



Rapport de stage :
Simulations moléculaires d'électrodes capacitives

LOU CHAO Heiarri M2 Physique Numérique
Établissement d'accueil : Laboratoire de Mécanique et de
Génie Civil
Encadrants : Katerina Ioannidou, Romain Dupuis

Table des matières

1	Présentation du système modèle	2
1.1	Description du modèle	2
1.2	Construction du modèle	2
1.3	Déroulement et détails des simulations	4
2	Présentation des méthodes utilisées	8
2.1	Présentation de <i>ReaxFF</i>	8
2.2	Présentation d' <i>EChemDID</i>	9
3	Résultats et discussion	10
3.1	Comparaison de deux méthodes pour la molécule d'eau	10
4	Conclusion	13
A	Construction des configurations initiales avec <i>Packmol</i>	i
B	Conversion des fichiers de configurations initiales au format <i>LAMMPS</i>	ii
B.1	Conversion pour <i>ReaxFF</i>	ii
B.2	Conversion pour le modèle <i>SPC/E</i>	ii

Introduction

En 2019, la consommation mondiale d'énergie finale a doublé par rapport à 1973 et a dépassé la barre des 400 EJ, dont 19.7 % d'électricité [1].

Les énergies renouvelables sont une des solutions pour répondre à cette demande croissante d'électricité tout en respectant l'environnement. Cependant, les périodes de production ne coïncidant pas nécessairement avec les périodes de consommation – le cycle diurne étant un exemple – il est nécessaire de pouvoir stocker efficacement l'énergie produite en attendant qu'elle soit consommée.

Les supercondensateurs sont une bonne piste pour le stockage d'énergie. Ils sont composés d'électrodes poreuses séparées par une membrane perméable et plongées dans un électrolyte. Ceci permet le déplacement des charges d'une électrode à l'autre lorsque l'appareil est en charge ou en décharge (FIG. 0.1).

Ils se situent entre les batteries et les condensateurs en termes de densité d'énergie et de puissance, ainsi leur utilisation est répandue pour les véhicules électriques, systèmes d'alimentation sans fil ou encore appareils portables.

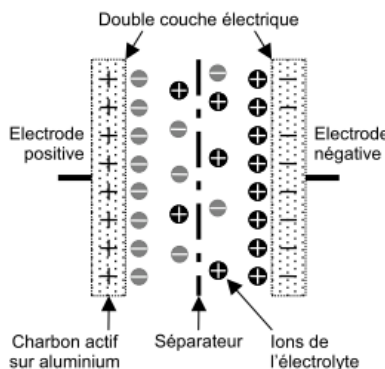


FIGURE 0.1 – Schéma d'un supercondensateur

Les supercondensateurs ont été le sujet d'un bon nombre d'études. En effet, des recherches se basant sur la Dynamique Moléculaire ont déjà été réalisées sur : les électrolytes[2], les matériaux d'électrodes[3], et leurs performances[4].

Malgré son importance, la complexité de la structure de ces électrodes est trop grande pour l'étude que nous avons envisagée, notamment à cause de leur porosité, de la présence de réseaux de pores et de défauts[5]. Ainsi, nous avons choisi d'étudier un système modèle pour nous concentrer sur l'observation des mécanismes de base de ces appareils, comme l'adsorption des ions et la formation de la Double Couche Électrique (EDL). En faisant cela, nous espérons pouvoir mieux comprendre le fonctionnement des supercondensateurs.

Dans un premier temps, nous présentons ce système modèle : ses caractéristiques, sa construction et sa mise en place. Puis, nous discutons des outils que nous utilisons dans nos simulations, à savoir le potentiel réactif *ReaxFF*[6][7][8], la mise en place de la polarisation du système à l'aide d'*EChemDID*[9], et leur implémentation au sein de *LAMMPS*. Enfin, nous présentons les résultats obtenus et observations faites lors de cette étude, notamment par rapport à l'adsorption des ions à la surface des électrodes, l'influence de leurs défauts, et la répartition des charges en leur sein.

1 Présentation du système modèle

Comme mentionné précédemment, à cause de la complexité du système il est préférable pour cette étude de considérer un système modèle. Dans cette section, nous décrivons le modèle et ses caractéristiques, avant de détailler sa construction, et de discuter des simulations dans lesquelles il intervient.

1.1 Description du modèle

Le système modèle est composé d'électrodes en graphites immergées dans un électrolyte aqueux d'hydroxyde de sodium, sa structure est présentée à la FIG. 1.1 et ses caractéristiques au TAB. 1.1.

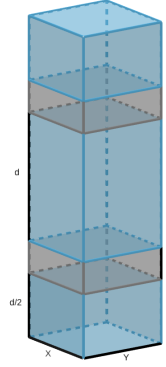


FIGURE 1.1 – Schéma de la structure du système modèle

Groupe	Caractéristique	Valeur
Système	Dimensions	$(22.104, 21.270, \sim 40) \text{ \AA}$
	Particules	~ 3000
Électrodes	Séparation	$\sim 20 \text{ \AA}$
	Atomes (par électrode)	540
Électrolyte	Molécules d'eau	314
	Concentration	$\sim 1.0 \text{ mol.L}^{-1}$
	Ions	6

TABLE 1.1 – Caractéristiques du système

1.2 Construction du modèle

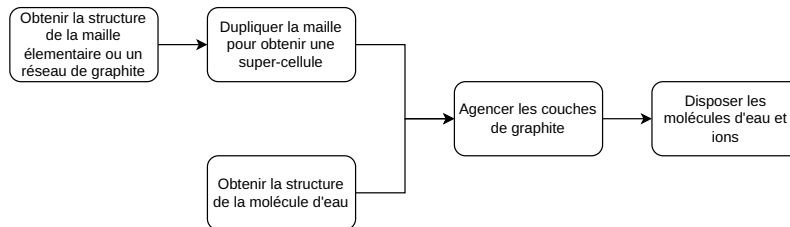


FIGURE 1.2 – Démarche de construction de la structure

Pour construire la structure du modèle, la démarche FIG. 1.2 a été adoptée afin d'obtenir le système aux dimensions et caractéristiques désirées, avec une configuration initiale des particules convenable.

Obtention des structures

Les données sur les structures des molécules ont été obtenues grâce à la Crystallography Open Database (COD) et celles-ci sont présentées à la FIG. 1.3.

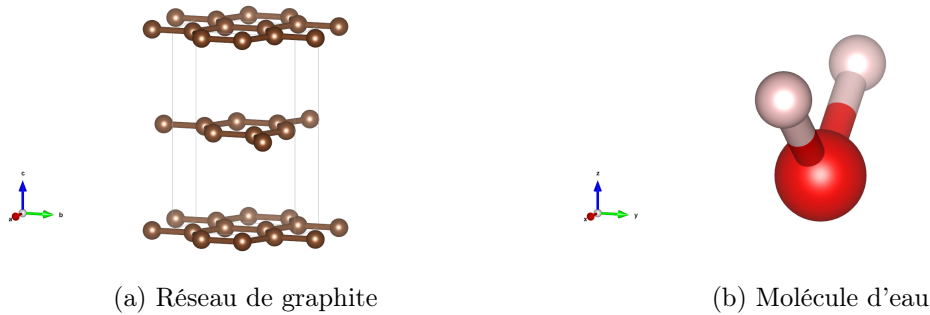


FIGURE 1.3 – Structures des molécules provenant de la COD

Obtention de la super-cellule

La structure de graphite de base a pu être étendue grâce à un logiciel tier[10], 9 fois selon la direction $[OX)$ et 5 fois selon la direction $[OY)$ afin que les dimensions dans ces directions soient du même ordre, pour obtenir une électrode de graphite (TAB. 1.2 et FIG. 1.4).

Structure	X [Å]	Y [Å]	Z [Å]
Graphite de base	2.456	4.254	6.696
Électrode de graphite	22.104	21.270	6.696

TABLE 1.2 – Dimensions des sctructures

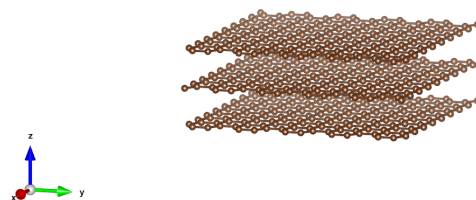


FIGURE 1.4 – Électrode obtenue après duplication du réseau de graphite

Agencement des particules

Les particules ont pu être disposées pour construire le modèle à l'aide de *Packmol*[11], détails à l'ANNEXE A.

Pour obtenir des configurations initiales suffisamment stables nous avons choisi de répartir les entités en les séparant d'au moins 2.5 Å : entre les molécules et ions de l'électrolyte, et entre les particules de l'électrolyte et les électrodes.

Et pour respecter les conditions aux limites périodiques, cette séparation a également été appliquée aux bords du système : nous ajoutons un retrait égal à la moitié de cette séparation à chaque bord.

Finalement, nous obtenons la configuration présentée à la figure FIG. 1.5.

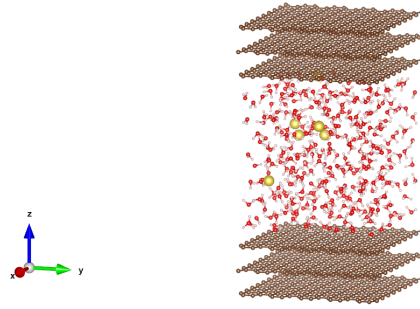


FIGURE 1.5 – Structure finale obtenue après agencement des molécules

1.3 Déroulement et détails des simulations

Étape	Paramètre	Valeur
Toutes	timestep	0.1 fs
	potentiel	<i>ReaxFF</i>
Minimisation	maxiter	1000
	maxeval	10 000
	etol	10^{-5}
	ftol	10^{-6} kcal.mol ⁻¹ .Å ⁻¹
Relaxation et Stabilisation	durée	200 000
		20.0 ps
	T_target	300.0 K
	P_target	1.0 atm
Simulation	durée	10 000 000
	polarisation	<i>EChemDID</i>
		1.0 ns
	T_target	300.0 K

TABLE 1.3 – Récapitulatif des paramètres des simulations

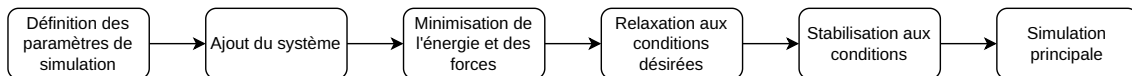


FIGURE 1.6 – Déroulement des simulations

Toutes les simulations suivent le déroulement de la FIG. 1.6 afin de définir les paramètres de simulation, de préparer le système, et de lui permettre de s'équilibrer.

Paramétrisation

Elle consiste à définir les paramètres clés de la simulation. Par exemple :

- le pas de temps (**timestep**) sélectionné pour les simulations est de 0.1 fs
- les interactions sont basés sur le potentiel réactif *ReaxFF* (détaillé à la SEC. 2.1)
- la mise en place de la différence de potentiel entre les électrodes est réalisée grâce à *EChemDID* (détaillé à la SEC. 2.2)

Ajout du système

Ceci est effectué avec une commande *LAMMPS* de lecture de données. Pour ce faire, il est nécessaire de convertir les données des positions des particules du système (détails à la SEC. 1) en données *LAMMPS* (détails à l'ANNEXE B).

Minimisation

Cette étape est essentielle au démarrage d'une simulation : elle sert à s'assurer que la configuration de départ de la simulation soit "correcte" et que le système soit stable.

Elle consiste à déplacer les particules du système sans dynamique de manière à minimiser l'énergie potentielle et les forces totales du système. Cette procédure suit un algorithme de gradient conjugué avec pour fonction objectif l'énergie potentielle totale :

$$E(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i,j} E_{pair}(r_i, r_j) + \dots + \sum_{i,j} E_{fix}(r_i)$$

où sont prises en compte les énergies : des interactions de paires, des liaisons et angles si présents, des interactions *improper* ou *dihedral*, et des **fix** imposés lors de la minimisation (ex : ajout de contraintes, de forces appliquées sur les atomes, etc.).

Relaxation et stabilisation

Ces étapes utilisent un thermostat et barostat de Nosé–Hoover pour atteindre les conditions physiques recherchées et les stabiliser.

Les conditions de pression et de température recherchées sont $T = 300$ K et $P = 1$ atm, et les évolutions des quantités thermodynamiques lors de ces étapes sont typiquement celles des FIG. 1.7.

Simulation

Cette étape sert à récolter des données et informations sur le système après qu'il a atteint l'équilibre.

Elle se déroule avec un thermostat de Nosé–Hoover à 300 K et pour une durée ≥ 1 ns (FIG. 1.8).



FIGURE 1.7 – Allures des grandeurs thermodynamiques pendant de la relaxation et la stabilisation (chaque étape a lieu en 100 000 timesteps soit 10 ps)

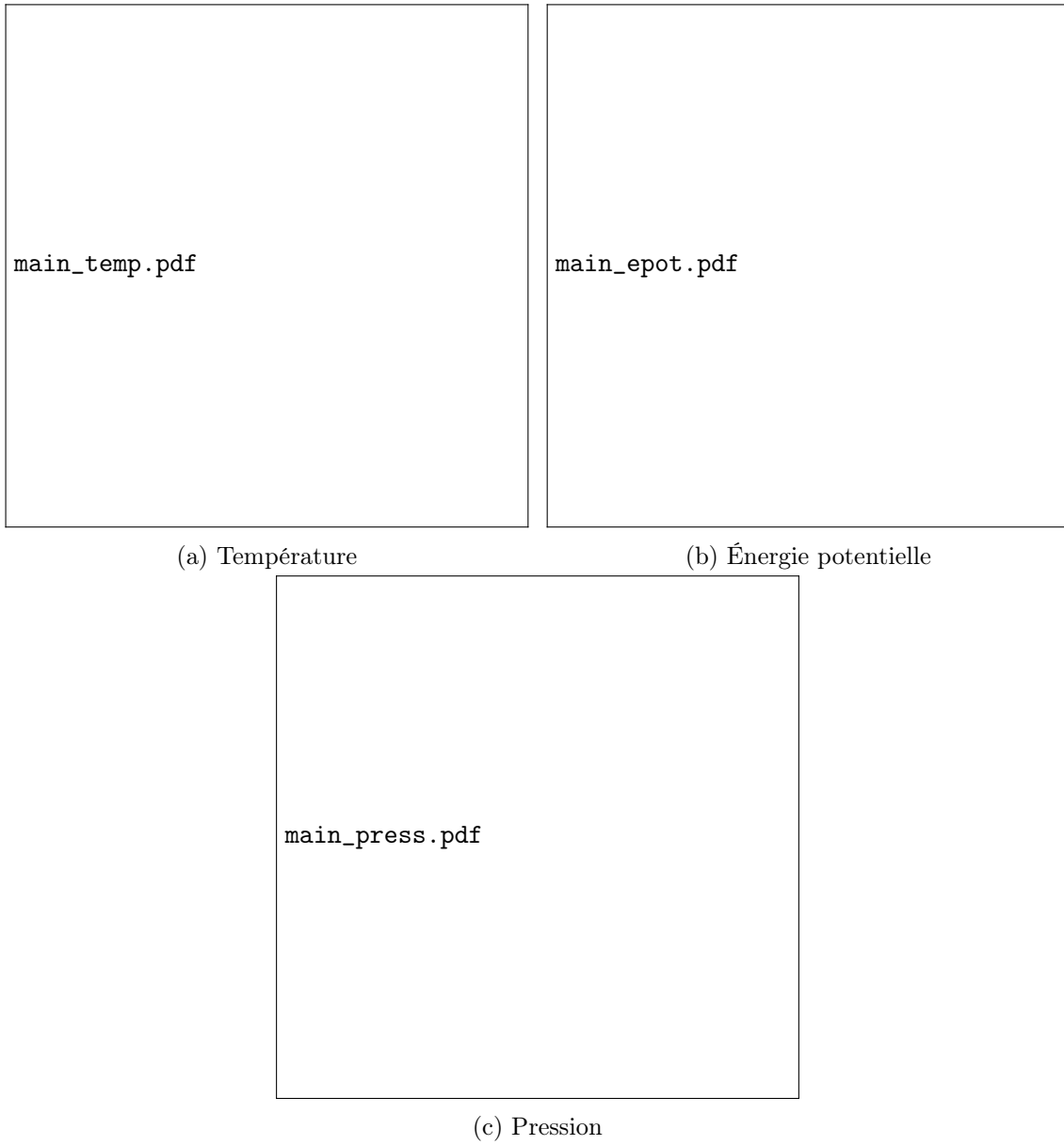


FIGURE 1.8 – Allures des grandeurs thermodynamiques pendant la simulation principale

2 Présentation des méthodes utilisées

2.1 Présentation de *ReaxFF*

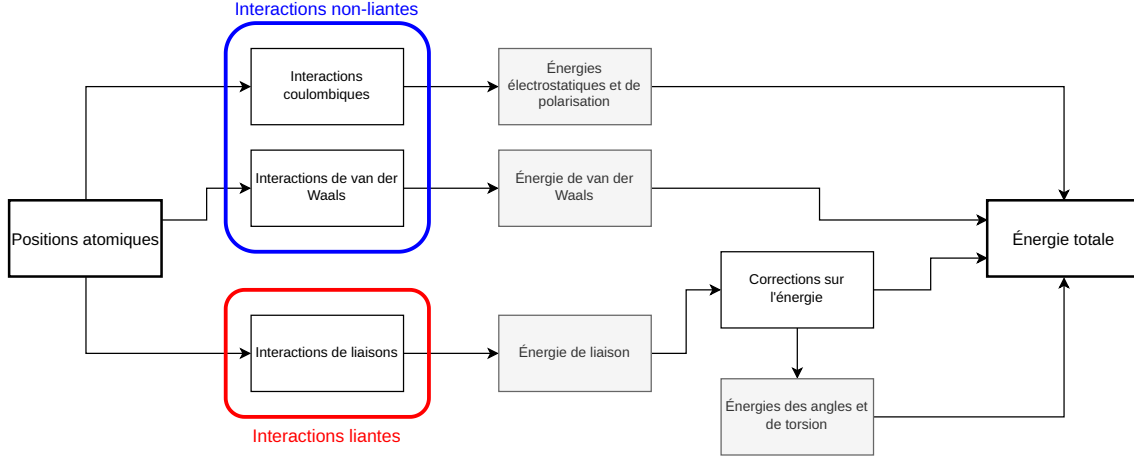


FIGURE 2.1 – Interactions et énergies au sein de *ReaxFF* (tiré de [7])

ReaxFF[7][8] est un potentiel utilisant les ordres de liaison pour modéliser des interactions atomiques en prenant aussi en compte les réactions chimiques (FIG. 2.1).

Il a été conçu de façon à obtenir des résultats dont la précision se rapproche des méthodes quantiques, en mettant en jeu autant d'atomes que les méthodes classiques.

Enfin, ce potentiel a été comparé à un modèle existant de la molécule d'eau à la SEC. 3.1.

Ordres de liaisons

L'ordre d'une liaison entre un atome i et un atome j est donné par :

$$BO'_{ij} = \exp \left[p_{bo,1} \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^{p_{bo,2}} \right] + \exp \left[p_{bo,3} \left(\frac{r_{ij}^\pi}{r_o} \right)^{p_{bo,4}} \right] + \exp \left[p_{bo,5} \left(\frac{r_{ij}^{\pi\pi}}{r_o} \right)^{p_{bo,6}} \right] \quad (1)$$

où paramètres $p_{bo,1}, \dots, p_{bo,6}, r_o$ sont des paramètres issus de calculs *ab initio*, et dépendent de la nature des atomes mis en jeu, et du type de liaison considéré. Les ordres de liaisons sont ensuite corrigés pour être intégrés aux calculs des énergie de liaisons, d'angles et de torsions.

Interactions non-liantes

ReaxFF inclue également les interactions de *Van der Waals* et *Coulombiennes* pour toutes les paires d'atomes. Les interactions de *Van der Waals* se basent sur un potentiel de Morse, et ces deux types d'interactions sont protégées par un paramètre γ pour éviter de trop grandes attractions et répulsions (FIG. 2.2).

Équilibration des charges

ReaxFF utilise une méthode d'équilibration des charges, effectuée à chaque pas de temps, basée sur l'*Electron Equilibration Method* (abrégé *EEM*)[12] et la méthode *QEq*[13] :

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} = \chi_i + 2q_i\eta_i + C \sum_{j=1}^n \frac{q_j}{\left(r_{ij}^3 + (1/\gamma_{ij})^3 \right)^{1/3}} \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^n q_i = 0 \quad (2)$$

où q_i est la charge d'un atome i , χ_i son électronégativité, η_i sa dureté, r_{ij} est la distance entre un atome i et un atome j et γ_{ij} est le paramètre de protection pour la paire ij .

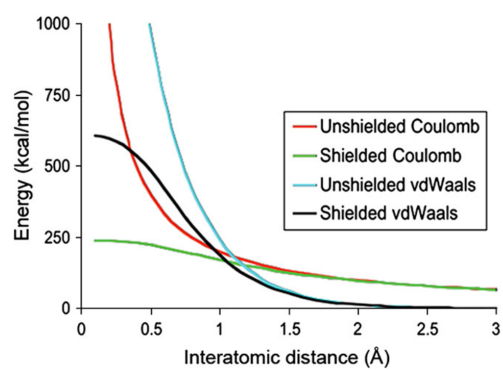


FIGURE 2.2 – Allures des énergies des interactions de *Van der Waals* et *Coulombiennes* protégées (tiré de [7])

2.2 Présentation d'*EChemDID*

3 Résultats et discussion

3.1 Comparaison de deux méthodes pour la molécule d'eau

Puisque l'eau joue un rôle important dans le système que nous étudions, nous voulons explorer plusieurs approches pour la modélisation de la molécule d'eau :

- le modèle *Extended Simple Point Charge* (abrégé *SPC/E*)[14][15]
- le potentiel réactif *ReaxFF* (présenté à la SEC. 2.1)

Nous faisons d'abord une brève comparaison des fonctionnements théoriques des deux méthodes, puis mettons en place des simulations d'un même système avec ces deux approches, et finalement comparons leurs résultats.

Comparaison des fonctionnements

Alors que le potentiel *ReaxFF* est réactif et se base sur les ordres de liaison (voir SEC. 2.1), le modèle *SPC/E* est rigide et les interactions intermoléculaires ne considèrent que les atomes d'oxygène avec un potentiel de Lennard–Jones.

Caractéristiques	<i>ReaxFF</i>	<i>SPC/E</i>
Modèle de liaisons	Ordres de liaison	Rigide/Harmonique
Modèle d'angles	Ordres de liaison	Rigide/Harmonique
Modèle de molécules	Aucun	Rigide
Interactions intermoléculaires	<i>ReaxFF</i>	Lennard–Jones

TABLE 3.1 – Comparaison des fonctionnements des modèles

De fait, *ReaxFF* est un potentiel objectivement plus flexible que le modèle *SPC/E* mais implique une charge de calcul beaucoup plus grande.

Par ailleurs, puisque le modèle *SPC/E* fait appel à des molécules/liaisons/angles rigides, son utilisation avec *LAMMPS* nécessite l'utilisation d'un format de données de configuration initiale plus complet que *ReaxFF*. La conversion des données dans ce format est détaillée à l'SEC. B.2.

Mise en place des simulations

Pour faciliter la comparaison des résultats obtenus par simulations aux résultats expérimentaux, les conditions de simulations sont : $T = 300$ K, $P = 1$ atm, et les simulations suivent le déroulement présenté à la SEC. 1.3. Les différentes quantités thermodynamiques relevées au cours de ces simulations sont présentées aux FIG. 3.1 et 3.2.

Propriétés comparées

Pour cette étude, nous comparons les propriétés structurales et de diffusion des deux modèles avec la *Radial Distribution Function* et le *Mean Squared Displacement*.

En effet, pour rappel, la première des deux grandeurs nous informe sur la probabilité de trouver deux atomes à une distance donnée l'un de l'autre en comparaison à un gaz parfait :

$$g(r) = \frac{\langle \rho(r) \rangle}{\rho} = \frac{dn(r)}{4\pi r^2 dr \rho} \quad (3)$$

où $\rho(r)$ est la densité locale de particules, $\langle \cdot \rangle$ est la moyenne sur l'ensemble, $dn(r)$ est le nombre de particules à l'intérieur de la coquille sphérique située à r et d'épaisseur dr , et ρ est la densité numérique moyenne de la paire considérée.



FIGURE 3.1 – Quantités thermodynamiques lors de la relaxation

Quant à la deuxième quantité, pour des temps suffisamment longs elle nous donne indirectement le coefficient de diffusion du système :

$$MSD(t) \equiv \left\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(t_0)|^2 \right\rangle = 2dDt$$

où \vec{r} est la position d'une particule, $\langle \cdot \rangle$ est la moyenne sur l'ensemble, t_0 est un temps de référence, d est le nombre de dimensions du problème, D est le coefficient de diffusion du système et t est le temps.

Cependant, pour obtenir une meilleure précision quant au coefficient de diffusion, nous utilisons le *Mean Squared Displacement* moyenné sur les décalages en temps :

$$\overline{MSD}(\tau) = \frac{1}{N_\tau} \sum_{i=0}^{N_\tau} \left\langle |\vec{r}(\tau) - \vec{r}(t_0)|^2 \right\rangle = 2dDt \quad (4)$$



FIGURE 3.2 – Quantités thermodynamiques lors de la simulation

où τ est un décalage de configurations, et N_τ le nombre de configurations pouvant être décalées de τ dans la trajectoire. \overline{MSD} est donc, pour chaque décalage de configurations, une moyenne sur l'ensemble de la trajectoire.

Résultats obtenus

LES RÉSULTATS!!

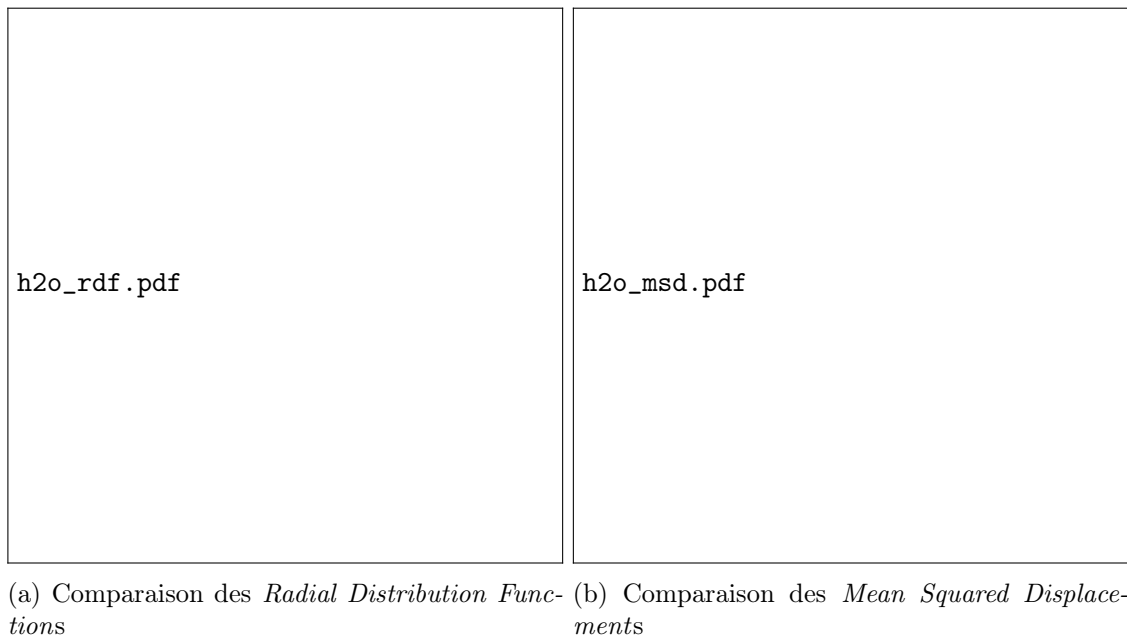


FIGURE 3.3 – Comparaison des résultats obtenus

4 Conclusion

A Construction des configurations initiales avec *Packmol*

B Conversion des fichiers de configurations initiales au format *LAMMPS*

B.1 Conversion pour *ReaxFF*

B.2 Conversion pour le modèle *SPC/E*

Références

- [1] Dr Fatih BIROL. “Key World Energy Statistics 2021”. In : ().
- [2] Cheng ZHONG et al. “A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors”. In : *Chemical Society Reviews* 44.21 (2015), p. 7484-7539. ISSN : 0306-0012, 1460-4744. DOI : 10.1039/C5CS00303B. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CS00303B> (visité le 16/07/2023).
- [3] Zaharaddeen S. IRO, C. SUBRAMANI et S.S. DASH. “A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor”. In : *International Journal of Electrochemical Science* 11.12 (déc. 2016), p. 10628-10643. ISSN : 14523981. DOI : 10.20964/2016.12.50. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1452398123179211> (visité le 17/07/2023).
- [4] Lei ZHANG et al. “A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications : A control/management perspective”. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (jan. 2018), p. 1868-1878. ISSN : 13640321. DOI : 10.1016/j.rser.2017.05.283. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032117309292> (visité le 05/07/2023).
- [5] Zheng BO et al. “Design of Supercapacitor Electrodes Using Molecular Dynamics Simulations”. In : *Nano-Micro Letters* 10.2 (avr. 2018), p. 33. ISSN : 2311-6706, 2150-5551. DOI : 10.1007/s40820-018-0188-2. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s40820-018-0188-2> (visité le 05/07/2023).
- [6] Adri C. T. VAN DUIN et al. “ReaxFF : A Reactive Force Field for Hydrocarbons”. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 105.41 (1^{er} oct. 2001), p. 9396-9409. ISSN : 1089-5639, 1520-5215. DOI : 10.1021/jp004368u. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp004368u> (visité le 05/07/2023).
- [7] Michael F. RUSSO et Adri C.T. van DUIN. “Atomistic-scale simulations of chemical reactions : Bridging from quantum chemistry to engineering”. In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 269.14 (juill. 2011), p. 1549-1554. ISSN : 0168583X. DOI : 10.1016/j.nimb.2010.12.053. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168583X10009869> (visité le 16/03/2023).
- [8] Thomas P. SENFTLE et al. “The ReaxFF reactive force-field : development, applications and future directions”. In : *npj Computational Materials* 2.1 (4 mars 2016). Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group, p. 1-14. ISSN : 2057-3960. DOI : 10.1038/npjcompumats.2015.11. URL : <https://www.nature.com/articles/npjcompumats201511> (visité le 16/03/2023).
- [9] Nicolas ONOFRIO et Alejandro STRACHAN. “Voltage equilibration for reactive atomistic simulations of electrochemical processes”. In : *The Journal of Chemical Physics* 143.5 (7 août 2015), p. 054109. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.4927562. arXiv : 1504.03621[cond-mat]. URL : <http://arxiv.org/abs/1504.03621> (visité le 03/07/2023).
- [10] Koichi MOMMA et Fujio IZUMI. “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”. In : *Journal of Applied Crystallography* 44.6 (1^{er} déc. 2011), p. 1272-1276. ISSN : 0021-8898. DOI : 10.1107/S0021889811038970. URL : <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889811038970> (visité le 17/07/2023).
- [11] L. MARTÍNEZ et al. “PACKMOL : A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations”. In : *Journal of Computational Chemistry* 30.13 (oct. 2009), p. 2157-2164. ISSN : 01928651, 1096987X. DOI : 10.1002/jcc.21224.

URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jcc.21224> (visité le 23/06/2023).

- [12] Wilfried J. MORTIER, Swapan K. GHOSH et S. SHANKAR. *Electronegativity-equalization method for the calculation of atomic charges in molecules*. ACS Publications. Archive Location : world Publisher : American Chemical Society. 1^{er} mai 2002. DOI : 10.1021/ja00275a013. URL : <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00275a013> (visité le 22/07/2023).
- [13] Anthony K. RAPPE et William A. III GODDARD. "Charge equilibration for molecular dynamics simulations". In : *The Journal of Physical Chemistry* 95.8 (1^{er} avr. 1991). Publisher : American Chemical Society, p. 3358-3363. ISSN : 0022-3654. DOI : 10.1021/j100161a070. URL : <https://doi.org/10.1021/j100161a070> (visité le 16/03/2023).
- [14] H. J. C. BERENDSEN et al. "Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration". In : *Intermolecular Forces*. Sous la dir. de Bernard PULLMAN. T. 14. Series Title : The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry. Dordrecht : Springer Netherlands, 1981, p. 331-342. ISBN : 978-90-481-8368-5 978-94-015-7658-1. DOI : 10.1007/978-94-015-7658-1_21. URL : http://link.springer.com/10.1007/978-94-015-7658-1_21 (visité le 20/03/2023).
- [15] H. J. C. BERENDSEN, J. R. GRIGERA et T. P. STRAATSMA. "The missing term in effective pair potentials". In : *The Journal of Physical Chemistry* 91.24 (1^{er} nov. 1987). Publisher : American Chemical Society, p. 6269-6271. ISSN : 0022-3654. DOI : 10.1021/j100308a038. URL : <https://doi.org/10.1021/j100308a038> (visité le 20/03/2023).