

Les matériaux pour l'énergie : quels défis pour la chimie théorique ?

Le cas des batteries Li-ion

Anne-Laure Dalverny et Marie-Liesse Doublet

Résumé

Dans le domaine de l'énergie, la modélisation de dispositifs électrochimiques, comme les piles à combustible, les batteries rechargeables, les cellules photovoltaïques ou encore les photo-batteries, qui allient conversion et stockage de l'énergie, reste un véritable défi pour le théoricien. Face à la très grande diversité des problématiques théoriques liées à chacun de ces dispositifs, le choix est fait ici de restreindre l'étude aux batteries rechargeables (accumulateurs électriques), et en particulier aux dispositifs basés sur la technologie Li-ion. Ces dispositifs suscitent un très vif intérêt auprès de la communauté scientifique depuis une quinzaine d'années et soulèvent encore bien des questions auxquelles le théoricien doit répondre, soit en levant les verrous méthodologiques, numériques et techniques des méthodes théoriques existantes, soit en développant de nouvelles méthodes. L'objectif de cet article est donc de mettre en lumière certains des verrous liés au traitement théorique de ces systèmes complexes et de dresser un état des lieux des techniques et méthodologies en cours de développement dans ce domaine pour répondre à l'un des grands défis de notre siècle en matière de stockage (électrochimique) de l'énergie.

Mots-clés

Chimie théorique, matériaux, énergie, stockage, batterie Li-ion, modélisation.

Abstract

Materials for energy storage: challenges and related issues for theoretical chemistry

In the field of energy materials research, the computational modeling of electrochemical devices such as fuel cells, rechargeable batteries, photovoltaic cells or photo-batteries that combine energy conversion and storage represents a great challenge for theoreticians. Given the wide variety of issues related to the modeling of each of these devices, this article is restricted to the study of rechargeable batteries (accumulators) and more particularly Li-ion batteries. The objective of this paper is to highlight some of the key problems related to the theoretical treatment of these complex systems and to present some of the state-of-the-art regarding computational techniques and methodologies that are being developed in this area to meet one of our greatest challenges in the development of materials for electrochemical energy storage.

Keywords

Theoretical chemistry, materials, energy storage, Li-ion batteries, computational modeling.

Les batteries Li-ion

Principe de fonctionnement

Depuis leur mise sur le marché en 1991 par Sony, les accumulateurs au lithium n'ont cessé de se développer et sont aujourd'hui présents dans la plupart de nos appareils portables (ordinateurs, téléphones, outils...) et dans nos véhicules électriques hybrides [1]. Comme le montre la *figure 1*, une batterie au lithium est constituée de deux électrodes de potentiels électriques différents qui sont reliées entre elles par un circuit électrique (assurant le transport des électrons) et séparées par un électrolyte liquide ou solide (assurant le transport des ions Li^+). Au cours de la décharge, les ions Li^+ et les électrons passent de l'électrode négative (bas potentiel) vers l'électrode positive (haut potentiel) *via* l'électrolyte et le circuit électrique, respectivement. Deux réactions d'oxydo-réduction surviennent alors simultanément aux deux électrodes : une oxydation à l'électrode négative initialement riche en lithium ($\text{LiAn} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{An}$) et une réduction à l'électrode

positive initialement pauvre en lithium ($\text{Cat} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiCat}$). Le potentiel d'équilibre moyen de la batterie (V) est alors directement relié à la différence de potentiel chimique du lithium entre les deux électrodes ($\mu_{\text{Cat}}^{\text{Li}}$, $\mu_{\text{An}}^{\text{Li}}$), et donc à l'enthalpie libre réactionnelle ($\Delta_r G$) de l'équilibre chimique global $\text{Cat} + \text{LiAn} \rightarrow \text{LiCat} + \text{An}$:

$$V = -\frac{1}{F}(\mu_{\text{Cat}}^{\text{Li}} - \mu_{\text{An}}^{\text{Li}}) = -\frac{1}{F}\Delta_r G \quad (1)$$

Au cours de la charge, l'application d'un potentiel extérieur permet de replacer les deux électrodes dans leur état initial en inversant les deux réactions électrochimiques : une oxydation à l'électrode positive qui devient alors l'anode (An) et une réduction à l'électrode négative qui devient alors la cathode (Cat).

Performances

Comme pour tous les accumulateurs électrochimiques, les performances d'une batterie Li-ion sont définies par rapport

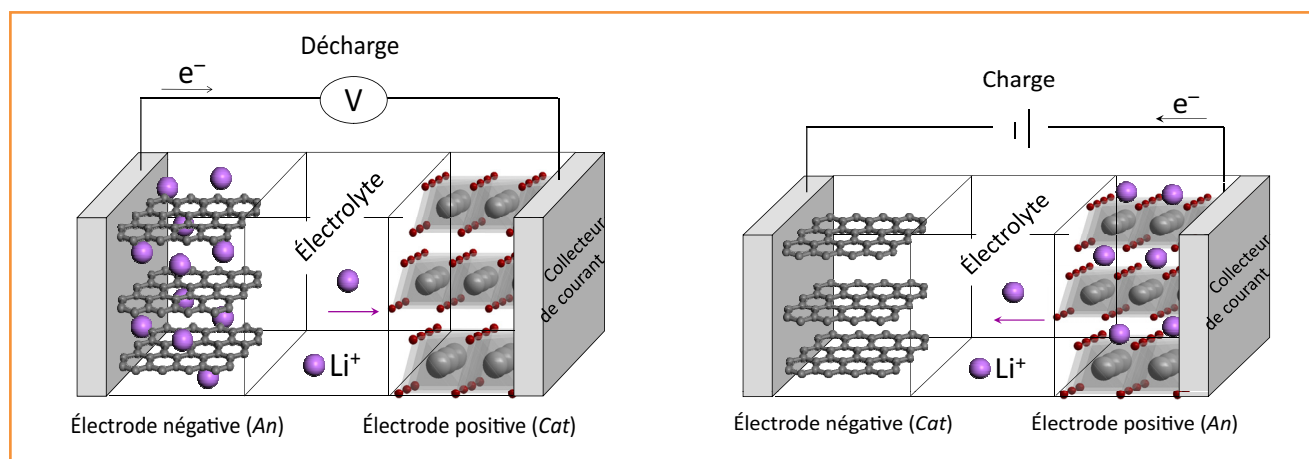


Figure 1 - Schéma d'une batterie et de son principe de fonctionnement en charge/décharge. Dans l'exemple donné ici, les matériaux utilisés pour les deux électrodes sont des matériaux lamellaires qui présentent une structure en couches autorisant les ions Li^+ à s'intercaler entre les plans d'atomes de la structure hôte. Dans les batteries commerciales, l'électrode négative (bas potentiel) est généralement constituée de carbone graphitique et l'électrode positive (haut potentiel) d'un oxyde ou phosphate de métal de transition (ici le dioxyde de cobalt).

à des grandeurs caractéristiques macroscopiques, comme la tension délivrée (exprimée en volt), la densité d'énergie stockée (exprimée en Wh), la puissance spécifique (exprimée en W/kg), mais aussi par rapport à des données plus qualitatives comme la durée de vie, la sécurité, le coût et l'impact écologique. Alors que la tension ne dépend que de la différence de potentiel chimique entre les deux électrodes, la densité d'énergie et la puissance sont également fonction de la quantité de charge électrique stockée par unité de masse (appelée *capacité spécifique*) et de la vitesse à laquelle elle est échangée.

Modélisation

Sur le plan théorique, l'étude complète de tels systèmes requiert des méthodes de calculs « multi-échelles » permettant de traiter explicitement des phénomènes *microscopiques* (réactions élémentaires), *mésoscopiques* (organisation et structuration des électrodes) et *macroscopiques* (transport de masse, nucléation de croissance, séparation de phases). En effet, même si nous venons de voir que le fonctionnement d'une batterie repose sur des réactions d'oxydo-réduction *a priori* très simples, les mécanismes électrochimiques mis en jeu au sein des deux électrodes ou aux interfaces entre les électrodes et l'électrolyte relèvent souvent de processus physico-chimiques très complexes intervenant à différentes échelles de temps et d'espace et impliquant des grandeurs statiques (force électromotrice, résistance de la connectique ou de l'électrolyte) et dynamiques (transfert de charges, transport de masse). Traiter l'ensemble de ces mécanismes simultanément est aujourd'hui impossible, du moins au niveau *ab initio*. Notons cependant qu'il existe des modèles classiques de type continuum, basés sur des approches purement phénoménologiques, qui permettent de traiter la batterie dans son ensemble et dans les conditions opératoires de pression et de température. On peut citer par exemple les circuits électriques équivalents [2] ou les modèles de cinétique électrochimique [3]. Ces derniers sont basés sur les équations de Butler-Volmer, avec des degrés de sophistication plus ou moins élevés selon le nombre et la précision des effets physico-chimiques décrits. Bien qu'ayant déjà porté leurs fruits dans l'optimisation de la durée de vie des batteries [4], ces approches, dites « top-down », se basent sur une extraction expérimentale des paramètres contenus

dans les équations de cinétique électrochimique et ne sont donc pas à proprement parler prédictives. En effet, pour prédire les performances d'une batterie et sa durée de vie en fonction des conditions opératoires, le chimiste doit d'abord fabriquer et tester en laboratoire des batteries modèles miniatures qui serviront à paramétrer le modèle phénoménologique qu'il aura choisi. De plus, ces méthodes ne permettent pas de relier les performances d'une batterie aux propriétés intrinsèques des matériaux utilisés aux électrodes, puisqu'aucune donnée propre à la nature chimique/électronique de ces matériaux n'y est incluse.

Ainsi, pour construire des modèles multi-échelles plus prédictifs, il est primordial de pouvoir extraire des calculs, des paramètres plus quantitatifs, qui prennent en compte non seulement les propriétés structurales et électroniques des matériaux d'électrode, mais aussi leur réactivité vis-à-vis du lithium (activité, diffusion, etc.). À l'échelle la plus locale (microscopique), les méthodes de type premiers principes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps peuvent être utilisées pour extraire ces paramètres. Elles fournissent des données quantitatives précieuses, à la fois *thermodynamiques* (potentiels électrochimiques et structures d'équilibre des matériaux d'électrode) et *cinétiques* (barrières de diffusion des ions Li^+ , migration des interfaces), qui peuvent ensuite être utilisées comme paramètres d'entrée dans des modèles d'échelle supérieure (spatiale ou temporelle). À titre d'exemple, on citera les simulations *Monte Carlo cinétique* ou les *modèles de thermodynamique hors équilibre* qui mettent en compétition les différents processus élémentaires étudiés au niveau *ab initio* et à l'échelle atomistique pour déterminer leur impact respectif sur la structuration des électrodes à l'échelle mésoscopique par exemple. Ces approches, dites « bottom-up », ont déjà fait leurs preuves dans le domaine des piles à combustible [5] et sont actuellement en cours de développement dans le domaine des batteries Li-ion [6-7]. Elles représentent aujourd'hui un graal pour les théoriciens impliqués dans ce domaine, non seulement pour garantir la transférabilité des paramètres d'une échelle à une autre, mais surtout pour résoudre, de la manière la plus exacte possible, les équations de transport ionique et électronique (non linéairement couplées entre elles) qui gouvernent le comportement macroscopique des batteries et leur évolution au cours du temps. En

attendant cette ultime méthode, il peut être utile et efficace de coupler les approches bottom-up et top-down pour étudier les performances électrochimiques des batteries en tirant bénéfice du coût calculatoire limité des approches phénoménologiques et de la description physico-chimique des matériaux des approches quantiques.

Même si ces approches sont très prometteuses, elles restent encore très limitées dans le domaine des batteries Li-ion en raison du nombre considérable de paramètres à extraire, mais aussi des verrous méthodologiques et numériques liés aux méthodes *ab initio* pour extraire ces paramètres. Ainsi, dans ce domaine, la grande majorité des théoriciens concentrent leurs études sur l'un ou l'autre des éléments de la batterie (électrode ou électrolyte) dans le but d'optimiser leurs performances respectives vis-à-vis du cahier des charges très strict auquel chacun d'entre eux doit répondre. Ces études sont généralement réalisées au niveau quantique, grâce à l'utilisation de méthodes de « premiers principes »⁽¹⁾ basées sur le formalisme DFT (« density functional theory »), dont le caractère prédictif permet de reproduire, interpréter ou prédire les propriétés physico-chimiques de systèmes complexes. Ces études visent à rationaliser les mécanismes microscopiques à l'origine des performances des différents éléments de la batterie, et à calculer les grandeurs *thermodynamiques* et *cinétiques* macroscopiques utiles aux modèles multi-échelles et parfois inaccessibles par l'expérience. De cette manière, les théoriciens investis dans ce domaine contribuent – parfois même sans en avoir conscience – à alimenter la base de données virtuelle des paramètres requis pour les approches bottom-up du futur. Nous allons illustrer dans ce qui suit les stratégies de calculs développées ces dernières années pour accéder à ces grandeurs.

Application : modélisation d'un matériau d'électrode

Dans le principe, tout matériau⁽²⁾ susceptible de réagir avec le lithium *via* une réaction d'oxydoréduction peut être envisagé comme matériau d'électrode. Le candidat « idéal » devra donc posséder un potentiel électrochimique compatible avec (i) la fenêtre de potentiel pour laquelle l'électrolyte choisi est stable et (ii) l'application recherchée (positive ou négative). Il devra également posséder une grande capacité spécifique (échanger un grand nombre de lithium avec la contre-électrode) pour garantir une bonne autonomie à la batterie, et être stable en cyclage (réversibilité des réactions électrochimiques) pour optimiser sa durée de vie. Depuis quelques années, les méthodes combinatoires de prédiction structurale ont émergé dans la communauté des batteries pour guider les expérimentateurs dans leur quête de nouveaux matériaux d'électrodes. Elles visent à déterminer la structure cristalline la plus probable d'un matériau, pour une composition chimique donnée, avant de tester ses performances électrochimiques. Ces méthodes relèvent soit d'une procédure probabiliste s'appuyant sur les bases de données de cristallographie [8], soit de techniques aléatoires évolutives d'exploration de surfaces d'énergie potentielle [9-10]. Très prometteuses au départ, ces méthodes ne rencontrent cependant pas le succès escompté, soit parce que les structures obtenues ne sont pas encore synthétisées (voire synthétisées) expérimentalement, soit parce que leurs propriétés électrochimiques ne sont pas intéressantes *in fine*.

On l'aura compris, prédire la structure d'un matériau avant même de savoir s'il sera un bon candidat pour la propriété recherchée est une stratégie qui peut poser question. Pour

cette raison, une méthode basée sur la recherche de la propriété en amont de sa prédiction structurale peut s'avérer plus efficace. Ce type de méthode est actuellement en cours de développement dans le cadre du Réseau français de stockage électrochimique de l'énergie (RS2E⁽³⁾). L'un des objectifs de la méthode développée est d'utiliser une vision plus intuitive du matériau d'électrode idéal en cherchant à identifier, sur la base d'outils et concepts de liaison chimique, l'entité électrochimique pertinente qui portera la propriété recherchée. À partir de là, une recherche structurale des matériaux basés sur cette entité peut être effectuée, offrant ainsi une plus grande probabilité d'atteindre le candidat idéal [11].

Dans l'attente d'une méthode performante de conception théorique de matériaux, les théoriciens travaillent principalement sur des matériaux issus de l'expérience pour déterminer l'ensemble des facteurs chimiques, électroniques et mécaniques responsables de leurs propriétés électrochimiques. De cette manière, ils contribuent à mieux comprendre les phénomènes microscopiques à l'origine des propriétés macroscopiques de ces systèmes, et donc à comprendre l'origine des limitations de nos batteries actuelles.

Grandeur thermodynamique de réaction : le potentiel électrochimique d'équilibre

Pour étudier la réactivité électrochimique d'un matériau – qu'il soit issu d'une synthèse expérimentale ou d'un calcul combinatoire de prédiction structurale –, le théoricien simule une « demi-batterie » constituée du dit matériau à l'électrode positive et du lithium métallique à l'électrode négative. De cette manière, l'électrode de lithium est prise comme électrode de référence⁽⁴⁾ et la réaction globale à étudier est $Cat + Li \rightarrow LiCat$ ⁽⁵⁾. Comme nous l'avons vu dans l'équation (1), le potentiel de la batterie est directement relié à l'énergie de Gibbs de la réaction. Dans le principe, le calcul d'une grandeur thermodynamique de réaction au moyen de méthodes de premiers principes ne pose aucun problème particulier puisqu'il correspond à une simple différence entre l'énergie des produits (LiCat) et celle des réactifs (Li + Cat), chacune de ces énergies pouvant être calculée séparément. Cependant, nous allons voir que dans la pratique, ce calcul d'apparence simple peut s'avérer très complexe, et ceci pour des raisons aussi bien physiques (mécanisme de la réaction) que méthodologiques (formalisme théorique) ou numériques (nombre de phases).

Comme le montre la *figure 2*, la réaction d'un matériau avec le lithium peut conduire à trois mécanismes électrochimiques très différents : les réactions d'*insertion*, les réactions de *déplacement* et les réactions de *conversion*. Ces réactions conduisent à des morphologies d'électrodes très différentes (impliquant une ou plusieurs phases solides) qui affectent directement la thermodynamique et la cinétique des réactions. Dans le cas des réactions d'insertion monophasées, l'électrode est constituée d'une seule phase dont la composition en lithium (x) varie progressivement au cours de la réaction⁽⁶⁾. Pour ce type de réaction, l'activité du lithium évolue en fonction de la composition. Ainsi, le potentiel de la batterie décroît (croît) progressivement au cours de la décharge (charge) suivant la loi de Nernst (*figure 3a*) et la cinétique de la réaction est limitée par la diffusion des ions Li^+ dans la structure du matériau hôte. Pour toutes les autres réactions en revanche, plusieurs phases coexistent dans l'électrode au cours de la réaction. Les ions Li^+ ne diffusent donc plus dans la structure du matériau de départ mais aux interfaces entre

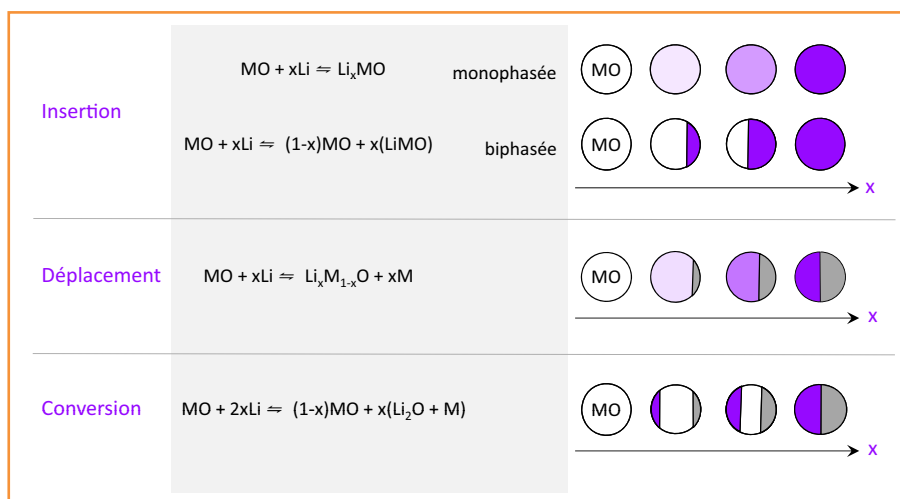


Figure 2 - Les différents mécanismes électrochimiques (insertion, déplacement et conversion) et leur équilibre électrochimique associé. L'électrode de départ (représentée par un cercle blanc) est un oxyde de métal de transition MO qui réagit avec le lithium pour former une ou plusieurs phases en fonction du mécanisme considéré. Chaque couleur correspond à une phase différente tandis que les différentes nuances d'une même couleur représentent les différentes compositions en lithium de la phase considérée. La réaction est supposée ici être une réaction de décharge (réduction de l'électrode positive) dont l'avancement est représenté par la flèche noire.

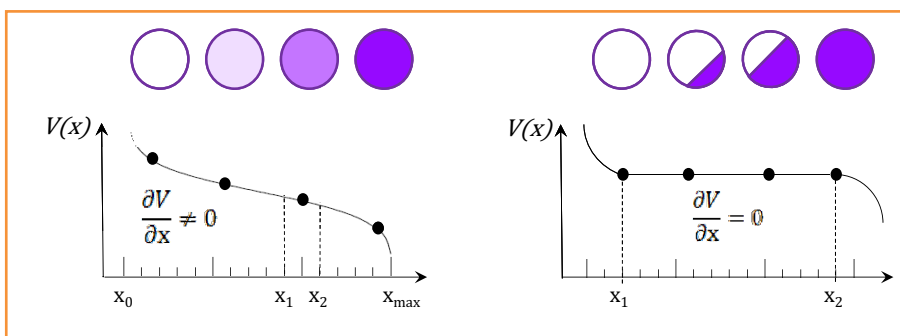


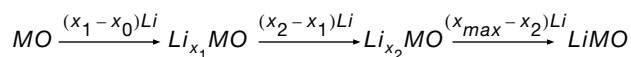
Figure 3 - Représentation schématique de l'évolution du potentiel électrochimique $V(x)$ (exprimé en volt par rapport à la référence Li^+/Li^0) en fonction de la composition x de l'électrode dans le cas d'une réaction monophasée (a) et d'une réaction biphasée (b).

Le composé de départ MO est représenté par un cercle vide tandis que les différentes nuances de violet représentent les différentes compositions Li_xMO .

les différentes phases solides formées au cours de la réaction dans l'électrode. Dans tous ces cas, le potentiel de la batterie est constant au cours de la décharge (charge) (figure 3b) et la cinétique de la réaction est maintenant gouvernée par la migration des fronts de phases (interfaces solide/solide). Ainsi, étudier des réactions électrochimiques mono- ou multiphasées à l'aide des méthodes DFT requiert des stratégies et techniques de calculs différentes.

Cas des réactions monophasées

Dans le cas des réactions d'insertion monophasées (cf. figure 2), la réaction électrochimique totale entre les compositions $x_0 = 0$ et $x_{max} = 1$ peut s'écrire comme la succession d'une infinité de réactions électrochimiques, chacune échangeant une quantité infinitésimale d'ions Li^+ et d'électrons avec la contre-électrode :



Ainsi, toute réaction monophasée peut se traiter comme une succession de réactions biphasées entre deux compositions

nominales x_1 et x_2 . Pour reproduire précisément l'évolution du potentiel de la demi-batterie au cours de la décharge (ou de la charge), le théoricien devra donc calculer l'énergie d'un grand nombre de phases de composition en lithium variable. Cela implique de reproduire correctement les transformations structurales et électroniques induites par l'insertion de lithium dans le matériau, à chaque pas de l'insertion électrochimique, et donc de déterminer la structure d'équilibre du matériau pour chacune des compositions x_1, x_2, \dots considérées. Pour cela, il utilise une procédure automatique de *relaxation structurale* qui consiste à minimiser l'énergie totale du système par rapport à la position des atomes et au volume (éventuellement la forme) de la maille pour chaque composition. De cette manière, le théoricien peut prédire la structure des phases de compositions intermédiaires qui sont souvent très difficiles à caractériser expérimentalement. Si cette procédure ne présente pas de difficulté particulière sur le plan méthodologique, elle peut s'avérer très coûteuse en temps de calcul lorsque l'unité de maille du système contient un grand nombre d'atomes ou lorsque les compositions et/ou distributions en lithium considérées nécessitent de travailler dans une approche dite de « super-maille ». Cette approche consiste à construire une super-maille correspondant à un nombre entier de cellules unitaires, dans le but de prédire la structure du matériau pour des compositions en lithium fractionnaires (ou incompatibles avec la stœchiométrie de la maille initiale) ou pour des distributions statistiques des Li dans les différents sites cationiques du réseau cristallin. Ces deux situations sont illustrées sur la figure 4 dans le cas hypothétique d'un oxyde de métal de transition MO (figure 4a) qui réagit avec le lithium via une réaction d'insertion monophasée pour former la phase cristalline LiMO (figure 4b). La maille de cet oxyde étant constituée de deux unités

formulaires (M_2O_2), seule la composition intermédiaire $Li_{0,5}MO$ est accessible par le calcul par ajout d'un nombre entier de Li dans M_2O_2 . Le calcul de la composition $Li_{0,25}MO$ nécessitera donc de doubler l'unité de maille du système et de placer un seul Li dans la super-maille M_4O_4 (figure 4c). La prise en compte d'une distribution statistique du lithium sur deux sites cristallographiques différents (sites 1 et 2) nécessitera quant à elle de quadrupler la maille pour placer un atome de lithium sur chacun de ces deux sites dans la super-maille M_8O_8 (figure 4d).

D'une manière générale, les potentiels théoriques moyens calculés par cette méthode sont en excellent accord avec les potentiels mesurés expérimentalement. Ils sont néanmoins sujets à deux limitations méthodologiques principales : la première provient du fait que les calculs quantiques sont réalisés à température nulle ($T = 0$ K) et qu'ils négligent, de fait, les contributions entropiques (TS) à l'enthalpie libre (G). Fort heureusement, si l'entropie des phases $Li_{x_1}MO$ et $Li_{x_2}MO$ peut être importante – notamment lorsque les ions Li^+ sont désordonnés dans les deux structures –, l'entropie de réaction est généralement négligeable devant l'enthalpie de réaction. On

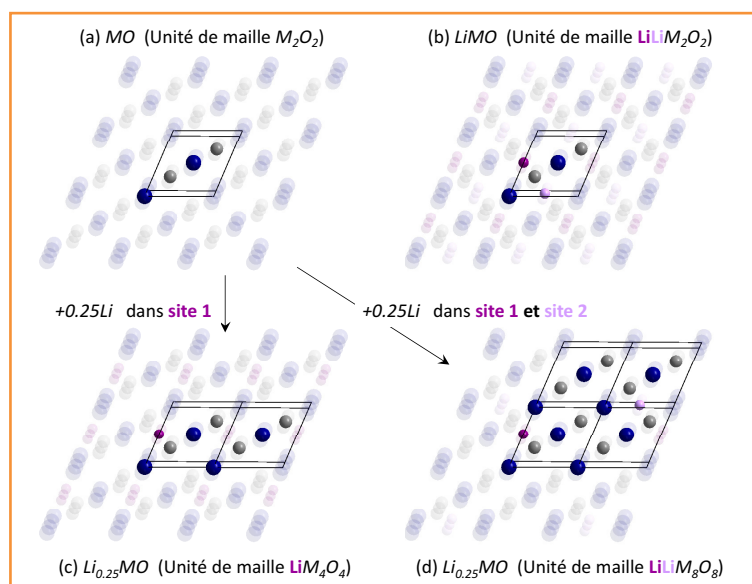


Figure 4 - Illustration de l'approche « super-maille » dans le cas où l'unité de maille du réseau initial MO (a) ou du réseau lithié LiMO (b) doit être doublée pour accéder au calcul de la composition $Li_{0,25}MO$ (c) ou quadruplée pour prendre en compte une distribution statistique des Li sur les sites 1 et 2 pour la composition $Li_{0,25}MO$ (d).

Pour plus de clarté, les atomes appartenant aux différentes mailles ou super-mailles sont volontairement plus visibles que les atomes du reste du cristal (images des atomes de la maille par symétrie de translation).

retiendra que les enthalpies de réaction sont de l'ordre de quelques centaines de kJ/mol et de un à deux ordres de grandeur supérieures aux contributions entropiques. Ainsi, l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G(x)$ est largement dominée par l'enthalpie de réaction $\Delta_r H(x)$ qui, dans le cas des phases condensées, s'obtient directement à partir du calcul des énergies de cohésion DFT de chacune des phases impliquées dans la réaction :

$$V(x) = -\frac{1}{(x_2 - x_1)F} \{ \Delta_r H(x) - T \Delta_r S(x) \} \approx -\frac{1}{(x_2 - x_1)F} \Delta_r H(x) \quad (2a)$$

avec

$$\Delta_r H(x) = H(Li_{x_2}MO) - H(Li_{x_1}MO) - (x_2 - x_1)H(Li) = \sum_i v_i H_i \quad (2b)$$

où v_i sont les coefficients stœchiométriques des différentes phases impliquées.

Lorsque l'entropie de réaction n'est plus négligeable (passage d'une phase $Li_{x_1}MO$ ordonnée à une phase $Li_{x_2}MO$ désordonnée par exemple), le théoricien peut faire appel à des modèles analytiques de la physique statistique [12] ou à des méthodes d'expansion de clusters [13] pour évaluer l'entropie de configuration et/ou de vibration de la phase désordonnée, et ajouter cette contribution à l'enthalpie de la réaction, à température finie.

La seconde limitation est liée au caractère non strictement variationnel de la méthode DFT qui oblige le théoricien à utiliser le même niveau d'approximation théorique (aussi appelé fonctionnelle)⁽⁷⁾ pour calculer des grandeurs thermodynamiques de réaction. Or, si la transformation de $Li_{x_1}MO$ en $Li_{x_2}MO$ implique des modifications structurales, électroniques ou magnétiques importantes dans le matériau, comme par exemple des ruptures de liaison ou un changement d'état électronique (isolant \rightarrow conducteur) ou magnétique (paramagnétique \rightarrow antiferromagnétique), cette condition est trop

restrictive et peut conduire à des erreurs importantes des grandeurs de réaction calculées. Pour pallier ce problème, il sera nécessaire de limiter les modifications induites dans le matériau par l'insertion de lithium en diminuant le pas d'insertion x entre deux compositions successives. De cette manière, le potentiel de la batterie pourra être calculé précisément à l'aide d'un formalisme pour la transformation $Li_{x_1}MO + xLi \rightarrow Li_{x_2}MO$ et à l'aide d'un autre formalisme pour la transformation suivante $Li_{x_2}MO + xLi \rightarrow Li_{x_3}MO$, de façon à mieux prendre en compte les modifications chimiques et électroniques du matériau au cours de la réaction totale. Bien entendu, cette stratégie accroît considérablement le coût numérique des calculs.

Cas des réactions multiphasées

Sur le principe, les réactions multiphasées semblent bien plus simples à traiter que les réactions monophasées puisqu'elles n'impliquent qu'un nombre limité de phases dans l'électrode, chacune associée à une composition en lithium fixe (exception faite des réactions de déplacement qui allient insertion et conversion). Comme le montre la figure 3b, le potentiel de la batterie est maintenant invariant au cours de la réaction et se calcule donc très facilement grâce à l'équation (2b) où les compositions x_1 et x_2 correspondent aux bornes du domaine biphasé. Sur le plan numérique, le calcul de ce potentiel ne pose donc aucun problème *a priori* et conduit en général à d'excellents accords théorie/expérience [14]. Sur le plan méthodologique en revanche, il soulève bien des questions, dont certaines sont toujours en suspens. La première concerne les contraintes méthodologiques imposées par la non-variationalité stricte de la DFT. Ce problème, déjà évoqué pour les réactions monophasées, est illustré ici pour le cas plus criant des réactions de conversion. Prenons la réaction $CoO + 2Li^0 \rightleftharpoons Co^0 + Li_2O$ qui transforme, de manière réversible, l'oxyde de cobalt CoO (isolant antiferromagnétique fortement corrélé) en cobalt métallique Co^0 (métal ferromagnétique) et en oxyde de lithium Li_2O (isolant diamagnétique). Alors que CoO est parfaitement décrit dans le formalisme DFT+U avec une valeur relativement élevée du paramètre U ($U = 5$ eV), les trois autres phases Li^0 , Co^0 et Li_2O sont parfaitement décrites dans le formalisme DFT ($U = 0$ eV)⁽⁸⁾. Ainsi, dans ce cas précis, l'accord entre le potentiel théorique calculé et le potentiel expérimental mesuré est obtenu pour une valeur de $U = 2,5$ eV, c'est-à-dire une valeur qui ne décrit correctement aucune des différentes phases impliquées. Ce résultat n'est évidemment pas satisfaisant mais malheureusement insoluble, à moins d'utiliser des méthodes de calcul strictement variationnelles (non paramétrées), encore trop peu implémentées dans les codes de calculs périodiques.

Une seconde question soulevée par ces réactions multiphasées est l'impact de la taille des particules sur la valeur du potentiel électrochimique et sur la réactivité de l'électrode vis-à-vis du lithium. Il est en effet connu que les réactions de conversion interviennent à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire à une échelle où la réactivité des surfaces/interfaces créées au cours de la réaction domine la réactivité de l'électrode et donc le potentiel de la réaction. Cette notion se comprend aisément en considérant le nombre d'atomes de surface n_s contenus dans une particule sphérique de rayon r par rapport au nombre total d'atomes n_{tot} . Dans le cas d'une particule micrométrique (r très grand), le nombre d'atomes de surface ($n_s \propto 4\pi r^2$) est négligeable devant le nombre total

d'atomes ($n_{tot} \propto \frac{4}{3}\pi r^3$), de sorte que les propriétés électrochimiques de la particule sont principalement gouvernées par les propriétés du matériau massif (bulk). Dans le cas d'une particule nanométrique (r très petit), le rapport $\frac{n_s}{n_{tot}}$ tend progressivement vers 1, de sorte que les propriétés de surface ne peuvent plus être négligées. Dans ce cas, l'énergie de l'électrode (son potentiel chimique) ne dépendra plus uniquement de l'énergie des phases bulk, mais également de l'énergie et de l'aire des surfaces et interfaces créées :

$$G(T, P, n_i) = \sum_i n_i \mu_i + \sum_i \sigma_i a_i + \sum_{i,j} \gamma_{i,j} A_{i,j} \quad (3)$$

où n_i est la composition de chaque phase i , μ_i leur potentiel chimique, σ_i et a_i l'énergie et l'aire de leurs surfaces, et $\gamma_{i,j}$ et $A_{i,j}$ l'énergie et l'aire des interfaces entre deux phases i et j . Ainsi, le calcul du potentiel de ce type de réactions multiphasées devient extrêmement complexe puisqu'il nécessite non seulement de calculer des grandeurs thermodynamiques de surfaces (σ_i) et d'interfaces ($\gamma_{i,j}$), mais aussi de prédire la morphologie exacte de l'électrode au cours de la réaction pour pouvoir estimer l'aire des différentes surfaces (a_i) et des différentes interfaces ($A_{i,j}$) créées au cours de la réaction.

Détailler les techniques de calcul utilisées pour accéder à ces grandeurs sort du contexte général de cet article. On notera cependant qu'elles existent et permettent d'apporter

des informations capitales sur les mécanismes de réactions. Elles sont basées sur une approche « super-réseau » qui, comme illustré sur la figure 5, permet de construire les surfaces d'un matériau ou les interfaces résultant de l'interaction de deux matériaux pour calculer leurs énergies respectives. Ainsi, lorsque l'ensemble des énergies de surface et d'interface sont calculées, on utilise une approche thermodynamique très simple pour prédire la morphologie de l'électrode. Cette méthode consiste à maximiser l'aire de contact des interfaces les plus stables et à minimiser l'aire de contact des interfaces les moins stables pour minimiser l'énergie totale de l'électrode. Appliquée au cas des matériaux de conversion, cette approche a permis de montrer que l'oxyde de lithium Li_2O « pousse » à la surface de CoO (interfaces $\text{Co}^0/\text{Li}_2\text{O}$ très stables) et n'est jamais en contact avec les particules de cobalt (interfaces $\text{Co}^0/\text{Li}_2\text{O}$ métastables). Ainsi, à partir de cette morphologie, un super-réseau multi-interfaces peut être construit pour prendre en compte explicitement l'ensemble des interfaces créées au cours de la réaction entre les trois phases de conversion (figure 6). L'énergie de ces super-réseaux peut alors être évaluée pour différents avancements de la réaction électrochimique en modifiant l'épaisseur relative des feuillets CoO , Li_2O et Co^0 dans l'unité de maille [15].

Ces approches commencent à être utilisées dans le domaine des batteries Li-ion et sont évidemment perfectibles. En particulier, elles négligent les interfaces électrode/électrolyte (liquide) qui peuvent, dans certains cas, jouer un rôle prépondérant sur la réponse électrochimique du système.

L'introduction de l'électrolyte dans des calculs quantiques de type super-réseau est malheureusement prohibitive sur le plan numérique puisqu'elle nécessite d'utiliser des unités de mailles très grandes pour bien représenter la phase liquide de l'électrolyte (non périodique). Dans ce cadre, on préfère généralement utiliser des méthodes de dynamique moléculaire (classiques ou gros grains) pour représenter ces interfaces. La réactivité de ces interfaces électrode/électrolyte peut néanmoins être étudiée au niveau quantique au moyen de calculs de surfaces. Toutes les réactions élémentaires susceptibles d'intervenir à la surface de l'une ou l'autre des phases solides en interaction avec les molécules de l'électrolyte (cations Li^+ , anions PF_6^- ou molécules organiques du solvant) sont alors étudiées indépendamment les unes des autres. L'étude de ces réactions élémentaires permet de déterminer en quoi la modification chimique de la surface d'une particule – induite par exemple par l'adsorption de molécules de solvant sur la surface du matériau d'électrode – affecte sa réactivité vis-à-vis du lithium.

L'étude de ces réactions élémentaires permet de déterminer en quoi la modification chimique de la surface d'une particule – induite par exemple par l'adsorption de molécules de solvant sur la surface du matériau d'électrode – affecte sa réactivité vis-à-vis du lithium.

Grandeur cinétique de réaction : barrières de diffusion

Les informations que l'on peut extraire de calculs premiers principes ne sont pas uniquement de nature thermodynamique mais peuvent aussi nous renseigner sur la cinétique des réactions. Pour cela, le théoricien fait appel à des méthodes de recherche d'états de transition pour déterminer le chemin de plus basse énergie associé à un chemin réactionnel donné entre un état initial stable et un état final stable. Il accède ainsi à l'énergie d'activation associée à la

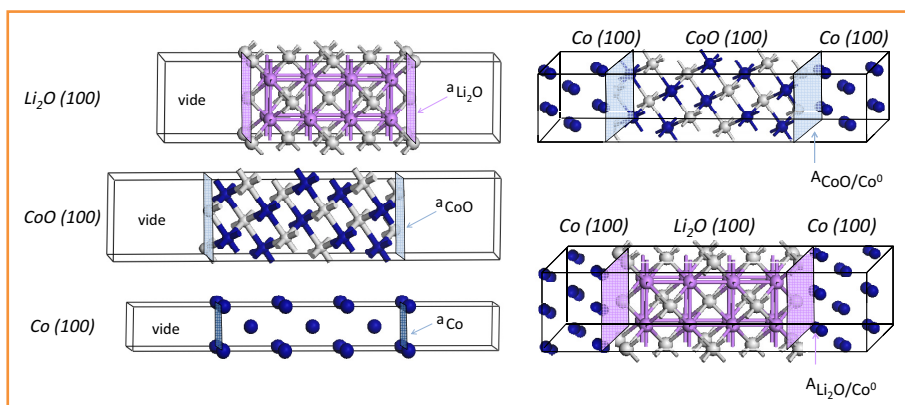


Figure 5 - Représentation des unités de maille construites pour calculer l'énergie des surfaces σ_i (gauche) et des interfaces $\gamma_{i,j}$ (droite). Les aires de ces surfaces/interfaces sont représentées par les parallélogrammes bleus et roses. Les indices de Miller (hkl) précisés entre parenthèses désignent l'orientation de la surface.

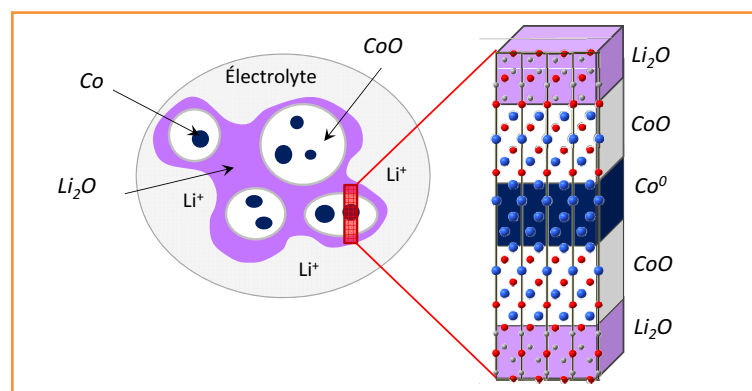


Figure 6 - Représentation schématique de la morphologie de l'électrode de conversion obtenue à partir des énergies relatives d'interfaces (gauche) et du super-réseau multi-interfaces déduit de cette morphologie pour calculer l'énergie totale de l'électrode.

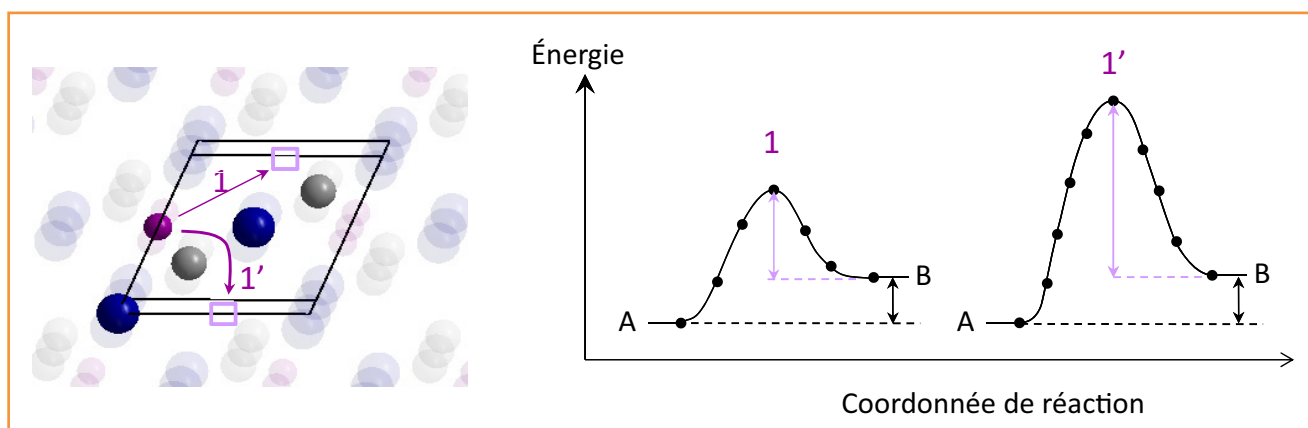


Figure 7 - Représentation de deux chemins de diffusion du Li dans le composé $\text{Li}_{0,5}\text{MO}$ (gauche) et de l'énergie d'activation (en rose) obtenue pour passer de l'état initial A à l'état final B. La phase B est ici considérée moins stable (plus haute en énergie) que l'énergie de la phase A d'une grandeur représentée par la double flèche noire.

diffusion/migration d'un atome, d'un ion ou d'une lacune dans un matériau. L'une des méthodes les plus utilisées dans le domaine des matériaux est la méthode dite de la bande élastique (NEB : « nudged elastic band ») [16], qui est utilisée pour calculer les barrières d'énergie associées à la diffusion des ions lithium dans la structure des matériaux hôte. Elle consiste à partir d'un état initial A, dans lequel le lithium occupe une position cristallographique stable, et d'aller par pas successifs à l'état final B, dans lequel le lithium occupe une autre position, équivalente ou non par symétrie à la position de la structure initiale. Toutes les structures générées le long de la coordonnée de réaction sont totalement relaxées pour prendre en compte le déplacement des atomes situés au voisinage de l'ion diffusant, et une force de rappel empêche le système de retomber dans l'état initial ou dans l'état final. Les énergies d'activation ainsi obtenues permettent de remonter aux coefficients de diffusion du lithium dans les matériaux et de déterminer la dimensionnalité de cette diffusion (figure 7).

Ces chemins de réactions peuvent être étudiés au niveau du matériau massif, mais aussi au niveau des surfaces et des interfaces. Ainsi, la migration des interfaces solides/solides des réactions multiphasées peut également, dans le principe, être étudiée par ces méthodes. On notera cependant que pour des raisons de coûts calculatoires, les méthodes de dynamique moléculaire classiques ou gros grains sont souvent préférées aux méthodes quantiques pour étudier la cinétique de ces réactions complexes.

Conclusion

Les exemples traités dans cet article illustrent comment il est possible de relier des grandeurs déterminées par un calcul atomique aux propriétés macroscopiques du système. Cette liste est loin d'être exhaustive. L'utilisation des calculs de type premiers principes ne se limite pas à l'étude des processus aux électrodes mais s'intéresse à tous les autres composants de la batterie (électrolyte ou additifs). L'intérêt de la modélisation est de pouvoir concevoir des matériaux prometteurs, prédire leur comportement électrochimique et l'influence de la mise en forme des électrodes et des électrolytes sur les performances de la batterie. Outre les calculs, les concepts de liaisons chimiques et d'orbitales moléculaires ou cristallines sont très utiles pour comprendre et interpréter la réactivité électrochimique des matériaux d'électrode. Ainsi, des améliorations basées principalement sur ces concepts ont déjà été proposées pour augmenter le potentiel ou la

capacité des électrodes, ou encore pour optimiser la réversibilité des processus électrochimiques. L'utilisation de ces concepts physico-chimiques est d'autant plus importante qu'elle participe au développement des modèles multi-échelles de demain. En effet, pour qu'un modèle multi-échelles prenne en compte toute la physico-chimie d'un système avec un nombre limité de paramètres, il est capital de déterminer au préalable les entités redox impliquées dans les mécanismes électrochimiques, ainsi que les grandeurs thermodynamiques et cinétiques pertinentes qui les caractérisent. En d'autres termes, le développement de ces modèles et l'avènement de nouvelles batteries plus performantes passeront nécessairement par un couplage subtil entre les connaissances fondamentales du théoricien en matière de réactivité physico-chimique, les calculs quantiques adaptés à la propriété recherchée, et évidemment le concours des expérimentateurs (chimistes et électrochimistes) pour synthétiser ces matériaux et les tester en conditions électrochimiques.

Notes et références

- (1) Si ces méthodes sont bien plus coûteuses en temps de calcul que les méthodes classiques, elles proposent une résolution variationnelle « quasi exacte » de l'équation de Schrödinger indépendante du temps et sont donc *a priori* prédictives. Parmi elles, la méthode DFT et ses variantes DFT+U ou DFT/HF-hybrides sont les moins coûteuses en temps de calcul et donc très utilisées dans le domaine des matériaux.
- (2) Nous ne parlerons ici que de matériaux cristallins (périodiques).
- (3) www.energie-rs2e.com/fr
- (4) Dans le domaine des batteries au lithium, l'électrode de lithium métallique est utilisée comme référence. Toutefois, cette électrode n'est pas à proprement parler une électrode de référence (comme peut l'être l'électrode normale à hydrogène) puisque son potentiel varie lorsqu'elle est traversée par un courant. Cependant, pour un même électrolyte et un courant nul, le potentiel de l'électrode de lithium peut être considéré fixe. C'est en tout cas l'approximation utilisée généralement dans ce domaine.
- (5) Cette réaction globale de décharge correspond à la somme des deux demi-réactions redox intervenant à l'électrode positive $\text{Cat} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiCat}$ (réduction) et à l'électrode négative $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ (oxydation).
- (6) Face à l'électrode de référence Li, la composition de l'électrode positive augmente en décharge (réduction) et diminue en charge (oxydation).
- (7) Dans le cadre de la *théorie de la fonctionnelle de la densité*, plusieurs fonctionnelles dites d'*échange-corrélation* ont été développées pour représenter la contribution à l'énergie totale de l'énergie de répulsion électron-électron. Si les fonctionnelles DFT de type LDA ou GGA sont généralement adaptées au traitement des matériaux dont la densité électronique est homogène ou délocalisée (cas des matériaux métalliques ou faiblement corrélés), les fonctionnelles de type DFT+U ou hybrides DFT/HF sont requises pour le traitement des matériaux dont les propriétés sont gouvernées par une forte répulsion électronique (matériaux magnétiques ou matériaux fortement corrélés en général).
- (8) La DFT conventionnelle est connue pour introduire une erreur dite de « *self-interaction* » dans le calcul de l'énergie de répulsion électron-électron (auto-interaction d'un électron avec lui-même). Cette erreur

augmente lorsque les électrons sont fortement corrélés entre eux (cas des oxydes de métal de transition 3d par exemple). Pour corriger partiellement cette erreur, le formalisme DFT+U introduit un terme effectif de répulsion coulombienne supplémentaire pour mieux décrire les électrons 3d et l'énergie des systèmes fortement corrélés. Cette méthode est très largement utilisée dans le domaine des matériaux.

[1] Simon P., Tarascon J.-M., Stockage électrochimique de l'énergie : l'apport des nanomatériaux, *L'Act. Chim.*, **2009**, 327-328, p. 87.

[2] Plett G.L., Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs. Part 2: Modeling and identification, *J. Power Sources*, **2004**, 134, p. 262.

[3] Doyle M., Newman J., Modeling the performance of rechargeable lithium-based cells: design correlations for limiting cases, *J. Power Sources*, **1995**, 54, p. 46.

[4] Safari M., Delacourt C., Mathematical modeling of lithium iron phosphate electrode: Galvanostatic charge/discharge and path dependence, *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, 158, p. A63.

[5] Franco A.A., Schott P., Jallut C., Maschke B., A multi-scale dynamic mechanistic model for transient analysis of PEFC, *Fuel Cells*, **2007**, 7, p. 99.

[6] Bazant M., Theory of chemical kinetics and charge transfer based on nonequilibrium thermodynamics, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, p. 1144.

[7] Franco A.A., Multiscale modelling and numerical simulation of rechargeable lithium ion batteries: concepts, methods and challenges, *RSC Advances*, **2013**, 3, p. 13027.

[8] Jain A., Hautier G., Moore C.J., Ong S.P., Fischer C.C., Mueller T., Persson K.A., Ceder G., A high-throughput infrastructure for density functional theory calculations, *Comput. Mater. Sci.*, **2011**, 50, p. 2295.

[9] Oganov A.R., Glass C.W., Crystal structure prediction using *ab initio* evolutionary techniques: Principles and applications, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, p. 244704.

[10] Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N., USPEX-Evolutionary crystal structure prediction, *Comput. Phys. Commun.*, **2006**, 175, p. 713.

[11] Saubanière M., www.energie-rs2e.com/fr/page/theorie.

[12] Filhol J.-S., Combelles C., Yazami R., Doublet M.-L., Phase diagrams for systems with low free energy variation: A coupled theory/experiments method applied to Li-graphite, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, p. 3982.

[13] Mueller T., Ceder G., Bayesian approach to cluster expansions, *Phys. Rev. B*, **2009**, 80, p. 024103.

[14] Zhou F., Cococcioni M., Marianetti C.A., Morgan D., Ceder G., First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+U, *Phys. Rev. B*, **2004**, 70, p. 235121.

[15] Dalverny A.-L., Filhol J.-S., Doublet M.-L., Interface electrochemistry in conversion reactions for Li-ion batteries, *J. Mat. Chem.*, **2011**, 21, p. 10134.

[16] Henkelman G., Jóhannesson G., Jónsson H., Chap. "Methods for finding saddle points and minimum energy paths", *Progress on Theoretical Chemistry and Physics*, S.D. Schwartz (ed.), Kluwer Academic Publishers, **2000**.



A.-L. Dalverny



M.-L. Doublet

Anne-Laure Dalverny
est professeur agrégé en chimie à l'Université Montpellier 2*, et co-responsable du parcours Physique-Chimie du Master MEEF.

Marie-Liesse Doublet
(auteur correspondant)
est directrice de recherche CNRS à l'Institut Charles

Gerhardt, Université Montpellier 2*, et responsable du groupe transverse Théorie du Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E⁽³⁾).

* Institut Charles Gerhardt, UMR 5253 CNRS, Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5.
Courriels : Anne-Laure.Dalverny@um2.fr ; Marie-Liesse.Doublet@um2.fr

Chimie et transports
Vers des transports décarbonés

Michel Accary, Dominique Simon, Françoise Xavier Bévot, Jean Boli, Jean-Pierre Brunelle, Daniel Burasax, Daniel Cadea, Fabrice Chevillon, François Darchis, Bruno Dubost, Luc Jumez, Sophie Julhan, Dominique Larcher, Françoise Maréchal, Henri Van Damme, Laurent Vasseur

Coédité par MATHS-DINH-AUDOUIN, DANIEL OLIVIER, PAUL RIGNY

edp sciences Fondation de la Maison de la Chimie

Chimie et transports

Vers des transports décarbonés
M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.)
272 p., 24 €
EDP Sciences/L'Actualité Chimique Livres/Fondation de la Maison de la Chimie, 2014

La voiture, les transports en commun et le transport aérien ont pris une telle place dans nos existences que les perspectives de crise ouvertes par la question de l'énergie sont causes de vives préoccupations chez les citoyens et les collectivités.

Des efforts de recherche importants sont consacrés pour trouver des réponses techniques aux transformations imposées par la raréfaction et le renchérissement de l'énergie et par la demande sociétale en matière de développement durable : nouveaux matériaux pour alléger les structures, mise au point de carburants plus efficaces et moins polluants, développement de batteries pour la propulsion électrique, etc., avec un rôle toujours central de la chimie.

Grâce à l'éclairage de professionnels de l'industrie ou de la recherche publique, le lecteur comprendra mieux la place des transports et de la chimie dans le monde de demain.