



TÍTULO

SEPARACIÓN DE FASES SOLUTO-SOLVENTE EN
PRESENCIA DE CAMPO ELÉCTRICO

AUTOR

Ismael Cardeñosa García

Director	Esta edición electrónica ha sido realizada en 2024
Instituciones	Dr. D. Enrique Lomba García
Curso	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
©	<i>Máster Universitario en Simulación Molecular (2022/23)</i>
©	Ismael Cardeñosa García
Fecha documento	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
	2023

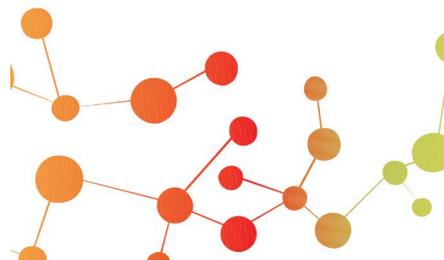


**Atribución-NoComercial-SinDerivadas
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>



SEPARACIÓN DE FASES SOLUTO-SOLVENTE EN PRESENCIA DE CAMPO ELÉCTRICO

AUTOR

Ismael Cardeñosa García

Trabajo realizado para la obtención del grado de Máster en
Simulación Molecular

Septiembre / 2023

Director:

Enrique Lomba García

RESUMEN

Este trabajo se centra en el estudio de modelos de sistemas de almacenamiento de energía basados en condensadores electrolíticos de doble capa (EDLC) por simulación molecular. Estos condensadores están formados por un electrolito (compuesto por un catión, un anión y un disolvente) que se encuentra localizado entre dos electrodos conductores, en este caso de grafeno (actuando uno como cátodo y el otro como ánodo). El trabajo se divide en dos partes principales: en la primera parte utilizaremos un modelo sencillo como el de (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022), en el que todos los componentes del electrolito son partículas esféricas y el disolvente es apolar, pero con la diferencia de que realizaremos todas las simulaciones manteniendo constante el potencial entre los electrodos, procedimiento computacionalmente más costoso. Siguiendo a (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022), el estudio se realizará a varias temperaturas aproximándose a las condiciones de separación de fases soluto-disolvente, donde se comprobará el aumento de la capacitancia debido a fluctuaciones de concentración. El empleo de simulaciones a potencial constante nos permitirá determinar la capacitancia diferencial, que es la propiedad que habitualmente se determina experimentalmente. En la segunda parte, realizaremos la simulación del sistema utilizando agua (líquido polar) como disolvente y también a potencial constante, manteniendo los demás componentes del electrolito como en (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022). Es un estudio preliminar en el que se analizarán los efectos de la solvatación de los iones del electrolito en presencia de un campo eléctrico. Para ello empleamos el modelo de agua conocido como TIP4P/2005, modificando los parámetros de la interacción soluto-disolvente para llevar nuestro electrolito a unas condiciones cercanas al desmezclado (separación de fases). Nuestro modelo aquí también consta de cationes y aniones esféricos para el electrolito, y construyendo los electrodos de grafeno como en la primera parte. La carga del condensador también se lleva a cabo manteniendo el potencial constante en los electrodos. Veremos que el empleo de un disolvente polar modifica sustancialmente los perfiles de densidad de carga y el potencial de Poisson con respecto a nuestro modelo compuesto de partículas totalmente esféricas.

En conclusión, este trabajo aborda la representación y simulación de sistemas de almacenamiento de energía basados en condensadores electrolíticos de doble capa, simulándolos a potencial constante y utilizando como disolvente tanto un modelo de un líquido apolar como de un líquido polar. Analizando el efecto de la temperatura, para llevar al sistema a zonas próximas a la separación de fases (desmezclado), se observa que las fluctuaciones de concentración incrementan la capacitancia diferencial del condensador. La adopción de estas metodologías y herramientas matemáticas permite una descripción detallada a nivel microestructural (molecular) del comportamiento de la capacitancia en diferentes condiciones termodinámicas y para distintos disolventes. Los resultados obtenidos pueden contribuir en un futuro al

desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía más eficientes y con mayor capacidad de almacenamiento energético, así como a optimizar las condiciones de trabajo de los mismos.

ABSTRACT

This work focuses on the study of energy storage systems based on double layer electrolytic capacitors (EDLC), modeled through molecular simulation. These capacitors are composed of an electrolyte (consisting of a cation, an anion, and a solvent) located between two electrodes (with one acting as a cathode and the other as an anode), which here will be modeled using graphene monolayers. The work is divided into two main parts: in the first part, we will use a simple symmetrical model proposed in (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022), in which all components of the electrolyte are spherical and the solvent is apolar, but here we will perform the simulations at constant potential. In this way we will be able to measure its differential capacitance and observe its behavior when simulating in thermodynamic conditions close to phase separation, which in this case would be demixing of the electrolyte (solute/solvent demixing). We will compare the total capacitance obtained in (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022) with the differential capacitance obtained at constant potential to see if it behaves the same within the same temperature range and potential difference. It will be shown that the differential capacity is also enhanced when approaching demixing due to concentration fluctuations.

In the second part, we will use a polar solvent for the electrolyte, in our case using the TIP4P/2005 water model, in order to observe the effects of solvation when operating under constant potential between the electrodes. Also we will tune the interaction parameters to bring our electrolyte to conditions close to demixing (phase separation). The effects of solvations will be clearly visible in the charge density profiles and on the Poisson potential, which will be substantially different to those of (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022).

In conclusion, this work addresses the representation and simulation of energy storage systems based on double layer electrolytic capacitors, simulating them at constant potential and using either an apolar or polar liquid as solvent. We analyze the effect of temperature when bringing the system to regions close to phase separation (demixing) in order to assess its impact on the differential capacitance of the capacitor. The adoption of these methodologies and mathematical tools allows for a more detailed description of the behavior of capacitance at different thermodynamic conditions and using different solvents. The results obtained might well contribute to the development of more efficient and higher capacity energy storage devices as well as to optimize their working conditions.

AGRADECIMIENTOS

Quiero aprovechar este espacio para expresar mi profunda gratitud a todas las personas que han contribuido de manera significativa en la realización de este trabajo.

En primer lugar, a mi tutor, quiero extender mi más sincero agradecimiento por su guía experta y sus valiosos conocimientos compartidos a lo largo de este proceso de investigación. Su compromiso y dedicación hacia mi crecimiento académico han sido ejemplares. Sus comentarios perspicaces, sus sugerencias y su orientación me han llevado a mejorar constantemente mi trabajo. Estoy enormemente agradecido por su apoyo y por brindarme la oportunidad de aprender de usted.

Asimismo, quiero reconocer y agradecer a todos los profesores del máster. Vuestras enseñanzas y conocimientos han sido fundamentales para mi formación académica. Vuestra pasión por la educación y vuestra dedicación a nuestros estudios han dejado una huella duradera en mi camino hacia el éxito. Agradezco vuestra disposición a responder preguntas y a compartir vuestra experiencia, lo cual ha enriquecido enormemente mi aprendizaje.

Tampoco puedo pasar por alto a mis compañeros de clase. Su apoyo mutuo y nuestra camaradería han hecho de este viaje académico una experiencia memorable.

En resumen, este trabajo es el resultado de un esfuerzo colectivo y el apoyo de muchas personas que han creído en mí y han estado a mi lado. Les estoy profundamente agradecido y les dedico este trabajo como muestra de mi gratitud y reconocimiento sinceros.

ÍNDICE

RESUMEN.....	3
ABSTRACT.....	5
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1. Líquidos iónicos.....	10
1.2. Capacitancia y capacitancia diferencial.....	11
1.3. Conceptos básicos para la modelización.....	15
Capítulo 2. MODELOS Y METODOLOGÍA.....	21
2.1. Modelo de líquido iónico en disolvente apolar.....	21
2.2. Modelo de líquido iónico en disolvente polar: agua TIP4P/2005.....	22
2.3. El electrodo de grafeno.....	23
2.4. Perfiles de densidad y ecuación de Poisson.....	24
Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
3.1. Unidades reducidas y configuración inicial.....	27
3.2. Simulaciones con disolvente apolar.....	29
3.3. Simulaciones con disolvente polar: agua TIP4P/2005.....	33
Capítulo 4. CONCLUSIONES.....	39
REFERENCIAS.....	41

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los condensadores electrolíticos de doble capa (EDLC, por sus siglas en inglés) son dispositivos de almacenamiento de energía que han ganado relevancia en las últimas décadas debido a su capacidad para almacenar energía eléctrica, pudiéndola liberar en un espacio de tiempo muy corto. Estos dispositivos son fundamentales en una amplia variedad de aplicaciones en la actualidad, incluyendo sistemas de energía, eléctrica de alta potencia, vehículos eléctricos y dispositivos portátiles. En este trabajo, nos centraremos en el estudio de condensadores electrolíticos de doble capa basados en disoluciones de los cationes y aniones formando un líquido iónico, primero en disolvente apolar, y posteriormente en un disolvente polar (agua), analizando sus propiedades, con especial énfasis en la influencia de las condiciones termodinámicas y de las interacciones soluto-disolvente.

El interés en los EDLC ha crecido en los últimos años debido a la necesidad de sistemas de almacenamiento de energía eficientes y sostenibles. Estos dispositivos ofrecen una combinación única de alta densidad de energía y alta densidad de potencia, lo que les permite proporcionar energía rápidamente, así como almacenarla durante largos períodos. Además, los EDLC tienen una vida útil más larga y capacidades de carga y descarga más rápidas en comparación con otros sistemas de almacenamiento de energía, como las baterías. A diferencia de estas, no permiten un suministro de energía durante un largo tiempo, puesto que la carga y descarga se produce a una mayor intensidad. Cabe señalar que la capacitancia (capacidad de almacenar energía) de un condensador de doble capa puede ser muy alta, ya que la separación entre las placas del condensador (la doble capa iónica) puede ser muy pequeña. Sin embargo, la relación entre la carga y el voltaje en un condensador de doble capa puede ser muy no lineal, debido a factores como la concentración de iones en el electrolito y el potencial de superficie en las interfaces conductor-electrolito. Como resultado, la capacidad operativa de un condensador de doble capa puede variar significativamente con el voltaje.

Los condensadores electrolíticos de doble capa tienen aplicaciones en diversos campos, desde dispositivos electrónicos hasta sistemas de energía renovable. En la actualidad, se utilizan comúnmente en la electrónica de potencia, para la estabilización de voltaje en sistemas eléctricos y en vehículos eléctricos e híbridos para la recuperación de energía durante el frenado y la aceleración. También se están estudiando para su uso en sistemas de almacenamiento de energía a gran escala, como complemento a las baterías en sistemas de energía renovable, donde su capacidad para proporcionar energía rápidamente puede ser útil para compensar las fluctuaciones en la generación de energía.

En cuanto a las perspectivas futuras, los EDLC pueden desempeñar un papel importante en el desarrollo de tecnologías más sostenibles y eficientes en términos de

energía. Por ejemplo, se están investigando para su uso en sistemas de almacenamiento de energía de alta temperatura, sistemas de distribución de energía inteligente y redes eléctricas más resilientes. Además, los avances en la investigación de materiales y el diseño de EDLC pueden dar lugar a dispositivos con mayor densidad de energía, menor peso y mayor vida útil, lo que podría abrir nuevas aplicaciones en áreas como la robótica y la exploración espacial.

1.1. Líquidos iónicos

Las perspectivas futuras de los EDLC se basan sobre todo en el uso de líquidos iónicos (ILs) como electrolitos. Los líquidos iónicos son sales que se encuentran en estado líquido en condiciones normales de temperatura y presión, por lo que habitualmente se designan por las siglas inglesas RTILs (Room Temperature Ionic Liquids), en contraste con las sales fundidas de NaCl, KCl, etc... que alcanzan el estado líquido por encima de cientos de grados centígrados. Estos líquidos iónicos son materiales compuestos por aniones y cationes en los que al menos uno de ellos tiene un importante componente apolar de origen orgánico y tamaño considerable, por lo que funden a temperaturas inferiores a 150°C. A diferencia de los electrolitos convencionales, los iones con componente apolar en los líquidos iónicos no son esféricos y sus densidades de carga molecular no son uniformes. Estos materiales tienen una alta estabilidad electroquímica y propiedades únicas que se pueden ajustar mediante la combinación adecuada de cationes y aniones (Earle & Seddon, 2000). Su estabilidad química y su bajísima presión de vapor hace que sean considerados como “disolventes verdes” por su bajo impacto medioambiental.

Los líquidos iónicos tienen una viscosidad muy alta y una baja conductividad a temperatura ambiente, por lo que a menudo se mezclan con un solvente para facilitar la difusión iónica en aplicaciones de almacenamiento y generación de energía. Los líquidos iónicos son estables en interfaces cargadas y tienen una amplia ventana electroquímica, lo que permite lograr densidades de carga de electrodo elevadas que son inaccesibles para los electrolitos convencionales. Sin embargo, se debe tener cuidado al seleccionar los líquidos iónicos para ciertas aplicaciones, ya que algunos pueden descomponerse térmicamente a altas temperaturas y generar gases tóxicos e inflamables (Lewandowski & Świdorska-Mocek, 2000).

En el almacenamiento de energía, los líquidos iónicos son ideales para su uso en células solares, baterías de metal-aire y supercondensadores debido a su alta concentración iónica y estabilidad. Los EDLC tienen una mayor potencia específica, lo que los hace atractivos para su uso en dispositivos de energía. En contraste, las baterías tienen una energía específica más alta. Estos sistemas son potencialmente

importantes en el desarrollo de fuentes de energía renovable y pueden complementar o reemplazar las baterías en el campo de almacenamiento de energía (Burke, 2007).

Desde el punto de vista del tratamiento teórico, los modelos clásicos de la doble capa eléctrica (EDL) no son válidos para los ILs y las mezclas de ILs-solvente debido a las fuertes interacciones coulombianas y las típicamente altas concentraciones de iones. Las teorías desarrolladas para las EDL han demostrado que las interacciones debidas al efecto de volumen excluido son cruciales para describir adecuadamente la estructura de las EDL en los ILs (Bazant, Storey, & Kornyshev, 2011).

Los componentes de los ILs pueden autoensamblarse y presentar una variación no monótona de la EDL con respecto a la concentración. Además, se ha observado un fuerte efecto de estratificación en la interfaz de los ILs, que puede indicar la formación de patrones como monocapas alternas de cationes-aniones o bicapas de cationes cola-cola.

Todos estos factores hacen que la única herramienta apropiada para describir un condensador EDL formado por un líquido iónico y un solvente (sobre todo si se considera explícitamente la forma molecular) sea la simulación molecular.

1.2. Capacitancia y capacitancia diferencial

La capacitancia y la capacitancia diferencial son dos conceptos fundamentales y muy relevantes en el estudio de los condensadores de doble capa.

La capacitancia (C) es una medida de la cantidad de carga eléctrica (Q) que un condensador puede almacenar por unidad de voltaje (V) que se le aplique. Se define por la ecuación:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

donde la capacitancia se mide en faradios (F), la carga en culombios (C) y el voltaje en voltios (V). Un faradio es la cantidad de capacitancia que producirá una carga de un culombio a partir de un voltio. En la práctica, la mayoría de los condensadores tienen capacitancias que son una fracción de un faradio, generalmente microfaradios (μF), nanofaradios (nF) o picofaradios (pF). Es importante a efectos de aplicaciones de almacenamiento energético recordar que la energía almacenada por un condensador viene dada por:

$$E_{st} = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2)$$

ecuación que tiene cierta reminiscencia de la definición de la energía cinética.

La capacitancia diferencial es un concepto más complicado que se utiliza para describir el comportamiento de un condensador en condiciones no lineales. En un condensador ideal, la relación entre la carga y el voltaje es lineal, lo que significa que la capacitancia (la pendiente de la línea que representa la relación Q-V) es constante. Sin embargo, en un condensador real, esta relación puede ser no lineal debido a efectos tales como la polarización dieléctrica y la acumulación de cargas en la superficie de las placas.

La capacitancia diferencial (C_d) se define como el cambio infinitesimal en la carga almacenada en un condensador con respecto al cambio infinitesimal en el voltaje aplicado. Es decir, es la derivada de la carga con respecto al voltaje. Matemáticamente, esto se expresaría así:

$$C^d = \frac{dQ}{dV} \quad (3)$$

donde dQ es un cambio infinitesimal en la carga, y dV es un cambio infinitesimal en el voltaje.

Mientras que la capacitancia es una medida de la capacidad total de un condensador para almacenar carga, la capacitancia diferencial puede verse como una medida de cómo esta capacidad cambia con el voltaje. En un condensador ideal, donde la relación Q-V es lineal, la capacitancia y la capacitancia diferencial son iguales. Sin embargo, en un condensador real, donde esta relación es no lineal, la capacitancia diferencial varía con el voltaje.

En un condensador de doble capa, la capacitancia se debe a la acumulación de cargas en la interfaz entre dos fases, como un electrolito y un electrodo. La capa más cercana al electrodo se llama la capa de Helmholtz, mientras que la capa más lejana se llama la capa difusa. La capacitancia total del sistema depende de la carga acumulada en ambas capas, así como de la geometría y la composición del electrodo y del electrolito.

La capacitancia diferencial, por otro lado, describe la respuesta de la capa de Helmholtz a un cambio en el potencial eléctrico. Esta capa está formada por iones y moléculas que se adsorben en la superficie del electrodo y que tienen una distribución de carga que depende del potencial eléctrico y de las propiedades del electrolito. La capacitancia diferencial, por lo tanto, es una medida de la capacidad de la capa de Helmholtz para acumular carga en respuesta a un cambio en el potencial eléctrico.

Es habitual expresar la capacitancia en unidades reducidas medidas respecto a la capacitancia de Helmholtz, que se define como la capacidad debida a una capa de

iones de diámetro d en el modelo de Helmholtz de la doble capa eléctrica. La capacitancia de Helmholtz se calcula mediante la relación:

$$C_H = \frac{\epsilon}{d} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \quad (4)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, $\epsilon_0 = 0.005263 \frac{e^2 \text{\AA}^{-1}}{eV}$ y ϵ_r es la permitividad relativa (sin unidades).

Como vemos en las expresiones anteriores la energía queda expresada en eV (electron Voltios). Ahora bien, para determinar la capacitancia diferencial, aparte de calcular numéricamente la derivada de la carga almacenada, Q , en función del voltaje, V (Eq. (3)), lo que implicaría la realización de un número considerable de simulaciones a diferentes potenciales de electrodo, ¿cómo es posible obtener una estimación de la capacitancia diferencial mediante simulación? Pues bien, en una simulación a potencial constante la carga del electrodo es un observable que fluctúa, y cuyo valor medio viene dado por un promedio estadístico. En un sistema sometido a una diferencia de potencial V , la función de partición viene dada de manera esquemática por (Limmer, y otros, 2013).

$$Z(V) = \int d\mathbf{r} e^{-\beta U(\mathbf{r}, \mathbf{q}) - \beta QV} \quad (5)$$

donde, $\beta = 1/k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, $d\mathbf{r}$ denota una integración de volumen sobre las posiciones de las N partículas, y \mathbf{q} denota la configuración de todas las cargas del sistema (su valor), sometido a dos restricciones, el potencial entre los electrodos es V , y se ha de mantener la neutralidad de carga. Q representa la carga total de cada electrodo.

De esta manera, la carga media sería:

$$\beta \langle Q \rangle = \frac{\int d\mathbf{r} \beta Q e^{-\beta U(\mathbf{r}, \mathbf{q}) - \beta QV}}{\int d\mathbf{r} e^{-\beta U(\mathbf{r}, \mathbf{q}) - \beta QV}} = -\frac{\partial Z(V)}{\partial V} \quad (6)$$

Por lo que la capacitancia diferencial resulta:

$$C^d = \frac{\delta \langle Q \rangle}{\delta V} = \beta \langle (Q - \langle Q \rangle)^2 \rangle = \langle (\delta Q)^2 \rangle \quad (7)$$

En el caso de un condensador de doble capa eléctrica la capacitancia diferencial por unidad de área se puede calcular utilizando la fórmula:

$$C^\delta = \frac{C^d}{A} = \frac{\langle (\delta Q)^2 \rangle}{Ak_B T} + C_0 = \frac{\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2}{Ak_B T} + C_0 \quad (8)$$

donde $(\delta Q)^2$ es la fluctuación de carga, A es el área del electrodo, y C_0 es la capacitancia intrínseca, independiente de V y del número de partículas. Esta magnitud da cuenta de la fluctuación térmica de las cargas del electrodo en torno a los valores determinados por el método de potencial constante. Esta fluctuación térmica es resultado del movimiento de los átomos del electrodo (en nuestro modelo se consideran en posiciones fijas) y del efecto del movimiento térmico de las cargas del electrolito. Este valor se puede estimar a partir de la ecuación de la capacitancia diferencial (Eq. (3)) utilizando los valores de Q y V obtenidos de la simulación y determinando la capacitancia diferencial por diferenciación numérica. Una vez determinada la fluctuación de carga, C_0 se despeja de la ecuación de la capacitancia diferencial por unidad de área para el caso del condensador de doble capa eléctrica (Eq. (8)).

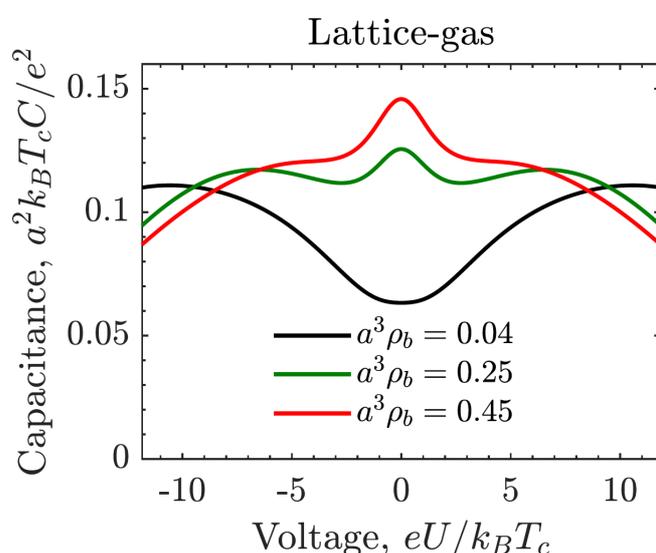


Figura 1. Curvas de capacitancia con forma de camello, pájaro y de campana, dependiendo de la densidad del electrolito. Tomado de C. Cruz, PhD Thesis, Varsovia, 2021.

En el caso de los EDL la temperatura también juega un papel importante en la respuesta de la capacitancia a los cambios de voltaje, pero aún no se ha llegado a un consenso sobre si la capacitancia aumenta o disminuye con la temperatura y en qué condiciones, por el número de factores implicados se han obtenido resultados experimentales contradictorios. Teóricamente, mediante un modelo de gas reticular tratado campo medio en el que se tienen en cuenta el tamaño finito de los iones en las interfaces IL-electrodo ha revelado que las interacciones estéricas influyen en la densidad de carga en las EDL, lo que lleva a la aparición de curvas capacitancia-voltaje de forma de camello, campana y pájaro, en lugar de la forma en U de Gouy-Chapman. Así por ejemplo en la figura 1, vemos como la forma de la curva capacitancia-voltaje varía según el valor de la densidad iónica para el modelo teórico mencionado (Limmer, y otros, 2013). Estos resultados fueron confirmados por (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022) mediante simulaciones a carga constante para un modelo

simple de IL, y en este TFM comprobaremos si las simulaciones a potencial constante confirman ese comportamiento.

1.3. Conceptos básicos para la modelización

La simulación molecular es una herramienta poderosa que permite el estudio detallado de sistemas complejos a nivel atómico y molecular. En este trabajo, vamos a emplear la dinámica molecular (MD, por sus siglas en inglés) para simular a carga constante un condensador de doble capa. Este estudio nos permitirá comprender mejor los procesos de carga que ocurren en este tipo de dispositivos.

La dinámica molecular es una técnica de simulación computacional que resuelve las ecuaciones de movimiento de Newton para cada partícula en el sistema. La ecuación de movimiento para una partícula en un campo conservativo (esto es, cuyas fuerzas derivan de un potencial) como en nuestro caso viene descrita por la primera ley de Newton:

$$-\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} = m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} \quad (9)$$

donde el primer término es la fuerza, m es la masa y la derivada segunda denota la aceleración.

En la MD, el potencial de interacción en nuestro caso incluye una componente de dispersión, representada por el potencial de Lennard Jones y componentes de Coulomb, debidas a las interacciones entre las cargas de los iones y del disolvente en el caso del agua, así como las interacciones de las cargas con el campo externo generado por la diferencia de potencial entre los electrodos. A partir de estas ecuaciones, una vez discretizado el tiempo, y dadas unas condiciones iniciales (e.g. posiciones de las partículas en una red, y una velocidad aleatoria de acuerdo a una distribución de Maxwell definida por la temperatura inicial del sistema), las posiciones y velocidades de las partículas se van actualizando con el tiempo.

En este proceso, para resolver las ecuaciones de movimiento, utilizaremos el algoritmo de Verlet. Este algoritmo es ampliamente utilizado en simulaciones de MD debido a su simplicidad y precisión. El algoritmo de Verlet para calcular la posición de una partícula es el siguiente:

$$r(t + dt) = 2r(t) - r(t - dt) + a(t)dt^2 \quad (10)$$

donde $r(t)$ es la posición en el tiempo t , $a(t)$ es la aceleración y dt es el paso de tiempo.

En nuestra simulación, vamos a mantener constante el número de partículas (N), el volumen (V) y la temperatura (T). Esto se conoce como el colectivo NVT o canónico. Para mantener la temperatura constante, necesitaremos usar un termostato, que en nuestro caso el de Nosé-Hoover (Allen & Tildesley, 1989) . Este termostato es ampliamente utilizado en simulaciones de MD debido a su capacidad para mantener la temperatura constante a lo largo de la simulación, es decir, mantiene constante la temperatura media, pese a que la temperatura instantánea sí que fluctúa.

En nuestra simulación, vamos a aplicar condiciones periódicas de frontera (PBC, por sus siglas en inglés) en las direcciones perpendiculares al electrodo, es decir, si los electrodos están situados a lo largo del eje Z, se aplican en el eje X e Y. Las PBC son útiles para simular sistemas infinitos a partir de una celda unitaria finita. Cuando una partícula cruza una frontera de la celda, aparece en el lado opuesto.

En nuestra simulación, vamos a tener fuerzas de largo alcance, debido a las interacciones electrostáticas, calculadas a través de la ley de Coulomb, lo cual implica tener en cuenta a todas las partículas del sistema.

Las fuerzas de largo alcance, como las fuerzas electrostáticas son aquellas cuyo valor del potencial de interacción tiene valores significativos para partículas separadas por $L/2$, siendo L el lado más corto de la caja de simulación. Esta es la distancia máxima entre partículas, para distancias mayores las interacciones se computan con las correspondientes imágenes en las celdas vecinas de nuestra muestra periódica de simulación. En el caso del potencial de Coulomb entre dos cargas eléctricas tenemos:

$$U_{coul}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_i q_j|}{r} \quad (11)$$

donde U_{coul} es el potencial, ϵ_0 es la permitividad del vacío, q_i y q_j son las cargas de las partículas (o los *sites* en el caso de moléculas) y r es la distancia entre las cargas.

Esta interacción es inversamente proporcional a la distancia, lo que significa que tiene un alcance muy largo y su truncamiento en una muestra finita introduciría errores inmensos en la energía.

En simulación molecular hay distintos procedimientos para tratar el largo alcance, que se basan en realizar el cálculo de la energía para la muestra infinita teniendo en cuenta la periodicidad. Como resultado la energía se descompone en una contribución par de corto alcance, y una contribución de N cuerpos que corresponda a una suma infinita en el espacio de Fourier. Esta última contribución se puede calcular de diversas formas, entre la que cabe mencionar, en primer lugar la más antigua, las sumas de Ewald, y un procedimiento más moderno conocido como método Particle Particle Particle Mesh (PPPM).

Las sumas de Ewald es un método clásico para el cálculo de fuerzas de largo alcance en sistemas periódicos. Este método resuelve el problema de calcular las interacciones de todas las partículas con todas las demás, reduciendo el problema a una serie convergente más rápidamente. El método de Ewald descompone la contribución energética de las interacciones de Coulomb en dos sumas: una en el espacio real y otra en el espacio recíproco. La suma en el espacio real considera solo interacciones a corta distancia entre pares de partículas, y la suma en el espacio recíproco considera las contribuciones de larga distancia entre imágenes periódicas y no se puede descomponer en una suma de pares. La ecuación de la suma de Ewald es:

Ewald summation

$$\begin{aligned}
 U_{qq} = & \underbrace{\sum_{1 \leq i < j \leq N_a} \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha \|\mathbf{r}_{ij}\|)}{\mathbf{r}_{ij}}}_{\text{real space}} - \underbrace{\frac{\alpha}{\pi^2} \sum_{j=1}^{N_a} q_j^2}_{\text{self energy}} \\
 & + \underbrace{\frac{1}{2\pi L} \sum_{\mathbf{n}=0} \frac{1}{\|\mathbf{n}\|^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 \|\mathbf{n}\|^2}{L^2 \alpha^2}\right) \left| \sum_{j=1}^{N_a} q_j \exp\left(\frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j\right) \right|^2}_{\text{reciprocal space}} \\
 \operatorname{erfc}(x) = & 1 - \frac{1}{2\pi} \int_0^x \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) dy
 \end{aligned} \tag{12}$$

donde U es la energía potencial, N es el número de partículas, q_i y q_j son las cargas de las partículas i y j, α es un parámetro de suavizado, r_{ij} es la distancia entre las partículas i y j.

La elección del parámetro α es importante en la suma de Ewald. Un valor de α demasiado pequeño dará lugar a una suma en el espacio real que converge lentamente, mientras que un valor de α demasiado grande dará lugar a una suma en el espacio recíproco que converge lentamente. Por lo tanto, se suele elegir α para equilibrar el costo computacional de las dos sumas (Darden, York, & Pedersen, 1993).

El método de PPPM es una técnica computacionalmente eficiente para calcular las fuerzas e interacciones de largo alcance. El PPPM la suma en el espacio real se mantiene como en el método de Ewald y la suma en el espacio de Fourier se aproxima repartiendo la densidad de carga de las partículas en una malla tri (o bi) dimensional sobre la que se pueden aplicar transformadas rápidas de Fourier (FFT). Es en este último detalle donde radica la mayor eficiencia del método PPPM. (Deserno, 1998)

La carga del condensador la vamos a simular a potencial constante, puesto que es la situación real que se produce durante la carga de los mismos, en el cual los electrodos mantienen una diferencia de potencial total constante, para lo cual vamos a emplear el paquete *fix electrode* de LAMMPS. Durante el proceso de carga, las partículas dentro del electrolito se mueven debido a la agitación térmica, la reorganización de los iones formando las capas iónicas, apantalla completamente las cargas de los electrodos, por lo que tras el proceso de carga el electrolito se convierte en un aislante y ya no hay transmisión de corriente entre las placas. Eso le proporciona la posibilidad de cargarse al condensador, y por consiguiente una capacitancia (relación entre carga y voltaje como veremos más abajo). El movimiento de iones y demás partículas es constante durante la carga y también una vez esté cargado el condensador, por lo que este movimiento de iones cerca de los electrodos hace que de forma localizada las cargas de los electrodos varíen debido al efecto de las cargas espejo, pero de forma global, los electrodos mantienen la diferencia de potencial constante. Esa fluctuación de las cargas de los electrodos nos permitirá determinar la capacitancia diferencial, a saber la respuesta del sistema (variación de la carga de los electrodos) ante un incremento infinitesimal del voltaje.

Obviamente si la simulación se realiza manteniendo una configuración (i.e. distribución fija) de carga en los electrodos, como en (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022) no es posible determinar las fluctuaciones de carga. Para considerar estas fluctuaciones explícitamente emplearemos un método de simulación a potencial constante (Ahrens-Iwers & Meißner, 2021), que básicamente consiste en determinar la energía total del sistema, incluyendo el efecto de la diferencia de potencial constante generada externamente (e.g. conexión a una batería): energía electrostática debida a las interacciones de todas las cargas y la energía correspondiente a los electrodos a un potencial fijo (en principio el producto del potencial externo, fijo, por la carga de cada átomo del electrodo). Una vez determinada esta energía que depende de los valores específicos de las cargas en cada átomo del electrodo, se ha de minimizar con respecto a ésta en cada paso de simulación. (Ahrens-Iwers & Meißner, 2021) y (Ahrens-Iwers, Janssen, Tee, & Meißner, 2022) han desarrollado un procedimiento muy eficiente a tal efecto que está implementado en LAMMPS y se explica brevemente en la sección de Métodos. En nuestro caso tenemos 680 átomos de carbono por electrodo, por lo que en total tendríamos 1360 variables cuyo valor ha de ser determinado para minimizar la energía total. En este caso tenemos que tener en cuenta todas las cargas y no podemos indicar que hay simetría, pues la configuración del electrolito en ambos lados será diferente. La minimización ha de respetar la condición de neutralidad de carga, que se cumple exactamente para el sistema solvente-iones, pero la carga en los electrodos es el resultado del método de simulación. Esta energía de la configuración de cargas del electrodo varía a lo largo de toda la simulación, puesto que depende de la posición las partículas del electrolito,

que es un fluido. Esta fluctuación de carga de los átomos de carbono de los electrodos, es necesaria para el cálculo de la capacitancia del condensador.

CAPÍTULO 2. MODELOS Y METODOLOGÍA

A continuación vamos a describir los modelos que se han empleado para el electrolito, el disolvente y los electrodos en este trabajo.

2.1. Modelo de líquido iónico en disolvente apolar

Tabla 1. Valores del potencial de interacción del modelo que utiliza líquido apolar como disolvente.

	A-A	B-B	A,B-C	C-C	A,B-D	C-D
ϵ (kcal/mol)	0.238	0.238	0.238	0.238	0.138	0.075
σ (Å)	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.8
r_c (Å)	6.0	6.0	6.0	12.0	6.0	4.265
$R_c(\text{Coulomb})$ (Å)	13.5	13.5			13.5	

Como ya hemos mencionado los líquidos iónicos tienen una componente apolar importante, lo que a diferencia de las sales inorgánicas permite su disolución en disolventes apolares. Aquí hemos tomado el modelo de (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022), en el que tendremos 3 componentes A (anión), B (catión) y C (disolvente). Las interacciones vienen dadas por un potencial de Lennard-Jones truncado y desplazado. Este artefacto numérico facilita el cálculo al disminuir el número de interacciones, y el desplazamiento se hace de modo que el potencial sea continuo en el radio de corte. Esto permite una mejor conservación de la energía en las simulaciones de dinámica molecular (Allen & Tildesley, 1989). La expresión utilizada es:

$$U(r_c) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] - U_c & \text{si } r \leq r_c \\ 0 & \text{si } r \geq r_c \end{cases} \quad (13)$$

siendo r_c la distancia de truncamiento, y:

$$U_c = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^6 \right] \quad (14)$$

Los parámetros de la interacción entre los componentes del electrolito y con los átomos del electrodo (D) se recogen en la tabla 1. Las unidades empleadas corresponden al tipo *real* del programa LAMMPS que es con el que se realizarán los cálculos de este trabajo (Thompson, y otros, 2022). El modelo es totalmente simétrico, salvo por los radios de corte, que es mayor para las interacciones disolvente-disolvente, y más pequeño para las interacciones disolvente-electrodo. De hecho

estas últimas son totalmente repulsivas, correspondiendo el valor utilizado al de un potencial Weeks-Chandler-Andersen (WCA). Obviamente a estas interacciones hay que añadir las correspondientes interacciones coulombianas entre los iones y con las cargas del electrodo. Estas últimas se determinan durante el proceso de simulación, y la carga de los cationes A se fija en $+0.25e$ y $-0.25e$ para B, siendo e la carga del electrón. Estas cargas reducidas incorporan de forma efectiva el efecto de la constante dieléctrica del medio, dado que al ser el disolvente apolar (y no polarizable) no se puede incorporar de forma explícita como efecto de la solvatación. El radio de corte para las interacciones Coulombianas en el espacio real se fija en 13.5 \AA . En el modelo así construido vemos que los iones tienen más afinidad entre ellos, y con los electrodos, de forma que el modelo tiene tendencia a la separación de fases soluto-disolvente, como se encontró en (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022), sucediendo aproximadamente a 315 K .

2.2. Modelo de líquido iónico en disolvente polar: agua TIP4P/2005

Los parámetros del modelo para los iones son prácticamente idénticos a los del sistema con disolvente apolar, salvo que ahora los diámetros son mayores, 4.4 \AA , en un intento de reflejar el tamaño más voluminoso de los aniones y cationes en un líquido iónico real. En un futuro se empleará un modelo molecular para modelar al menos uno de los iones. Las cargas se fijan también a $\pm 0.78e$, una carga mucho mayor que en la situación anterior. El hecho de emplear una carga fraccionaria intenta compensar de forma efectiva que no se tengan en cuenta efectos de polarizabilidad. En la tabla 2 se recogen los valores de los parámetros de interacción entre iones, así como ion-agua y electrolito-electrodo (D).

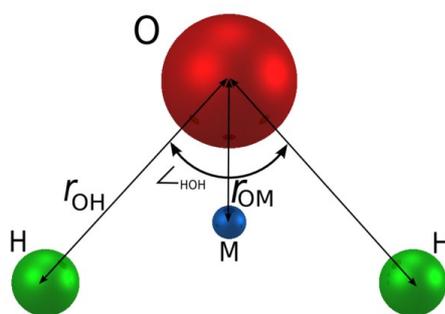


Figura 2. Geometría del agua TIP4P/2005.

Como mencionamos anteriormente, aquí emplearemos el modelo de agua TIP4P/2005 (Abascal & Vega, 2005), que es una representación simplificada de la molécula de agua pero que reproduce sus propiedades termodinámicas y estructurales más relevantes y por ello es uno de los más empleados. Es un modelo con 4 centros de interacción (de ahí el nombre), uno por cada átomo, y un centro

auxiliar M, tal y como se indica en la Figura 2. Los hidrógenos son centros de interacción puntuales que sólo tienen carga $+0.5564e$, y el centro auxiliar M, situado en la bisectriz del ángulo \overline{HOH} a una distancia $r_{OM}=0.1546\text{\AA}$ con una carga de $-1.1128e$.

Sólo el centro de interacción del oxígeno tiene interacciones dispersivas de Lennard-Jones, con $\epsilon_{OO} = 0.1852$ Kcal/mol y $\sigma_{OO} = 3.1589$ Å. El resto de interacciones cruzadas se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores del potencial de interacción del modelo que utiliza H₂O TIP4P/2005 como disolvente. La interacción agua-agua está descrita en el texto. A (catión), B (anión), O (oxígeno del agua), D (átomo de grafeno del electrodo). Para el modelo A'B'-TIP4P/2005, únicamente cambian los valores de $\epsilon_{A'A'} = \epsilon_{B'B'} = 0.438$ Kcal/mol.

	A-A	B-B	A,B-O	A,B-D	O-D
ϵ (kcal/mol)	0.238	0.238	0.238	0.075	0.075
σ (Å)	4.4	4.4	3.9	3.8	3.8
r_c (Å)	6.0	6.0	6.0	4.265	4.265
R_c (Coulomb) (Å)	13.5	13.5		13.5	

Las distancias de enlace del modelo son las habituales en el TIP4P/2005, a saber $r_{OH} = 0.9572\text{\AA}$, y $\widehat{HOH} = 104.52^\circ$. Junto con estas interacciones vamos a considerar también un modelo más propenso a la separación de fases que designaremos A'B'-TIP4P/2005, en el que únicamente cambia los valores de $\epsilon_{A'A'} = \epsilon_{B'B'} = 0.438$ Kcal/mol, es decir los componentes del líquido iónico tienen ahora una mayor afinidad, por lo que será más fácil la segregación del disolvente.

2.3. El electrodo de grafeno

Por consistencia con el estudio (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022), hemos empleado en las simulaciones con disolvente apolar electrodos formados por 2 láminas de grafeno. Durante las simulaciones a potencial constante se observa que la carga de la lámina contigua al electrolito es dos órdenes de magnitud mayor que la de la lámina interna. Para los voltajes considerados (del orden de 1V e inferiores) una tercera lámina interna tiene una carga negligible. La configuración de las láminas de grafeno se genera con el módulo *Nanotube builder* del código VMD (Humphrey, Dalke, & Schulten, 1996), con una distancia CC de 1.418 Å, una separación entre láminas de 3.35\AA , y unas dimensiones del electrodo de $48\text{\AA} \times 48\text{\AA}$, con un total de 1584 átomos de C por cada electrodo. En el caso de las simulaciones con agua, para disminuir el coste computacional se emplea únicamente una lámina de grafeno para cada electrodo.

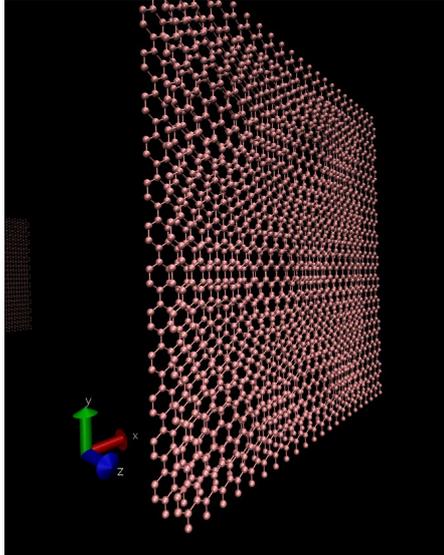


Figura 3. Configuración de las dos láminas del electrodo de grafeno (cátodo o ánodo)

2.4. Perfiles de densidad y ecuación de Poisson

La magnitud microestructural esencial para estudiar el comportamiento de los condensadores EDL es el perfil de densidad.

Si los electrodos están colocados perpendiculares al eje-z y con condiciones periódicas en los ejes x e y, el perfil de densidad a lo largo de una simulación se puede determinar a partir de la ecuación:

$$\rho_i(z) = \left\langle \frac{N_i\left(z + \frac{\Delta z}{2}, z - \frac{\Delta z}{2}\right)}{A\Delta z} \right\rangle \quad (15),$$

donde $N_i\left(z + \frac{\Delta z}{2}, z - \frac{\Delta z}{2}\right)$ denota el número de partículas de tipo i que se encuentran en el volumen de muestra entre $z + \frac{\Delta z}{2}$ y $z - \frac{\Delta z}{2}$, A es el área de la sección de la muestra de simulación paralela a los electrodos, y $\langle \dots \rangle$ representa el promedio estadístico sobre configuraciones estadísticamente independientes generadas a lo largo de la simulación.

Para las partículas cargadas (aniones y cationes) se define una densidad de carga, positiva o negativa de la forma:

$$\rho_{\pm}(z) = \sum_{i=\pm} Z_i^{\pm} \rho_i(z) \quad (16)$$

donde el sumatorio se realiza sobre los tipos de partículas de carga positiva o negativa respectivamente.

En nuestro caso sólo hay un tipo de cada, y se obtiene una densidad de carga total $\rho_c(z) = Z_+\rho_+(z) + Z_-\rho_-(z)$. La presencia de una densidad de carga implica que se ha de cumplir la ecuación de Poisson para el potencial electrostático dentro del condensador EDL, esto es dado un potencial Φ la densidad de carga debe satisfacer:

$$\frac{\rho_c(z)}{\epsilon} = \nabla^2 \phi(z) \quad (17)$$

donde en este caso $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ pues el campo va en la dirección z y el fluido es isótropo y homogéneo en las direcciones x e y. La ecuación anterior (Eq. (17)) se puede integrar en todo el espacio del condensador obteniendo:

$$\phi(z) = \phi(0) - \frac{1}{\epsilon} \int_0^z (z - z') \rho_c(z') dz' - \phi^{el}(z) \quad (18)$$

Suponiendo una distribución gaussiana de carga en los electrodos, es posible resolver analíticamente la ecuación de Poisson para obtener el correspondiente potencial para el electrodo

$$\phi^{el}(z) = \frac{1}{\epsilon} \sum_{i=1}^{n^{\circ} \text{ de capas}} \sigma_q(z_i) \delta_{zz_i} - \frac{1}{\eta \pi^2} e^{-\eta^2(z-z_i)^2} - (z - z_i)(1 + \text{erf}(\eta(z - z_i))) \quad (19)$$

donde $\sigma_q(z_i) = \frac{\sum_i q_i}{A}$ es la densidad de carga superficial del electrodo, el sumatorio se extiende a todos los átomos constituyentes del mismo.

En la ecuación del potencial a lo largo del eje z (Eq. (18)) es habitual definir $\phi(0) = 0$. Esta ecuación nos servirá como prueba de consistencia de nuestra simulación, para una dinámica molecular a potencial constante entre los electrodos, V, si la distancia entre los electrodos es L, se ha de cumplir que $\phi(L) = V$, esto es las densidades de carga han de ser consistentes a través de la ecuación de Poisson con la diferencia de potencial impuesta entre los electrodos.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los cálculos presentados en este trabajo se han realizado con LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). Este paquete de simulación emplea un poderoso lenguaje de script para controlar el proceso de simulación y es aplicable a una amplísima gama de sistemas. Para el postprocesado y presentación de hemos empleado un conjunto de scripts en Python desarrollados al efecto.

3.1. Unidades reducidas y configuración inicial

Magnitud	Unidad
Masa	g/mol
Distancia	Å
Tiempo	fs
Velocidad	Å/fs
Temperatura	K
Energía	Kcal/mol
Fuerza	(Kcal/mol)Å ⁻¹
Carga	E (carga del electrón)
Voltaje	V
Campo eléctrico	V/Å

Tabla 3. units real en LAMMPS.

LAMMPS puede emplear distintos sistemas de unidades. Por su facilidad de uso e interpretación aquí hemos empleado “*units real*”, que se definen en la Tabla 3. Por otra parte, en la representación de resultados resulta muchas veces conveniente utilizar unidades reducidas, en concreto en el caso del potencial, que en nuestro caso reduciremos empleando una temperatura de referencia de 315K, que es la temperatura estimada por (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022) como aquella a la que se produce la separación de fases soluto disolvente. Así, el potencial electrostático reducido será:

$$\frac{eU}{k_B T_c} = \frac{eU(eV)}{8.617133 \times 10^{-5}(eVK^{-1})T_c(K)} \quad (20)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, e la carga del electrón y T_c es 315K.

La capacitancia es otra cantidad que representaremos en unidades reducidas, como hemos mencionado escalada con respecto a la capacitancia de Helmholtz, utilizando la ecuación de la capacitancia de Helmholtz (Eq. (4)), expresamos C_H en $eV^{-1}\text{Å}^{-2}$,

utilizando el diámetro de iones expresado en Å ($d=3.4$ Å en nuestro caso) y la capacitancia escalada viene dada por la relación:

$$\frac{C}{C_H} = \frac{d(\text{Å})\sigma_q \left(\frac{e}{\text{Å}^2}\right)}{0.005263U(V) \left(\frac{e^2\text{Å}^{-1}}{eV}\right)} \quad (21)$$

donde σ_q es la densidad de carga superficial del electrodo (en $\frac{e}{\text{Å}^2}$). Obviamente el cociente $\frac{C}{C_H}$ resultante es adimensional.

Construir una configuración inicial para entrada en LAMMPS es un problema relativamente complejo para un sistema como el nuestro en el que el fluido está confinado. Para ello, en el caso más simple de un solvente apolar formado por partículas esféricas, creamos una configuración inicial no confinada mediante un código propio, con todas las partículas colocadas en una red cúbica centrada en el cuerpo (bcc), con un total de 173 aniones, 173 cationes y 1382 partículas de disolvente, en posiciones aleatorias, con una densidad total de 0.01 partículas/Å³. Utilizando el lenguaje de scripting de LAMMPS, esa configuración se replica en la dirección z (*replicate 1 1 3*) y se equilibra el sistema a 350K y una atmósfera de presión durante un nanosegundo (con un paso de tiempo de 1fs). Se guarda la configuración final y mediante un script de Python se leen las posiciones y se colocan entre los electrodos de grafeno dejando una separación de 7Å entre las partículas de fluido y el electrodo más interno.

En el caso del agua la situación es más compleja, la configuración que se obtiene de LAMMPS después de equilibrar el sistema iones+agua no confinado es periódica, si se introducen las posiciones atómicas sin más entre los electrodos los enlaces de las moléculas de H₂O en los límites pueden quedar rotos. Para evitarlo, el sistema inicial se equilibra unos pocos pasos y el volcado de coordenadas se hace en el formato sin plegar (*unwrapped*), es decir eliminando la periodicidad del sistema. Eso obligará a un posterior equilibrado más largo del sistema ya con electrodos, e incluso a un potencial desplazamiento de los electrodos para mantener las presiones en valores razonables y evitar la formación de burbujas si las condiciones iniciales se corresponden con las de separación líquido-vapor. Este desplazamiento se puede realizar en LAMMPS con un **fix group-ID move args**. Obviamente hay que monitorizar los valores del tensor de presión P_{xx} y P_{yy} .

3.2. Simulaciones con disolvente apolar

Como hemos mencionado anteriormente, en la primera parte de este trabajo vamos a realizar simulaciones a potencial constante entre los electrodos y se compararán con los obtenidos por (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022) para carga constante. En ese trabajo se observó un incremento de la capacitancia total a medida que las condiciones termodinámicas se acercaban a la separación de fases. Comprobaremos si la capacitancia diferencial obtenida a partir de las fluctuaciones de carga en el electrodo muestra el mismo comportamiento.

Partiendo de las configuraciones iniciales descritas anteriormente, manteniendo fijas las posiciones de los átomos de los electrodos, hemos equilibrado los sistemas durante 0.5 ns y determinado promedios estadísticos durante 1ns almacenando un total de 2000 configuraciones. El paso de tiempo se fijó en 2 fs por ser un sistema simple formado por partículas esféricas. Las contribuciones de Coulomb calculadas con el método PPPM se determinan con un error de 10^{-4} . El rendimiento de la simulación es de 1.04 ns/día sobre 8 núcleos de un equipo con Intel Xeon Gold 5128R.

Hemos realizado dos simulaciones a potencial constante a unas temperaturas de 315 y 500 K (es decir, 1.0 y 1.6 T/T_c respectivamente), y 0.01 partícula/Å⁻³, con una fracción molar de líquido iónico de $x_A=x_B=0.1$, y para diferencias de potencial de 0.01 V, 0.21V, 0.41V, 0.61V, 0.81V y 1.01V . La densidad total empleada es extremadamente baja y es la que corresponde al estudio de (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022) en el que el valor se fijó a partir de las predicciones teóricas para obtener el efecto de incremento de capacitancia de forma apreciable. En realidad, el valor usado corresponde a un vapor supercrítico no muy denso. Los resultados para la densidad superficial de carga obtenidos a partir de las simulaciones a potencial constante y los correspondientes a carga constante de (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022) se recogen en la Figura 4. Hay que recordar que los voltajes de la Figura 4 se obtuvieron integrando las densidades carga simuladas mediante la ecuación de Poisson (Eq. (17)). Se observa claramente que hay una concordancia prácticamente cualitativa.

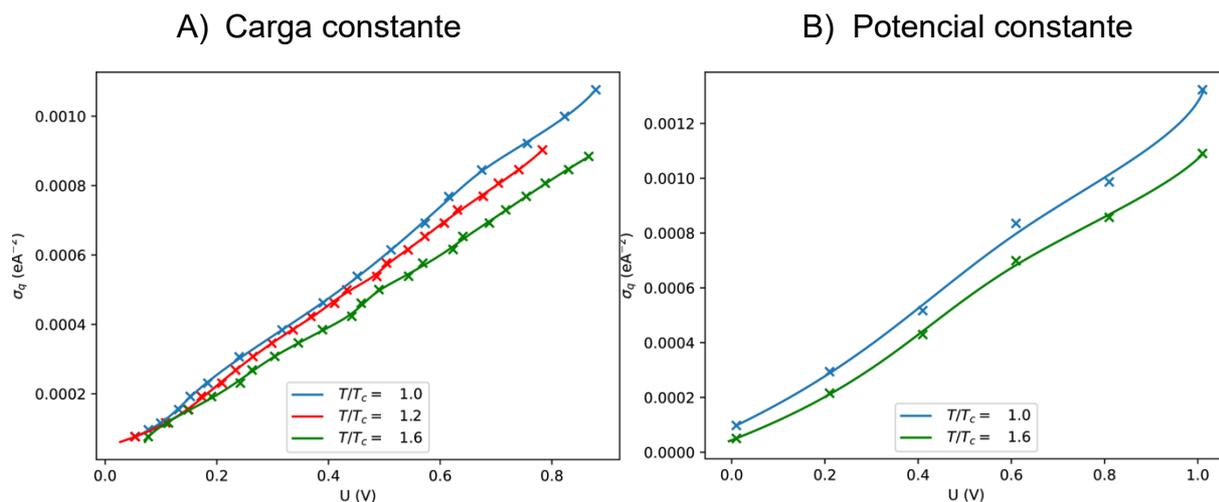


Figura 4. Densidad de carga superficial del electrodo frente a la diferencia de potencial. En la gráfica A podemos ver la gráfica de una simulación a carga constante para las temperaturas de 1, 1.2 y 1.6 T/T_c . [Comunicación privada] En la gráfica B podemos ver la gráfica realizada con nuestros cálculos a potencial constante y temperaturas de 1, y 1.6 T/T_c .

A través de la gráfica A (carga constante) y B (potencial constante), podemos observar que durante el proceso de carga de nuestro sistema, la densidad de carga superficial del electrodo se comporta igual en ambos casos, arrojando unos valores muy parecidos en los mismos rangos de temperatura y diferencia de potencia. Aunque el comportamiento global muestra una dependencia casi lineal (lo que nos permite calcular con una buena aproximación C_0 para su uso en la (Eq. (8)), se observan ciertas desviaciones que se apreciarán mejor en la capacitancia diferencial.

La consistencia de nuestros resultados se puede valorar mediante el proceso de integración de las densidades de carga y resolución de la ecuación de Poisson. Esto está ilustrado en la Figura 5 para las dos temperaturas, donde además se incluyen las densidades totales integradas, definidas como:

$$\rho_c^I(z) = \int_0^z (Z_+ \rho_+(z') + Z_- \rho_-(z')) dz' \quad (22)$$

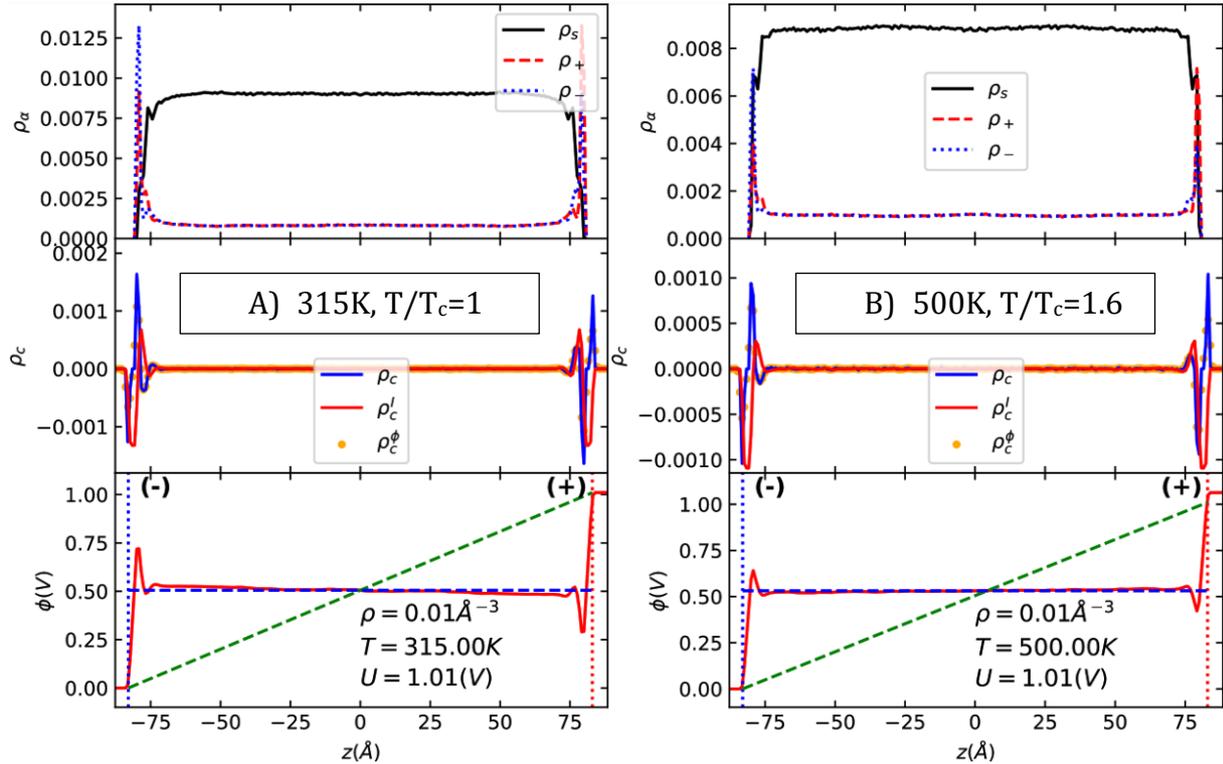


Figura 5. Densidades numéricas por especie (gráficos superiores), densidad de carga, ρ_c , densidad de carga integrada, ρ_c^I , y densidad de carga obtenida aplicando la ecuación de Poisson, $\epsilon \nabla^2 \phi = \rho_c^\phi$ (gráficos intermedios). Esta última, indicada por círculos naranja es totalmente consistente con la determinada directamente de la simulación. El potencial de Poisson se representa en los gráficos inferiores y con línea punteada verde se marca el potencial correspondiente al condensador con vacío como dieléctrico para la diferencia de potencial de 1.01V

y donde además, por consistencia, se vuelve a recalcular la densidad de carga total a partir del potencial de Poisson usando la forma diferencial de su ecuación. Podemos ver que dentro del condensador, tras la doble capa se produce un apantallamiento total y la carga integrada es cero. Lo mismo sucede con el potencial de Poisson que es totalmente constante (esto es el campo, es cero) tras doble capa. Finalmente se observa una diferencia en torno a uno por cien en el potencial integrado (líneas rojas en el gráfico inferior) y el potencial de los electrodos, marcado como el valor de la línea punteada verde al final del electrodo. Vemos pues que los resultados están suficientemente equilibrados, y que hay consistencia entre el valor del potencial impuesto entre los electrodos y las densidades de carga generadas.

El paso siguiente es determinar la capacitancia total y la capacitancia diferencial empleando las expresiones de la capacitancia (1), ecuación de la capacitancia diferencial por unidad de área para el caso del condensador de doble capa eléctrica (Eq. (8)) y la reducción de unidades de la ecuación (Eq. (21)), dado que vamos a presentar los resultados escalados con la capacitancia de Helmholtz. Los resultados obtenidos para la serie de diferencias de potencial mencionada anteriormente y para la temperatura de separación de fases 1.0 y 1.6 T/T_c están representados en la Figura

6, junto con los correspondientes obtenidos por (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022) en simulaciones a carga constante.

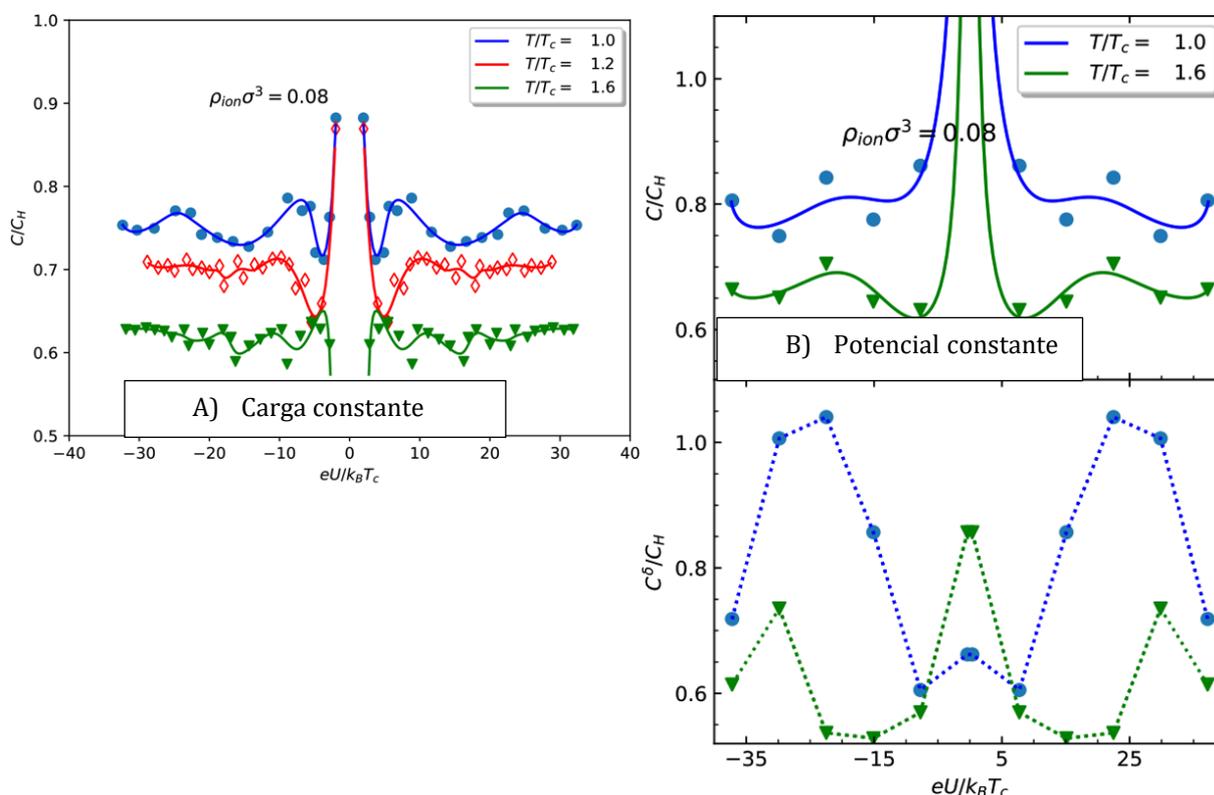


Figura 6. A) Capacitancia total determinada en simulaciones a carga constante por (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022). B) Capacitancia total (gráfico superior) y diferencial (gráfico inferior) determinada en simulaciones a U constante.

Cuando se comparan los valores de capacitancia total obtenidos por ambos métodos (gráficas superiores) se observa una buena concordancia. Evidentemente hay detalles que en la figura de la derecha no aparecen reflejados por la menor cantidad de voltajes simulados. En ambos casos se observa un incremento de un 30% como mínimo en la capacitancia al acercarse a la separación de fases. El mismo efecto se observa en la capacitancia diferencial. Los cálculos teóricos de (Cruz, Ciach, Lomba, & Kondrat, 2019) identificaron este aumento precisamente en la capacitancia diferencial. Posteriormente se confirmó que la capacitancia total exhibía el mismo comportamiento (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022). La forma de ave de la curva C-U se ve también confirmada en nuestras nuevas simulaciones. De forma cualitativa es posible entender este aumento de capacitancia (esto es de carga acumulada para el mismo voltaje) si se piensa que las fluctuaciones de concentración hacen que se formen agregados de partículas cargadas que se van a acumular más fácilmente para formar la doble capa, esto es, la segregación de disolvente-iones motivada por las fuerzas electrostáticas necesaria para formar la EDL se ve favorecida por una segregación de origen termodinámico. Este efecto de formación de agregados se observa perfectamente en el gráfico izquierdo de la Figura 7. Iones A y B (verde y morado) aparecen en clusters bien definidos rodeados por un mar de disolvente C

(azul claro). En las proximidades de los electrodos es visible la formación de la doble capa de iones .

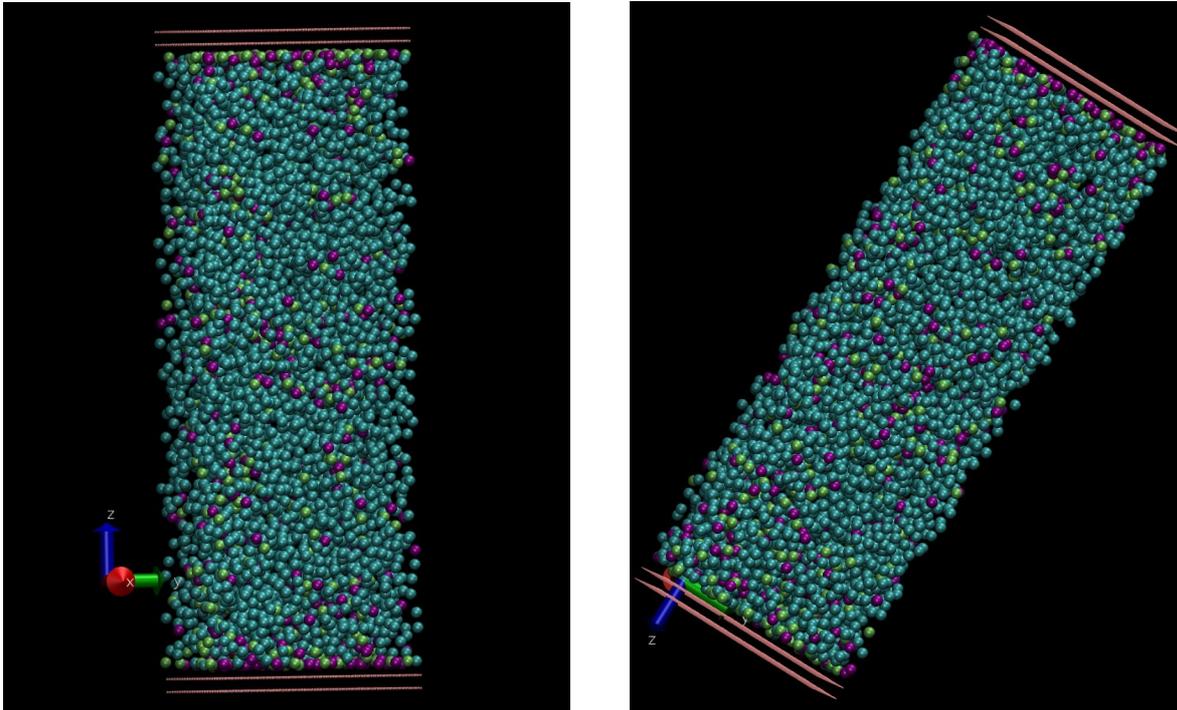


Figura 7. Configuraciones del condensador EDL cerca de la separación de fases (315K, izquierda) y en la zona homogénea (500K, derecha) para una diferencia de potencial de 1.01V.

En el gráfico derecho que corresponde a la simulación a 500K ($1.6T_c$) la doble capa sigue siendo perfectamente visible cerca de los electrodos, pero ahora vemos que, si bien se mantiene un cierto grado de agregación (porque los iones tienden siempre a formar pares neutros) la distribución de iones es mucho más uniforme en el disolvente. La consecuencia es que el coste energético para formar la doble capa es mayor, y por ende a igual voltaje menor carga almacenada, esto es menor capacitancia. Este efecto como hemos visto es apreciable tanto en la magnitud total como en la diferencial.

3.3. Simulaciones con disolvente polar: agua TIP4P/2005

Como mencionamos en 2.2 vamos a considerar dos modelos, un AB-TIP4P/2005 donde el líquido iónico es muy similar al estudiado en 3.2, y un modelo A'B'-TIP4P/2005 en el que la tendencia a la segregación del disolvente es mayor. Los parámetros de las interacciones están descritos en la Tabla 2. El equilibrado se realizó durante 0.5 ns con un paso de tiempo de 0.5 fs, y la fase de producción se realizó durante 3.75 ns con un paso de tiempo de 0.75 ns. La reducción de los pasos de tiempo respecto al caso apolar es necesaria por la naturaleza del integrador empleado. LAMMPS no permite el uso del algoritmo SHAKE para restringir enlaces y ángulos en las moléculas cuando éstas tienen más de tres centros de interacción, como es el caso del agua TIP4P. Por ellos es necesario emplear un *fix group_id*

rigid/nvt, donde la molécula de agua se trata como un cuerpo rígido y la integración se realiza sobre posiciones y orientaciones. Este integrador se combina con un integrador NVT normal (sobre posiciones) para los iones. Para pasos de tiempo mayores la simulación en presencia de un campo externo se vuelve inestable. El número de iones A y B es de 519, y el número de moléculas de agua es de 4146, con lo que de nuevo $x_A = x_B = 0.1$ manteniéndose la composición.

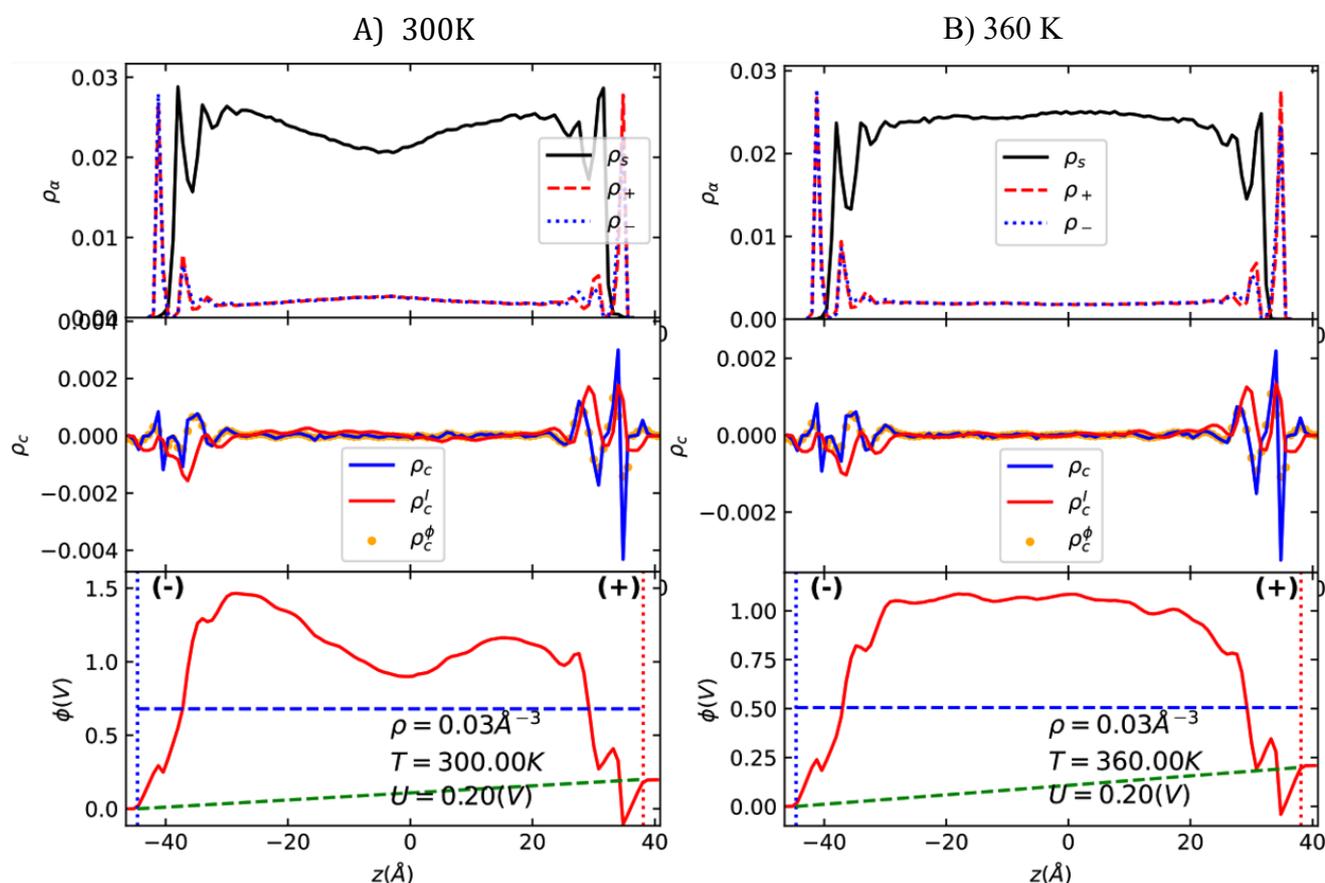


Figura 8. Resultados para disolvente polar (agua TIP4P/2005) e iones AB. Densidades numéricas por especie (gráficos superiores), densidad de carga, ρ_c , densidad de carga integrada, ρ_c^I , y densidad de carga obtenida aplicando la ecuación de Poisson, $\epsilon \nabla^2 \phi = \rho_c^\phi$ (gráficos intermedios). Esta última, indicada por círculos naranja es totalmente consistente con la determinada directamente de la simulación. El potencial de Poisson se representa en los gráficos inferiores y con línea punteada verde se marca el potencial correspondiente al condensador con vacío como dieléctrico para la diferencia de potencial de 0.20V.

La densidad empleada ahora es de 0.0265 partículas/ \AA^3 , un poco baja comparada con el valor no confinado de 0.03345 \AA^3 . No obstante hay que tener presente que para estimar el valor en confinamiento más adecuadamente habría que emplear un procedimiento más elaborado como el descrito en (Pisarev & Kalinichev, 2022) basado en poliedros de Voronoi, y así mismo emplear una técnica más sofisticada para que el fluido dentro de las placas satisfaga las condiciones de equilibrio con el fluido no confinado. Comparado con el sistema con disolvente apolar, el coste computacional es obviamente mayor porque el número de centros de interacción se multiplica por 4 en el caso del disolvente molecular. El rendimiento de la simulación es de 0.611 ns/día sobre 8 núcleos de un equipo con Intel Xeon Gold 5128R.

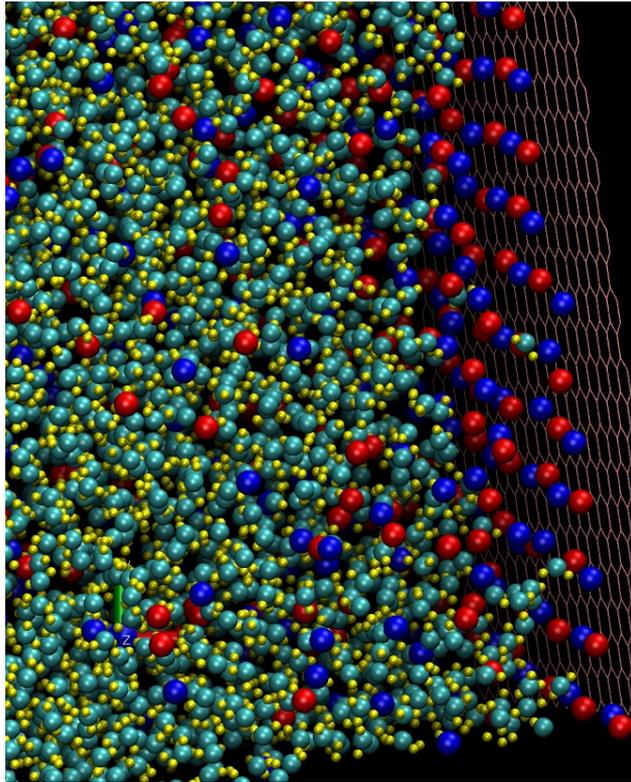


Figura 9. Estructura del electrolito cerca del cátodo. Se observa la doble capa formada por aniones, A^- (rojo), cationes, B^+ (azul), y los oxígenos (cian) e hidrógenos (amarillo) del agua.

Los perfiles de densidad y potenciales de Poisson obtenidos para 300K y 360K se representan en la Figura 7. Inmediatamente salta a la vista que ahora los perfiles de densidad no son simétricos, y ello es debido a la anisotropía del disolvente, y cómo se va a estructurar (solvatar) los aniones A^- , que tenderán a estar más cerca de los H^+ , y los cationes B^+ , con el O^{2-} preferentemente más cerca.

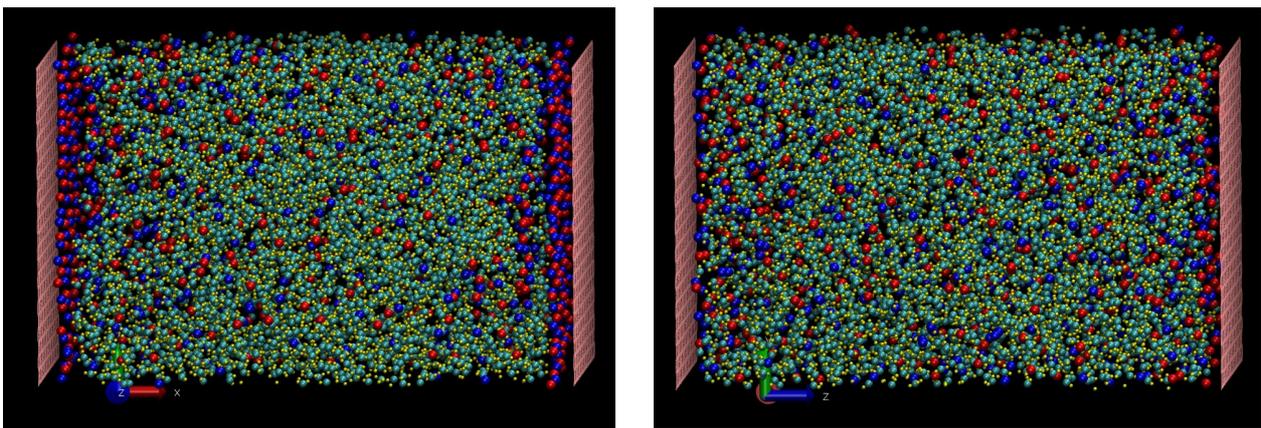


Figura 10. A la izquierda tenemos la figura 10a (instantánea del sistema AB- H_2O a 360K) y a la derecha la figura 10b (instantánea del sistema A'B'- H_2O a 200K en proceso de segregación).

En la notación hemos usado los valores de las valencias no las cargas reales del modelo que se indicaron en la sección 2.2. Este efecto es visible en la instantánea presentada en la Figura 9.

Vemos que a diferencia de los resultados para el sistema con disolvente apolar, ahora en el centro del condensador se siguen observando ciertas fluctuaciones de carga neta, el apantallamiento no es completo si no que se aprecian capas, eso es debido una vez más a la estructura de solvatación del disolvente. El efecto es obviamente más visible a T más baja. Esto se traduce en que el potencial de Poisson, si bien exhibe todavía consistencia con el potencial de los electrodos prefijado en las condiciones iniciales de la simulación (en este caso nos hemos limitado a una única simulación con una diferencia de potencial de 0.20 V), toma valores no nulos en la parte central del condensador, con pequeñas fluctuaciones y campos pequeños (y en direcciones opuestas) en el caso de 360K, y campos más significativos para 300K. Esto es probablemente un indicador de que la simulación no ha alcanzado todavía un equilibrio completo, si bien después de los 0.5 ns de equilibrado las componentes energéticas parecen haberse estabilizado.

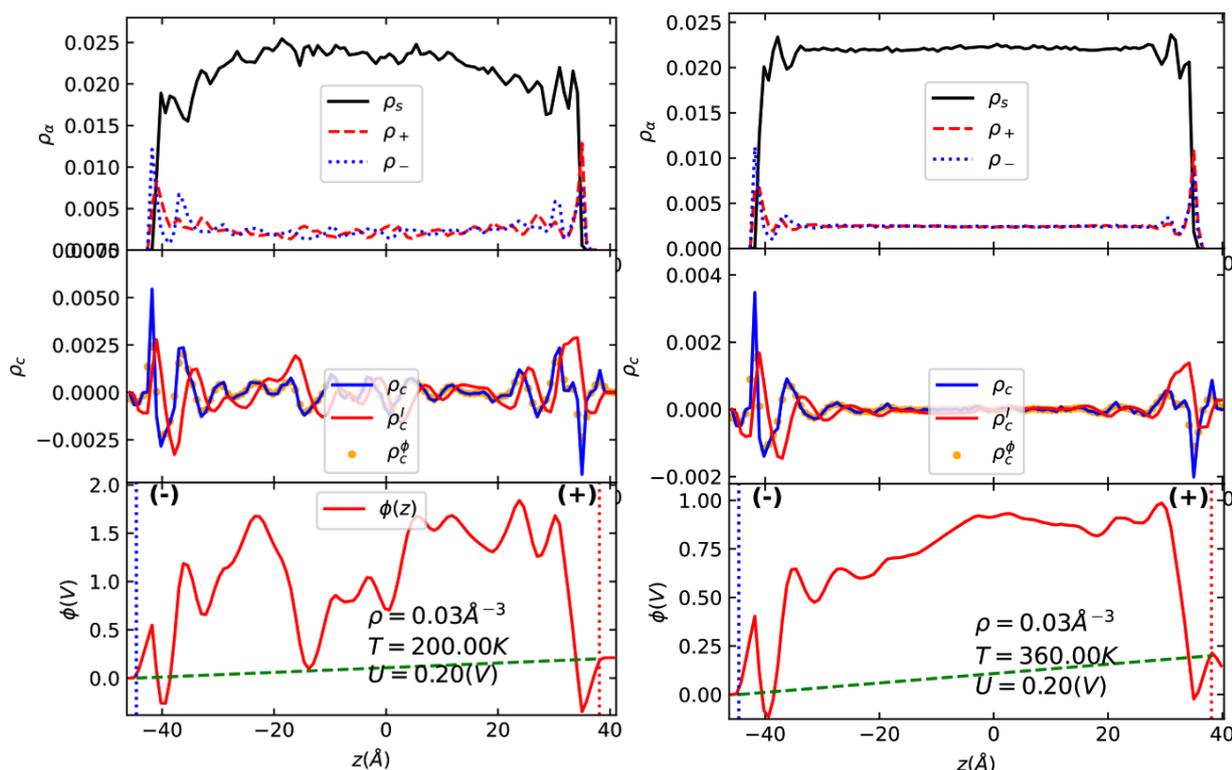


Figura 11. Resultados de densidades numéricas, de carga y potencial de Poisson para disolvente polar (agua TIP4P/2005) e iones A'B' con tendencia a la segregación con una diferencia de potencial entre electrodos de 0.20V . Curvas y etiquetas como en la figura 8.

Como mencionamos anteriormente hemos estudiado también un sistema que en principio debería presentar una mayor tendencia a la separación, A'B'-H₂O. En la figura 10 vemos dos instantáneas comparando el sistema de alta temperatura con los parámetros estándar y el sistema con mayor tendencia a la segregación a baja

temperatura. Se observa un grado muy considerable de formación de agregados A'B' en este último caso, tal y como era de esperar.

Los perfiles de densidad para la temperatura más baja (200K) y más alta (360K) se presentan en la Figura 11. En comparación con la figura 8 se observa un aumento significativo de las oscilaciones en la densidad de carga, por la mayor tendencia a la agregación, y el comportamiento irregular del potencial de Poisson en el interior del condensador. Con todo, la diferencia de potencial de Poisson en los electrodos es consistente con la diferencia de potencial de entrada. Las oscilaciones son particularmente intensas a 200K, precisamente por la cercanía a la zona de separación de fases y la extensión de agregados visible en la figura 10b.

Finalmente, en la Tabla 4 presentamos los resultados obtenidos para la capacitancia total y diferencial para un único potencial (0.20V) y varias temperaturas.

Sistema	T (K)	σ_q (eÅ ⁻²)	$\langle(\delta Q)^2\rangle/A$ (e ² Å ⁻²)	C (eV ⁻¹ Å ⁻²)	C^δ (eV ⁻¹ Å ⁻²)
A+B+H ₂ O	300	0.000508	0.0000504	0.0024	0.00186
	360	0.000423	0.0000578	0.0020	0.00131
A'+B'+H ₂ O (tendencia a la separación)	200	0.001083	0.0000592	0.0052	0.00343
	300	0.000813	0.0000860	0.0039	0.00316
	360	0.000807	0.0001230	0.0038	0.00285

Tabla 4. Densidad de carga superficial, σ_q , fluctuación de la carga por unidad de área, $\langle(\delta Q)^2\rangle/A$, capacitancia, C, y capacitancia diferencial, C^δ , para dos electrolitos usando agua TIP4P/2005, con los parámetros ajustados para favorecer la segregación del disolvente en el caso A'B'-H₂O.

Se observa en ambos modelos que las dos magnitudes aumentan al disminuir la temperatura, al igual que sucedía en el modelo con solvente apolar. Este comportamiento es característico de sistemas en los que hay cierta tendencia a la separación, muchos condensadores EDL presentan el opuesto, dado que una mayor temperatura típicamente favorece la movilidad iónica. Finalmente, comparando el modelo A'B'-H₂O con el AB-H₂O se observa un aumento de las capacitancias en un factor ~2, que es muy notable. Aunque se trata de resultados muy preliminares, podemos inferir con bastante seguridad que efectivamente cuando se potencian las fluctuaciones de concentración se producen incrementos muy considerables de la capacitancia, y por ende de la capacidad de almacenamiento energético. En el caso del modelo con solvente apolar vimos que un acercamiento a la temperatura de segregación incrementaba la capacidad ~30 %. En el caso del solvente polar los efectos de la temperatura son menos notables para el modelo AB-H₂O en el que hay muy poca tendencia a la separación de fases, algo más para el A'B'-H₂O, pero cuando se comparan ambos modelos el incremento es cercano al 100%.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

Las conclusiones fundamentales de este trabajo son:

- Hemos demostrado que las simulaciones a potencial constante en el modelo propuesto por (Cruz, Lomba, & Ciach, 2022), confirman las conclusiones de estos autores, a saber: el incremento de fluctuaciones de concentración inducido por la proximidad a la zona de separación de fases soluto-disolvente incrementan la capacitancia, tanto global como diferencial, y dan lugar a curvas C-V con forma de “ave”.
- Se observa en una consistencia notable entre la densidad de carga resultante de la simulación y la diferencia de potencial de los electrodos a través de la ecuación de Poisson. El efecto de la doble capa es visible en un apantallamiento completo de la carga de los electrodos en el interior del condensador a partir de 0.5nm.
- Cuando se emplea un disolvente polar como el agua, el apantallamiento es menos eficiente, es prácticamente completo a 1nm de los electrodos pero la densidad de carga presenta unas fluctuaciones espaciales que se reflejan en el potencial de Poisson, que a diferencia de la situación con disolvente polar con simetría esférica, ahora toma valores no nulos y con ciertas oscilaciones, si bien se mantiene la consistencia entre los valores del mismo en los electrodos y la diferencia de potencial constante fijada en la simulación.
- En lo que se refiere a la capacitancia, se produce un modesto incremento al disminuir la temperatura (si bien los resultados son menos fiables por el incremento de fluctuaciones).
- Quizá el resultado más significativo en las simulaciones con disolvente polar es el notable incremento de la capacitancia cuando las interacciones soluto-disolvente se ajustan para favorecer la segregación de la mezcla. En este caso vemos que la capacitancia (y de la misma manera la energía almacenada) se duplica. Este resultado concuerda con el efecto observado en el caso de solvente apolar, sólo que en este último caso la segregación venía inducida por el descenso de la temperatura.

En definitiva, como conclusión general de este trabajo, podríamos decir que una estrategia para mejorar este tipo de condensadores EDL implicaría seleccionar componentes químicos que presenten separaciones de fases microestructurales con facilidad, en las que un componente forma una fase bicontinua de dimensiones nanométricas. De esta forma se pueden evitar los efectos indeseados de una separación de fases total, en la que por ejemplo se puede producir una distribución inhomogénea de los iones en la doble capa quedando separados por solvente segregado, mientras que se mantienen las características que potencial el aumento de capacitancia. Por otra parte, como hemos visto, hay que seleccionar en la medida

de lo posible unas condiciones de trabajo (en particular la temperatura) que maximicen las fluctuaciones de densidad, y por tanto la capacidad. Esto no siempre es posible en aplicaciones prácticas.

REFERENCIAS

- Abascal, J. L., & Vega, C. (2005). A General Purpose Model for the Condensed Phases of Water: TIP4P/2005. (123).
- Ahrens-Iwers, L., & Meißner, R. (2021). Constant potential simulations on a mesh. (155).
- Ahrens-Iwers, L., Janssen, M., Tee, S., & Meißner, R. (2022). ELECTRODE: An electrochemistry package for atomistic simulations. (157).
- Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (1989). Computer simulation of liquids.
- Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (1989). Computer Simulation of Liquids.
- Bazant, M. Z., Storey, B. D., & Kornyshev, A. A. (2011). Double layer in ionic liquids: overscreening versus crowding. (106).
- Burke, A. F. (2007). Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. (173).
- Cruz, C., Ciach, A., Lomba, E., & Kondrat, S. (2019). Electrical Double Layers Close to Ionic Liquid–Solvent Demixing. (123).
- Cruz, C., Lomba, E., & Ciach, A. (2022). Capacitance response and concentration fluctuations close to ionic liquid-solvent demixing. *Journal of Molecular Liquids*.
- Darden, T., York, D., & Pedersen, L. (1993). Particle mesh Ewald: An N·log(N) method for Ewald sums in large systems. (98).
- Deserno, M. (1998). How to mesh up Ewald sums. (109).
- Earle, M. J., & Seddon, K. R. (2000). Ionic liquids. Green solvents for the future. (72).
- Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. (1996). VMD - Visual Molecular Dynamics. (14).
- Lewandowski, A., & Świdarska-Mocek, A. (2000). Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies. (194).
- Limmer, D. T., Merlet, C., Salanne, M., Chandler, D., Madden, P. A., Roij, R. v., & Rotenberg, B. (2013). Charge Fluctuations in Nanoscale Capacitors. (111).
- Pisarev, V. V., & Kalinichev, A. G. (2022). Couette flow of pentane in clay nanopores: Molecular dynamics simulation.
- Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., . . . Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. (271).