_i$. La différence d'énergie libre est ensuite calculée en discrétisant l'intégrale ci-dessus.

Cette méthode est notamment utilisée pour calculer des énergies libres de solvation, en « allumant » les interactions d'un ion avec l'eau, mais peut aussi être utilisée pour faire des modifications alchimiques et calculer la différence d'énergie libre pour transformer un atome en un autre.

intéressant de noter que l'expression obtenue pour $\Delta F(l_{TF})$ dépend notamment de la moyenne $\langle \sum q_i^2 \rangle_{l_{TF}}$, avec q_i les charges individuelles des atomes d'électrode, et que $\Delta F(l_{TF})$ est ainsi toujours positif.

Dans un premier temps, les calculs d'énergie libre se sont concentrés par simplicité sur les tensions de surface métallique et métal-vapeur, c'est-à-dire sur la transition liquide-vapeur (et non solide-liquide). Pour des condensateurs constitués d'électrodes de graphite avec une solution de chlorure de sodium à 1 mol/L, similaire à celui en figure 2A, la différence de tension de surface entre électrode-liquide et électrode-vide augmente rapidement avec l_{TF} depuis 0 et atteint un plateau pour des valeurs d'écrantage supérieures à 4 Å, sur une distance caractéristique similaire à la longueur de corrélation des molécules d'eau dans le liquide [15] (figure 3A). Ainsi, plus un matériau est métallique, plus il est hydrophile.

En s'appuyant sur l'ensemble des analyses ci-dessus, un modèle semi-quantitatif a été construit qui permet de reproduire les résultats de simulation. Pour cela, on prend en compte l'influence de la métallicité, mesurée par l_{TF} , sur la capacité, la décroissance exponentielle de la charge à l'intérieur de l'électrode mais aussi sur la distribution latérale de la charge en surface. En effet, en absence d'électrolyte, la charge est distribuée de façon homogène sur la surface, comme visible sur la figure 1B ; en revanche, en présence d'un électrolyte, la distribution de charge est hétérogène et dynamique, comme le montrent les cartes de charges atomiques instantanées pour deux l_{TF} différents sur la figure 3B. On y observe de petites zones très peu corrélées pour des petits l_{TF} contre de grandes zones de charges quasi homogènes pour la valeur de l_{TF} plus grande. En incluant cette hétérogénéité par une longueur de corrélation spatiale de la charge dans le plan, le modèle semi-analytique reproduit presque quantitativement les mesures par simulation (figure 3A, ligne verte). La figure 3A montre de

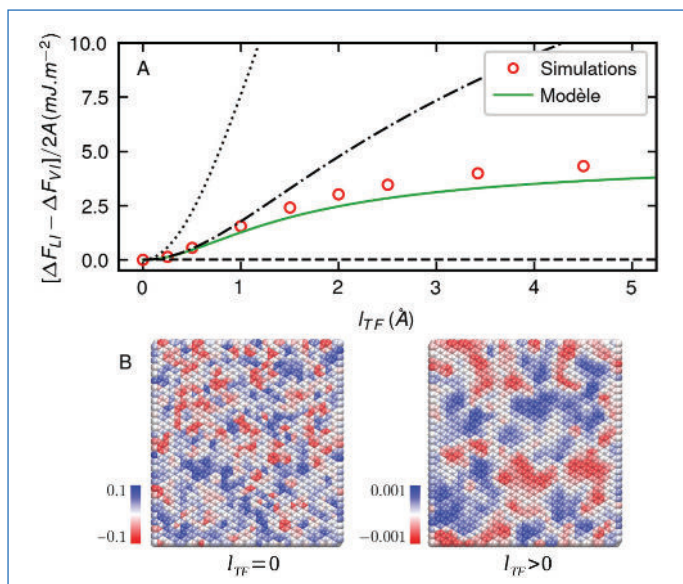


Figure 3 - (A) Différence de tension de surface électrode-liquide et électrode-vide en fonction de la longueur de Thomas-Fermi. Les symboles rouges indiquent les résultats de simulation et les lignes correspondent à différents modèles : pour une surface homogène (tirets), pour une surface aléatoire (pointillés), pour une longueur de corrélation spatiale constante (tirets-pointillés) et enfin avec la longueur de corrélation dépendant de la longueur de Thomas-Fermi (ligne verte). (B) Distributions de charge instantanées sur le premier plan d'électrode pour $I_{TF}=0$ (à gauche) et $I_{TF}=4,5 \text{ \AA}$ (à droite) pour un condensateur constitué de deux électrodes de graphite et une solution de chlorure de sodium à 1 mol/L avec une différence de potentiel nulle. (D'après [15]).

plus qu'approximer cette hétérogénéité spatiale (par une distribution homogène, aléatoire, ou avec une corrélation constante, indépendante de I_{TF} – lignes noires) a un impact considérable sur la différence de tensions de surface. Ainsi l'origine microscopique de la dépendance de la tension de surface en fonction du caractère métallique de la surface réside en particulier dans la distribution spatiale des charges [15].

Vers des simulations moléculaires de batteries ?

Ce travail de thèse s'est penché sur la simulation d'interfaces électrochimiques avec des simulations à potentiel constant, à la fois en se concentrant sur les équations et la théorie qui régissent ces simulations, mais aussi en élargissant le spectre de matériaux décrit : l'effet de la métallicité est ainsi pris en compte en introduisant le modèle de Thomas-Fermi. Ceci a permis de montrer numériquement qu'en l'absence de potentiel appliqué, la structure du fluide interfacial est peu ou pas modifiée par la polarisation de l'électrode, bien que l'énergie libre interfaciale et la dynamique de charge et décharge le soient modestement. Les prédictions analytiques comme la décroissance exponentielle de la charge en profondeur dans l'électrode sont vérifiées dans les simulations, et l'influence sur la capacité est drastique, avec une diminution nette lorsque la métallicité diminue. Le calcul d'énergies libres interfaciales en utilisant une méthode d'intégration thermodynamique a également permis de proposer un modèle qui met en avant les corrélations spatiales des charges dans le premier plan d'électrode comme cause microscopique des changements d'énergie interfaciale avec la métallicité. Étendre cette analyse à l'étude systématique de condensateurs formés de liquides ioniques en fonction de la métallicité de la surface serait aussi intéressant à cause de leurs propriétés électrostatiques uniques et des expériences de solidification de liquides

ioniques sous confinement citées ci-dessus [13]. Ces liquides composés uniquement d'ions sont particulièrement étudiés comme électrolytes prometteurs dans les batteries lithium-ion à cause de leur stabilité thermique et de leur faible inflammabilité.

Ce travail a aussi ouvert d'autres pistes d'étude en développant les outils pour étudier l'influence de la métallicité sur les propriétés d'électrostriction ou de transport. Ces développements méthodologiques et études systématiques permettent également de consolider la simulation d'interfaces électrochimiques, pour construire des modèles fiables et prédictifs. À l'avenir, ces modèles seront utilisés pour inclure notamment des réactions d'oxydo-réduction à la surface : plusieurs pistes sont déjà à l'œuvre et ouvrent la possibilité d'étudier par simulation moléculaire non seulement des condensateurs mais aussi des batteries ou de simuler des systèmes de catalyse hétérogène [19-20].

Ces travaux de thèse ont été effectués au laboratoire PHENIX (Physicochimie des électrolytes et nanosystèmes interfaciaux) à Sorbonne Université, sous la direction de Benjamin Rotenberg et en collaboration avec Mathieu Salanne, Thomas Dufils et Alessandra Serva, que l'auteur remercie.

- [1] D. Brogioli, Extracting renewable energy from a salinity difference using a capacitor, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 103(5), 058501.
- [2] C. Merlet *et al.*, On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes, *Nat. Mater.*, **2012**, 11(4), p. 306-310.
- [3] J.I. Siepmann, M. Sprik, Influence of surface topology and electrostatic potential on water/electrode systems, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102(1), p. 511-524.
- [4] S.K. Reed, O.J. Lanning, P.A. Madden, Electrochemical interface between an ionic liquid and a model metallic electrode, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126(8), 084704.
- [5] D.T. Limmer *et al.*, Charge fluctuations in nanoscale capacitors, *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, 111(10), 106102.
- [6] L. Scalfi *et al.*, Charge fluctuations from molecular simulations in the constant-potential ensemble, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22(19), p. 10480-489.
- [7] L. Scalfi, M. Salanne, B. Rotenberg, Molecular simulation of electrode-solution interfaces, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2021**, 72(1), p. 189-212.
- [8] P. Loche *et al.*, Effects of surface rigidity and metallicity on dielectric properties and ion interactions at aqueous hydrophobic interfaces, *J. Chem. Phys.*, **2022**, 157(9), 094707.
- [9] Z. Wang, Y. Yang, D.L. Olmsted, M. Asta, B.B. Laird, Evaluation of the constant potential method in simulating electric double-layer capacitors, *J. Chem. Phys.*, **2014**, 141(18), 184102.
- [10] C. Merlet *et al.*, Simulating supercapacitors: can we model electrodes as constant charge surfaces?, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4(2), p. 264-268.
- [11] J. Vatamanu, O. Borodin, G.D. Smith, Molecular simulations of the electric double layer structure, differential capacitance, and charging kinetics for *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide at graphite electrodes, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115(12), p. 3073-84.
- [12] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Thomson Learning, **1976**.
- [13] J. Comtet *et al.*, Nanoscale capillary freezing of ionic liquids confined between metallic interfaces and the role of electronic screening, *Nat. Mater.*, **2017**, 16(6), p. 634-639.
- [14] L. Scalfi, T. Dufils, K.G. Reeves, B. Rotenberg, M. Salanne, A semiclassical Thomas-Fermi model to tune the metallicity of electrodes in molecular simulations, *J. Chem. Phys.*, **2020**, 153(17), 174704.
- [15] L. Scalfi, B. Rotenberg, Microscopic origin of the effect of substrate metallicity on interfacial free energies, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **2021**, 118(50), e2108769118.
- [16] A. Serva, L. Scalfi, B. Rotenberg, M. Salanne, Effect of the metallicity on the capacitance of gold-aqueous sodium chloride interfaces, *J. Chem. Phys.*, **2021**, 155(4), 044703.
- [17] L. Scalfi, B. Coasne, B. Rotenberg, On the Gibbs-Thomson equation for the crystallization of confined fluids, *J. Chem. Phys.*, **2021**, 154(11), 114711.
- [18] V. Kaiser *et al.*, Electrostatic interactions between ions near Thomas-Fermi substrates and the surface energy of ionic crystals at imperfect metals, *Faraday Discuss.*, **2017**, 199, p. 129-158.
- [19] K.A. Dwelle, A.P. Willard, Constant potential, electrochemically active boundary conditions for electrochemical simulation, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123(39), p. 24095-103.
- [20] S.K. Reed, P.A. Madden, A. Papadopoulos, Electrochemical charge transfer at a metallic electrode: a simulation study, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128(12), 124701.

Laura SCALFI,

Chercheuse postdoctorante, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin (Allemagne).

Laura SCALFI a reçu le Prix de thèse 2022 de la division SCF Chimie physique (DCP).

* laura.scalfi@fu-berlin.de

