



**HAL**  
open science

# Modélisation des transitions de phases dans les matériaux de batterie lamellaires

Antoine Cordoba

► **To cite this version:**

Antoine Cordoba. Modélisation des transitions de phases dans les matériaux de batterie lamellaires. Equations aux dérivées partielles [math.AP]. Institut Polytechnique de Paris, 2023. Français. NNT : 2023IPPAX113 . tel-04629932

**HAL Id: tel-04629932**

**<https://theses.hal.science/tel-04629932>**

Submitted on 1 Jul 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2023IPPAX113

Thèse de doctorat



# Modélisation des transitions de phases dans les matériaux de batterie lamellaires

Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Paris  
préparée à l'École polytechnique

École doctorale n°626 École doctorale de l'Institut Polytechnique de Paris (EDIPP)  
Spécialité de doctorat : Physique de la matière condensée

Thèse présentée et soutenue à Grenoble, le 4 décembre 2023, par

**ANTOINE CORDOBA**

Composition du Jury :

Renaud Bouchet Professeur, Grenoble INP (LEPMI)	Président
Alejandro Franco Professeur, Université de Picardie Jules Vernes (LRCS)	Rapporteur
Yann Le Bouar Directeur de Recherche, CNRS (LEM)	Rapporteur
Jean-Marc Debierre Professeur, Aix-Marseille Université (IM2NP)	Examineur
Mathis Plapp Directeur de Recherche, CNRS (PMC)	Directeur de thèse
Marion Chandesris Directrice de Recherche, CEA (LITEN DEHT)	Co-directrice de thèse



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>16</b>
1.1	Les batteries, un système de choix pour la transition écologique . . . . .	16
1.2	Un système complexe multi-physique . . . . .	17
1.3	Le graphite, un matériau lamellaire avec transitions de phases . . . . .	18
1.4	La modélisation dans les batteries . . . . .	23
1.5	L'approche type 'champ de phase' pour la modélisation des transitions de phase . .	26
1.6	Structure de la thèse . . . . .	27
<b>2</b>	<b>Modèle de Cahn-Hilliard multi-couches et étude à l'équilibre</b>	<b>29</b>
2.1	Présentation du modèle . . . . .	30
2.1.1	Équations différentielles . . . . .	30
2.1.2	Modèle d'énergie libre . . . . .	32
2.1.3	Condition aux bords . . . . .	37
2.1.4	Adimensionnement . . . . .	39
2.2	Analyse à l'équilibre du modèle . . . . .	45
2.2.1	Système mono-couche . . . . .	45
2.2.2	Système multi-couche : Méthode en deux temps . . . . .	48
2.2.3	Deux étapes en une . . . . .	53
2.2.4	Exploitation . . . . .	55
2.3	Conclusion . . . . .	58



<b>3</b>	<b>Étude des décompositions</b>	<b>60</b>
3.1	Simulation de décomposition . . . . .	61
3.2	Analyse de Stabilité Linéaire . . . . .	64
3.2.1	Linéarisation . . . . .	64
3.2.2	Résolution et taux de croissance . . . . .	67
3.2.3	Nombres d'onde caractéristiques . . . . .	72
3.3	ASL et simulations . . . . .	74
3.4	Conclusion . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Étude de l'insertion du lithium au sein du matériau</b>	<b>80</b>
4.1	Simulations d'insertion . . . . .	81
4.2	Répartition des stades . . . . .	84
4.2.1	Dans la profondeur de la particule . . . . .	84
4.2.2	En fonction du temps . . . . .	89
4.3	Influence des nombres sans dimensions . . . . .	92
4.3.1	Nombre de Cahn . . . . .	92
4.3.2	Nombre de Damköhler . . . . .	93
4.4	Cinétique d'insertion . . . . .	94
4.4.1	Condition au bord . . . . .	96
4.4.2	Cinétique apparente . . . . .	97
4.5	Hétérogénéités . . . . .	102
4.5.1	Hétérogénéités dans l'espace . . . . .	104
4.5.2	Hétérogénéités dans le temps . . . . .	105
4.6	Conclusion . . . . .	108
<b>5</b>	<b>Vers un nouveau modèle : Stœchiométrie</b>	<b>110</b>
5.1	Modèle de gaz sur réseau avec des interactions supplémentaires . . . . .	111

5.2	Atténuation de l'attraction . . . . .	121
5.3	Conclusion . . . . .	124
<b>6</b>	<b>Vers un nouveau modèle : Décalage des plans de graphène</b>	<b>126</b>
6.1	Modèle de décalage des plans . . . . .	130
6.2	Énergie libre avec glissements . . . . .	133
6.3	Modèle avec élasticité . . . . .	139
<b>A</b>	<b>Implémentation</b>	<b>146</b>
A.1	Cas 1D . . . . .	146
A.1.1	Discrétisation : . . . . .	146
A.1.2	Schémas : . . . . .	147
A.1.3	Condition initiale et à l'entrée : . . . . .	147
A.2	Cas 2D . . . . .	148
A.2.1	Discrétisation : . . . . .	148
A.2.2	Schémas : . . . . .	149

# Table des figures

1.1	Performances indicatives des accumulateurs selon Castro-Gutiérrez <i>et al.</i> [1], reproduite de [2]. . . . .	17
1.2	Gauche : Fonctionnement schématique d'une batterie, schéma pris de [3] lui-même dérivé d'un rapport du département de l'énergie aux États-Unis [4]. Droite : performances des différents types de batteries. . . . .	18
1.3	Schéma de l'empilement du graphite délithié, issu de [5] . . . . .	20
1.4	Schéma pour la succession des stades en lithiation (de gauche à droite) et délithiation (de droite à gauche) succession des stades . . . . .	21
1.5	Représentation des différentes échelles et des différents domaines de modélisation dans les batteries, prise de [6] . . . . .	24
2.1	Schéma de la géométrie choisie pour le modèle. Gauche : représentation schématique d'une particule de graphite sphérique dans plusieurs stades à la fois : stade 1 (jaune) au bord puis, en allant en profondeur, stade 2 (rose), stade 3 (pourpre) et stade 1L (gris). Droite : schéma de 6 couches pour la particule à gauche. . . . .	30
2.2	Atomes de lithium sur un réseau de graphène avec les interactions attractives et répulsives entre atomes. . . . .	34

2.3	Gauche : Énergie en double puits pour le modèle de Cahn-Hilliard décrit dans cette thèse avec une seule couche, c'est à dire $g(c)$ . La partie rouge est la zone entre les deux compositions spinodales. Les deux compositions d'équilibre sont représentées avec des points verts. Droite : Schéma des interactions $\Omega_a$ (intra-plan) en rouge, $\Omega_b$ (premiers voisins) en vert et $\Omega_c$ (seconds voisins) en bleu. . . . .	37
2.4	Gauche : Énergie libre (en J) d'un système de graphite lithié mono-couche en fonction du taux de lithiation à 298K. Milieu : Diagramme de phase du système mono-couche en fonction du taux de lithiation et de la température. Droite : Potentiel électrique d'équilibre (en mV) de cette même configuration par rapport au taux de lithiation. .	48
2.5	Représentation schématique des compositions des domaines plein et vides pour le stade 2 avec l'énergie de ces domaines. Les domaines pleins sont en gris et les vides en blanc. Si des domaines sont représentés pour correspondre aux simulations, il faut garder en tête que pour un calcul de diagramme de phase, les domaines font la même taille que la couche en profondeur. . . . .	49
2.6	Résultats du calcul du diagramme de phases avec minimisation en deux étapes pour $\Omega_a = 2.5$ , $\Omega_b = 0.9$ et $\Omega_c = 0.16$ . a) Énergies libres des différents stades à température ambiante 298K. En bleu le stade homogène (1 et 1'), en rouge le stade 2 et en bleu les stades 3 et 3/2. L'enveloppe convexe est représentée avec des points et des lignes noirs, les points quand l'enveloppe touche les courbes et les lignes sinon. b) Diagramme de phase calculé en utilisant l'enveloppe convexe. Le stade 3 est indiqué avec une flèche pour des raisons de lisibilité. . . . .	52
2.7	Résultat du calcul du diagramme de phases en effectuant les deux étapes d'un coup. a) Diagramme de phase représentant les stades présents à l'équilibre en fonction de la composition moyenne et de la température. Une ligne a été tracée pour la température ambiante c'est à dire 298K soit environ 25°C. b) Potentiel d'équilibre à température ambiante en fonction de la composition. . . . .	55

2.8	Frise représentant l'évolution des stades en fonction du rapport $\frac{\Omega_c}{\Omega_b}$ . Au dessus de la frise, l'énergie libre des différents stades est représentée en fonction de la composition moyenne. Les stades homogènes, 1 et 1L sont en noir, le stade 2 est en rouge et les stades 3 et 3/2 sont en vert. L'enveloppe convexe est en cyan. Sous la frise, une représentation schématique des stades interprète l'enveloppe convexe. . . . .	56
2.9	Courbes d'énergie libre et enveloppe convexe pour différentes valeurs de $\Omega_c$ dans le cas où il n'y a pas d'écrantage (haut) et pour différentes valeurs de la température dans le cas où l'interaction aux seconds voisins est écrantée (bas). . . . .	57
3.1	Simulation de décomposition spinodale à une composition initiale de $\bar{c} = 0.3$ . La partie en nuance de gris en haut de chaque image donne la composition sur chaque couche le long de la profondeur. Les ilots denses ont une nuance proche du noir tandis que les ilots dilués tendent vers blanc. La partie basse représente les différents modes de Fourier, ils sont calculés grâce à l'équation (3.1). Les stades sont identifiés en fonction des modes comme dit précédemment. Dans cette figure, la ligne noire en trait plein correspond à la composition moyenne locale, la ligne en tirets rouge correspond au stade 2, la ligne en tirets et points verte correspond au stade 3 et la ligne en points bleue correspond au stade 6. . . . .	63
3.2	Suivi des modes (stades) en fonction du temps. La légende est la même que précédemment : ligne noire en trait plein pour la composition moyenne locale, ligne en tirets rouge pour stade 2, ligne en tirets et points verte pour le stade 3 et ligne en points bleue pour le stade 6. . . . .	64
3.3	Représentation schématique des vecteurs propres de la matrice $H$ , obtenus grâce à l'équation (3.17). Les points rouges correspondent aux composantes du vecteur propre placés dans le plan complexe. . . . .	70
3.4	Taux de croissance en $s^{-1}$ en fonction du nombre d'onde $k$ en $m^{-1}$ , tracés grâce aux équations (3.18) à (3.21). Les courbes dans la partie orange ont un taux de croissance positif, les modes $y$ sont instables. La composition moyenne $\bar{c}$ est fixée à 0.3. . . . .	72

3.5	Gauche : Taux de croissance en $s^{-1}$ en fonction du nombre d'onde $k$ en $m^{-1}$ pour différents rapports $\Omega_c/\Omega_b$ . En rouge : $\Omega_c/\Omega_b = 0.17$ ; en vert : $\Omega_c/\Omega_b = 0.67$ ; et en bleu : $\Omega_c/\Omega_b = 0.4$ . Le stade 2 est représenté en lignes pleines et le stade 3 en pointillés. La composition moyenne $\bar{c}$ est fixée à 0.5. Droite : Diagramme de stabilité indiquant à partir de quelle composition les différents modes sont instables pour une température donnée. . . . .	75
3.6	Comparaison entre les taux de croissance théoriques (courbes) et ceux extraits des simulations (points et carrés). Le stade 2 théorique est représenté avec la courbe rouge et le stade 3 en vert. Les taux de croissance extraits des simulations en stade 2 sont les carrés et les ronds pour le stade 3. . . . .	77
3.7	Taux de croissance (bas) et clichés instantanés (bas) à des temps courts pour des simulations de décompositions spinodales avec des conditions initiales $\bar{c} = 0.5$ (gauche) et $\bar{c} = 0.2$ (droite). . . . .	78
4.1	Potentiel de surface pour différents régimes. Le potentiel d'équilibre est en tirets noirs. Le potentiel pour les simulations en insertion est à gauche et pour la désinsertion de lithium à droite. Le graphique en bas montre des mesures expérimentales effectuées en interne pour la lithiation d'une électrode de graphite en demi-pile à plusieurs régimes, en comparaison avec l'OCV. . . . .	84
4.2	Snapshots d'une simulation à un régime de $1C$ . La partie haute représente la composition en niveaux de gris, la partie basse contient le module des coefficients de Fourier pour les différents modes. L'abscisse représente la coordonnée spatiale parallèle aux plans de graphène. . . . .	85
4.3	Diagrammes spatiotemporels représentant les stades présents dans la particule pour différents régimes de lithiation. La composition moyenne dans la particule est en ordonnée alors que la profondeur dans la particule est en abscisse. En gris : le stade 1', en violet : le stade 3, en rose : le stade 2 et en jaune : le stade 1. Les points noirs représentent les frontières entre les colonnes. . . . .	87

4.4	Taux de présence relatifs des différents stades en fonction de la composition moyenne. Les images a), c) et e) sont les résultats des simulations dans une particule. Les images b), d) et f) sont les résultats d'expériences de diffraction des rayons X effectuées par Thibaut Jousseau [7]. Les différentes courbes représentent différents régimes de charge/décharge. . . . .	91
4.5	Simulations pour des valeurs de $\kappa$ différentes. . . . .	93
4.6	Diagrammes spatiotemporels représentant les stades présents dans la particule au cours de lithiation à un régime de $1C$ , pour différentes valeurs de la constante de diffusion. La composition moyenne (i.e. le temps) est en ordonnée alors que la profondeur dans la particule est en abscisse. En gris : le stade 1', en violet : le stade 3, en rose : le stade 2 et en jaune le stade 1. Les points noirs représentent les frontières entre les colonnes. . . . .	95
4.7	En pointillés, parabole de la cinétique d'insertion apparente pour un Butler-Volmer classique sans transition de phase. En tirets, cinétique d'insertion apparente théorique avec les transitions de phases. Insertion à gauche, désinsertion à droite . . . . .	100
4.8	Cinétique d'insertion apparente pour différents régimes de charge et de décharge. Les différents régimes sont représentés en couleurs de bleu à rouge. La parabole d'un Butler-Volmer classique est représentée en pointillés et la cinétique d'insertion apparente théorique est en tirets. . . . .	100
4.9	Schéma des hétérogénéités dans l'électrode (a) et au sein de la particule (b). La partie (a) schématise très grossièrement une électrode avec le séparateur en haut et le collecteur de courant en bas. . . . .	103
4.10	Hétérogénéités de composition au sein de l'électrolyte (gauche) et dans les particules de graphite (droite) au sein d'une électrode. Image prise des travaux de Youcef Kerdja [8]. . . . .	103

4.11	Hétérogénéités de composition représentées dans un diagramme spatiotemporel pour différents régimes. En rouge, la composition moyenne locale est supérieure à la composition moyenne globale. En bleu, elle est inférieure. Les diagrammes sont calculés avec la formule 4.11. . . . .	104
4.12	Hétérogénéités de composition dans le graphite. Gauche : Hétérogénéités intra-particules calculées à partir des simulations pour différents régimes. Les hétérogénéités théoriques sont représentées avec la courbe en tirets noirs. Droite : Hétérogénéité à un régime de $D/5$ dans toute l'électrode mesurée par DRX operando, issues de [9]. . . . .	106
5.1	Représentation schématique des atomes de lithium sur un réseau de graphène. À gauche représentation pour des domaines condensés, à droite pour des domaines semi-condensés. . . . .	112
5.2	Réseau de graphène en nid d'abeille coloré pour faire apparaître des sous réseaux. En bleu et orange les sous réseaux $B$ et $C$ qui sont tout le temps vide quel que soit le taux de remplissage. En verts les sous réseaux $A_1$ , $A_2$ et $A_3$ qui peuvent être pleins ou vides. . . . .	113
5.3	À gauche la composition dans le sous réseau $A_1$ en ordonnée en fonction de la composition dans tous les sous réseaux $x$ en abscisse. En vert, les sous réseaux $A_1$ , $A_2$ et $A_3$ se remplissent de manière homogène. En rouge, c'est d'abord $A_2$ et $A_3$ puis $A_1$ . Une autre solution est représentée en bleu. À droite, l'énergie des différentes solutions. Le tout pour différentes valeurs du rapport $\varepsilon_3/\varepsilon_2$ . . . . .	118
5.4	Indication de l'ordre de remplissage du sous réseau $A$ selon la couleur de la courbe dans la figure 5.3. . . . .	119
5.5	Simulations de décomposition spinodale pour des compositions moyennes globales initiales de $\bar{c} = 0.2$ (a) $\bar{c} = 0.3$ (b) et $\bar{c} = 0.7$ (c). . . . .	122



6.1	Schéma montrant les différences d'empilement entre le graphite $2H$ (b et c) et le graphite $3R$ (d et e) pris de [10]. En (a), vue du dessus des plans de graphène face à face. La ligne pleine rouge et la ligne en tirets verte indiquent deux directions possible pour le décalage. En (b) et (d), vue du dessus des différents plans de graphène. Il y a deux positions, A et B, pour (b) et trois, A, B et C, pour (d). Les points noirs sont en A, les points rouges en B et les points verts en C. Sur (c) et (e), vue en coupe des plans. . . . .	127
6.2	Succession des stades en prenant en compte le décalage des plans de graphène et le remplissage partiel. Les feuillets en rouge sont tous en face (placement A) et ceux en bleu aussi mais pas en face des rouges (placement B). Les flèches vertes indiquent l'ordre si c'est une lithiation ou une délithiation. . . . .	128
6.3	Représentation schématique des configurations modélisées par les potentiels $V_1$ (a) et $V_2$ (b). Les potentiels sont tracés en fonction du glissement $\phi_i$ pour différentes compositions de 0 à 1. . . . .	131
6.4	Paysage énergétique calculé avec l'équation 6.3. Les lignes rouge et magenta montrent deux directions caractéristiques. . . . .	132
6.5	Succession des stades et paramètres en fonction de la couche. . . . .	134
6.6	Densité d'énergie libre des différentes configurations pour les stades $3L$ (a), $2L$ (b) et $2$ (c) en fonction de la composition moyenne. La courbe (d) résume en montrant pour chaque valeur de la composition quelle configuration a l'énergie la plus faible parmi toutes. . . . .	136
6.7	Premier (gauche) et dernier (droite) instants d'une simulation à composition moyenne globale constante. Les couches de graphène sont initialement décalées. . . . .	140
6.8	Premier (gauche) et dernier (droite) instants d'une simulation à composition moyenne globale constante. Les couches de graphène sont initialement en face. . . . .	141

# Remerciements

Avant de commencer, j'aimerais remercier les personnes avec qui j'ai partagé cette aventure. Un grand merci aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner mes travaux. Leurs retours m'ont été extrêmement bénéfique et les discussions riches pendant ma soutenance et après. Un merci également au programme FOCUS et à Didier Jamet qui l'a supervisé. Ce programme, dont je reparlerai plus tard, a rassemblé des thèses autour des batteries. Il a rassemblé des domaines, des compétences et surtout, des personnes avec qui j'ai passé de bon moments.

Je n'aurais de toute évidence pas pu aller au bout de ma thèse sans mes superviseurs Marion Chandesris et Mathis Plapp. J'ai commencé ma thèse simplement avec une formation en mathématiques appliquées mais parfaitement novice en physique des champs de phase et en électrochimie. Ils m'ont fait confiance malgré cela et m'ont formé, leur domaine compétences étant complémentaire. Ils regrettaient souvent de ne pas m'accorder suffisamment de temps étant donné leurs responsabilités, chacun ayant été chef de son laboratoire sur une grande partie de ma thèse. Je pense plutôt qu'ils sont pu se libérer autant de temps pour moi que nécessaire tout en sachant me laisser une certaine liberté pour explorer les pistes qui me semblaient intéressantes.

Samuel Tardif et son doctorant Thibaut Jousseume m'ont permis de faire le lien entre les modélisations que je réalisais et les expériences. En particulier en DRX, j'ai eu l'occasion de les suivre pour des manipulations en diffractomètre et même au synchrotron (ESRF). Grâce à ces expériences, j'ai pu mieux comprendre le sujet d'un point de vue différent des modélisations.

J'ai également beaucoup été aidé par les collègues du LMP qui est un laboratoire de modélisation adressant de nombreuses problématiques passionnantes. J'ai été bien entouré pendant cette thèse et particulièrement par Guillaume Lenne et Thibault Delpech qui ont participé à ce qu'il y ait une

très bonne ambiance dans le bureau.

# Contexte de la thèse

La machine à vapeur au début de la révolution industrielle marque un tournant dans l'histoire de l'humanité. Des avancées technologiques majeures ont été effectuées, le niveau et surtout le confort de vie se sont améliorés de manière drastique. Les machines ont permis aux humains de passer d'un peuple majoritairement rural à majoritairement urbain. La croissance économique est énorme et elle est corrélée presque linéairement à la consommation d'énergie, encore aujourd'hui majoritairement fossile. Parmi les grandes avancées, une des plus notables est l'invention et plus tard la généralisation de la voiture.

La voiture fait maintenant partie intégrante de nos vies. Elle est un moyen de faire le trajet entre deux localisations choisies par le conducteur en un temps très raisonnable. Elle permet également de transporter plusieurs personnes ainsi que des charges inanimées. Malgré des avantages incontestables, la voiture présente quand même aujourd'hui des inconvénients primordiaux.

- Elle prend beaucoup de place par rapport à ce qu'elle transporte [11].
- Elle pèse très lourd par rapport à ce qu'elle transporte [12].
- Elle oblige à construire des infrastructure simplement pour pouvoir la transporter (routes, parkings...).
- Elle cause des accidents [13, 14, 15] et fait, en moyenne en France quatre fois plus de victimes que les homicides [16].

Malgré ces inconvénients non négligeables, le monde ne semble pas prêt à réduire son utilisation de la voiture individuelle, même en ville. Le problème le plus régulièrement abordé est celui des émissions de gaz à effet de serre liés à l'utilisation de ces voitures et le futur manque de pétrole et de combustibles fossiles en général. Afin d'y palier, la voiture électrique a connu un essor important

cette dernière décennie. Avec l'interdiction récente de la vente des voitures thermiques pour 2035 en Europe, la voiture électrique se retrouve encore plus sur le devant de la scène [17]. Cette très forte croissance du véhicule électrique nécessite le développement de batteries toujours moins chères, plus performantes, mais aussi plus sûres et utilisant des matériaux le plus possible recyclés. La mobilité est un domaine d'utilisation des batteries mais celles-ci ont aujourd'hui des utilisations extrêmement variées, en ajoutant notamment l'électronique embarquée et les applications stationnaires [18]. La recherche dans le domaine des batteries connaît depuis quelques décennies un essor monumental [19, 20, 3].

Cette thèse fait partie du programme FOCUS du CEA sur la simulation multi-échelles appliquées à l'étude des matériaux d'électrodes de batteries, du matériau à la cellule. C'est un programme regroupant une quinzaine de thèses visant à améliorer notre compréhension des batteries. Les thèses en faisant partie peuvent être situées dans l'expérimental ou la modélisation (ou les deux). Elles ont l'avantage de pouvoir beaucoup partager d'informations au cours d'échanges organisés par les coordinateurs du programme ou par les doctorants eux-mêmes. Réalisant une thèse FOCUS à dominance modélisation, j'ai eu par exemple la chance de pouvoir suivre un autre doctorant alors qu'il réalisait des manipulations expérimentales. J'ai par exemple pu l'accompagner alors qu'il réalisait des expériences en boîte à gant pour le montage de différents formats de cellule, ou encore lors d'expériences réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Les recherches de chacun des doctorants du programmes n'étaient pas forcément liées. Comme dit précédemment, certains faisaient de la modélisation, d'autres de la caractérisation expérimentale ou même les deux. Certains travaillaient à l'échelle de la cellule pour les plus hautes échelles, d'autres à celle de l'électrode et encore d'autres à une échelle atomistique. Certains étaient focalisés sur la génération actuelle avec électrolyte liquide, d'autres sur les batteries tout solide... Cela nous a ouvert les yeux à tous quant aux nombreux axes de recherche dans le domaine des batteries.

Malgré cette expérience passionnante, je continue de penser que la voiture électrique n'est pas là pour sauver l'environnement mais simplement l'industrie de l'automobile. Si nous ne voulons pas nous passer de la voiture et revoir nos usages, nous pourrions au moins les construire plus petites et

plus légères. De façon plus générale, il est clair que si les solutions technologiques peuvent contribuer à la lutte contre le dérèglement climatique, elles n'y suffiront pas à elles seules.

# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Les batteries, un système de choix pour la transition écologique

En France, les transport constituaient 31% des émissions de gaz à effet de serre en 2019 selon le rapport Secten 2020 [21]. La moitié de ces émissions viennent des véhicules personnels et un cinquième de véhicules utilitaires légers, pour un total de 74% pour ces deux catégories. Passer d'une voiture thermique à électrique permettrait, au bout de 200 000 km de réduire les émissions de ces véhicules de 60% (pour un véhicule) en Europe [22]. Ce chiffre est un peu plus élevé en France qui a un mix énergétique très bas carbone grâce au nucléaire. En s'appuyant sur ces chiffres, on peut estimer qu'électrifier les véhicules personnels et utilitaires légers en France permettrait de réduire les émissions de gaz à effet de serre françaises de 18.6%. Ces calculs ne prennent pas en compte les problématiques d'approvisionnement en électricité et en matériaux critiques qui sont pourtant essentielles.

La première pile électrochimique est la pile Volta en 1801 créée par Alessandro Volta. La première batterie rechargeable est un accumulateur au plomb inventé par Gaston Planté en 1859. La batterie n'a cessé d'évoluer depuis. Différents types d'accumulateurs électrochimiques existent aujourd'hui [23] et chacun correspond à un usage différent. La figure 1.1 montre les caractéristiques des

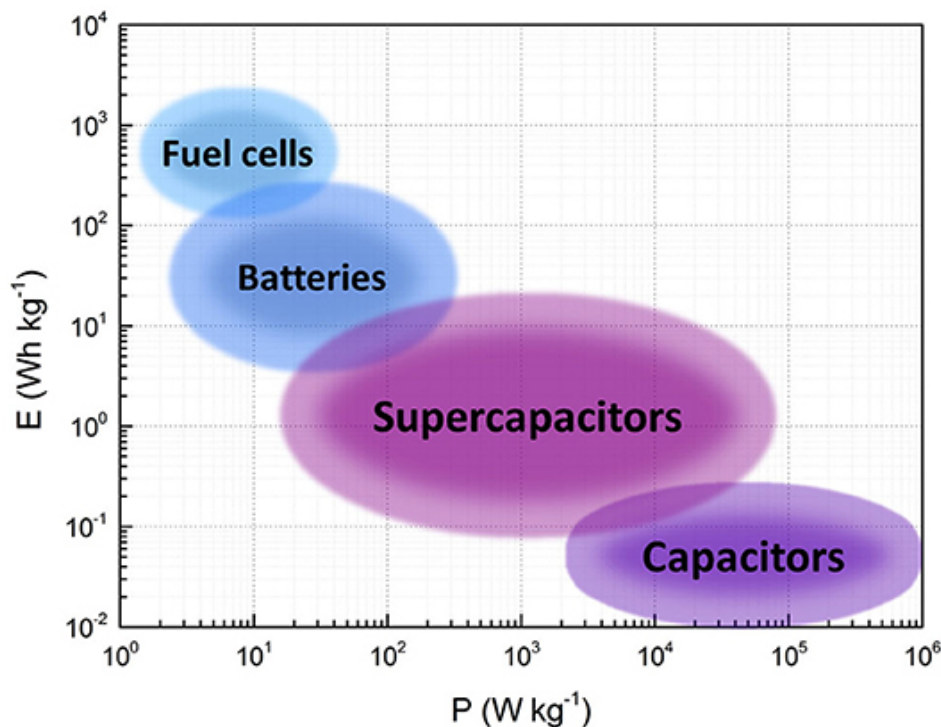


FIGURE 1.1 – Performances indicatives des accumulateurs selon Castro-Gutiérrez *et al.* [1], reproduite de [2].

différentes grandes familles de solutions électrochimiques : pile à combustible, batterie, super condensateur et condensateur. Ce graphe montre la capacité, c'est à dire l'énergie que le système peut stocker, en fonction de la puissance, la vitesse à laquelle cette énergie peut être restituée. Ce que la recherche tente d'accomplir du point de vue des performances est d'aller le plus possible en haut à droite du graphe, donc augmenter la capacité pour des accumulateurs qui stockent plus d'électricité et la puissance pour pouvoir les charger et décharger plus vite en fonction des besoins.

## 1.2 Un système complexe multi-physique

Une batterie est composée de deux électrodes, une positive et une négative. Un séparateur sous forme d'une membrane en polymère se trouve entre les deux électrodes et évite les courts-circuits en empêchant les deux électrodes de se toucher directement. Les électrodes sont elles composées notamment de matière active mais également d'autres composants tels que des liants et des percolants électroniques. Les atomes de lithium vont s'intercaler dans la matière active. L'électrolyte



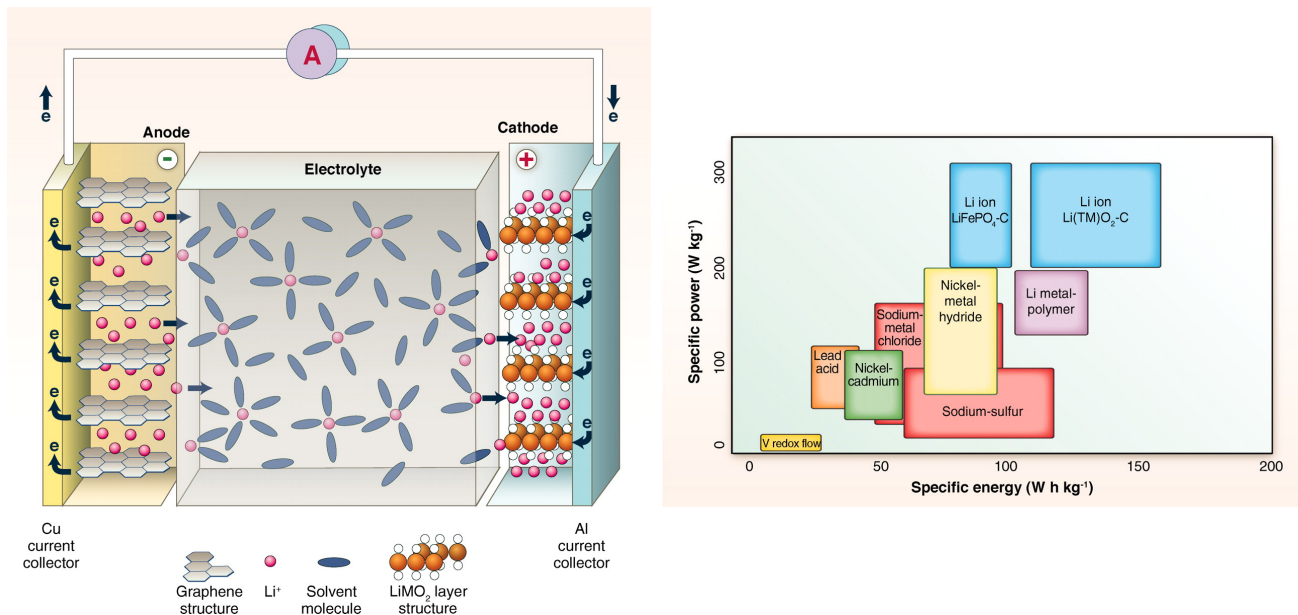


FIGURE 1.2 – Gauche : Fonctionnement schématique d’une batterie, schéma pris de [3] lui-même dérivé d’un rapport du département de l’énergie aux États-Unis [4]. Droite : performances des différents types de batteries.

est, dans la génération actuelle de batteries, un liquide présent dans toute la cellule. Constitué de sels de lithium, de solvant pour dissoudre les sels de lithium, et d’additifs, l’électrolyte est supposé conduire les ions lithium mais bloquer les électrons. Les électrons passent de la matière active aux collecteurs de courants, des feuillets métalliques sur lesquels sont enduits les différents composants de l’électrode sous forme d’encre, puis dans le circuit électrique extérieur relié à la batterie. Quand un atome de lithium sort d’une électrode, un autre atome rentre dans l’autre électrode (car la vitesse de diffusion des atomes de lithium est beaucoup plus faible que la vitesse de transport des électrons) et réagit électrochimiquement avec la matière active en fonction de la direction du courant (charge ou décharge). Ce fonctionnement est représenté schématiquement dans la figure 1.2 à gauche.

### 1.3 Le graphite, un matériau lamellaire avec transitions de phases

La partie qui nous intéresse le plus dans cette thèse se trouve dans l’électrode négative (anode). Le matériau actif le plus utilisé est de loin le graphite [24, 25, 26]. Il a l’avantage d’être peu cher

mais aussi d'avoir de bonnes propriétés en tant que matériau actif de batterie. Il a une capacité théorique relativement bonne à 372mAh/g et cycle très bien. La figure 1.2 à droite montre que les batteries au lithium ion, qui ont du graphite à l'électrode négative (en bleu), sont celles qui ont la meilleure puissance (ordonnée) et la meilleure capacité (abscisse). Ce graphe date de 2007, les performances des batteries lithium-ion avec du graphite à l'électrode négative ont évolué depuis et la capacité dépasse les 300 Wh/kg [27]. D'autres matériaux sont étudiés pour le remplacer, notamment le silicium et le lithium métallique. Le silicium a une capacité presque 10 fois supérieure à celle du graphite (3850 mAh/g) mais subit une expansion volumique de 300% lors de la lithiation, ce qui rend son cyclage très compliqué [28]. Le lithium métallique signifie simplement qu'il n'y a aucun autre matériau à l'électrode négative et que le lithium se dépose sous forme de film métallique. Le problème est alors que le lithium peut former des dendrites, des branches comme celles des flocons de neige, en se déposant. Ces dendrites risquent de percer le séparateur et de causer des courts-circuits.

Nous étudions le graphite car bien que ce matériau soit utilisé dans les batteries depuis le premier système commercialisé par Sony en 1991, il reste quand même des interrogations quant à son fonctionnement. Le graphite est un matériau dit lamellaire, composé de feuillets de graphène. Lorsque le lithium s'intercale dans le graphite, il s'insère entre ces feuillets de graphène. Les atomes de carbone constituant le graphène sont ordonnés en un réseau hexagonal ou nid d'abeille. Les hexagones de deux feuillets de graphène adjacents ne sont pas les uns en face des autres lorsque le graphite ne contient aucun atome de lithium, il y a toujours un atome de carbone en face du centre d'un hexagone. Cependant, les hexagones s'alignent pour former des sites d'intercalation pour le lithium une fois que celui-ci s'insère. La figure 1.3 prise de [5] représente la position des atomes de carbone dans le graphite délithié. Les ronds blancs montrent la position des atomes de carbone sur la couche au dessus ou en dessous de celle avec les atomes représentés en noirs. Lorsque le lithium est inséré, les atomes de carbone des deux couches sont comme ceux en noir (ou réciproquement en blanc). Cet alignement va conduire à un décalage des plans de graphène au cours de la lithiation.

Si le procédé d'intercalation semble simple, il y a plusieurs observations à faire quant à la façon dont le lithium s'insère dans le graphite. La répartition des atomes de lithium dans le graphite n'est

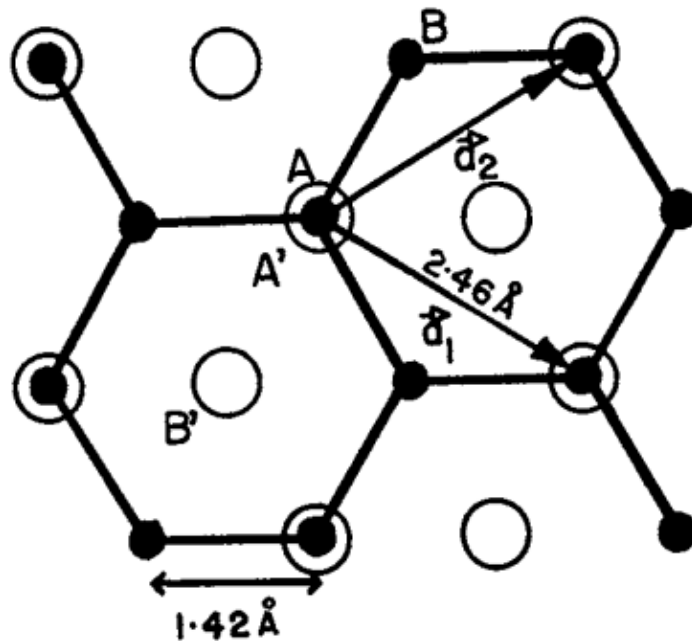


FIGURE 1.3 – Schéma de l'empilement du graphite délithié, issu de [5]

pas homogène. Ceci est vrai au sein d'une couche car le lithium s'organise en îlots, formant des domaines concentrés. C'est également vrai entre les couches car les îlots sont présents toutes les  $n$  couches périodiquement, formant ce que nous appellerons le «stade  $n$ » [29, 30, 31, 32] («stage  $n$ » en anglais). Les domaines concentrés peuvent être de deux types. Soit ils ont une concentration proche du maximum, donc avec un atome de lithium pour 6 atomes de carbone formant la stœchiométrie  $\text{LiC}_6$ . Ce sont des domaines de forte concentration. Soit ils ont une concentration proche de la moitié du maximum, ce sont des domaines de concentration intermédiaire. Si les stades comportant des domaines de forte concentration sont notés stades  $n$ , ceux comportant des domaines de concentration intermédiaire sont notés stades  $nL$  [33, 34]. La stœchiométrie correspondante est  $\text{Li}_x\text{C}_6$  avec  $x \approx 0.5$ . Lorsque le graphite est complètement lithié, il n'y a que des domaines concentrés qui remplissent toutes les couches, cet état est appelé le stade 1. Au contraire, lorsque les galeries, l'espace entre les feuillets, sont complètement vides, la périodicité est la même, c'est la version diluée du stade 1. Ce stade de graphite vide est appelé stade 1' ou  $1L$ . Je garderai la notation 1' pour ne pas confondre ; le stade  $1L$  pourrait être un stade homogène avec des domaines semi-concentrés. Lorsque la particule est dans un certain stade, deux configurations sont possibles. La configuration de Rüdorff

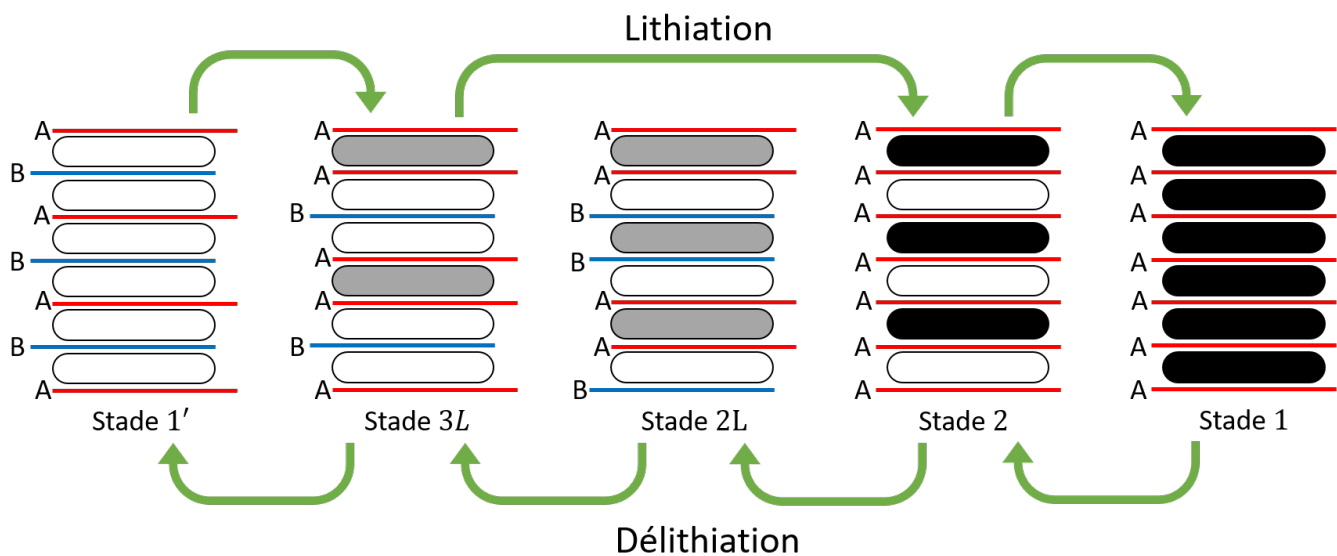


FIGURE 1.4 – Schéma pour la succession des stades en lithiation (de gauche à droite) et délithiation (de droite à gauche) succession des stades

et Hoffmann (RH) [35] proposée en 1938 suggère que les couches sont entièrement pleines ou vides pour former le stade en question. La configuration de Daumas et Hérold (DH) [36] suggère plutôt qu'il y a des ilots concentrés ou dilués comme mentionné précédemment. Elle vient du constat que si la configuration RH était privilégiée, il faudrait vider une couche entière et en remplir une autre afin de passer du stade 3 au stade 2 et inversement par exemple car les atomes de lithium ne peuvent pas traverser les plans de graphène à cause d'une barrière d'énergie trop élevée [37].

Selon l'échelle à laquelle la lithiation du graphite est observée, il est certainement nécessaire de prendre en compte les défauts. L'empilement des plans de graphène n'est pas toujours parfait et le graphite n'est pas toujours mono cristallin. Si l'empilement n'est pas parfait, le lithium pourrait traverser les plans de graphène à travers les défauts [38, 39] et ces défauts sont probablement essentiels pour comprendre le décalage des plans. Pour des raisons de manque de temps mais aussi de résultats expérimentaux, nous n'avons pas pu étudier l'impact de ces défauts mais nous restons persuadés qu'il est loin d'être négligeable. La succession des stades lors de la lithiation résumée sur la figure 1.4 est ainsi [34] :

- Stade 1', c'est le graphite vide ou très faiblement lithié. La quantité de lithium augmente dans toutes les couches de manière homogène, il est trop dilué pour que les atomes inter-

agissent entre-eux. Les plans de graphène adjacents sont tous décalés les uns par rapport aux autres [40]. Cela forme une configuration  $ABABAB$  où les plans  $A$  sont décalés par rapport aux plans  $B$ .

- Stade  $3L$ , stade avec une périodicité de 3 couches et des domaines semi-concentrés. Comme précédemment, les plans de graphène sont décalés autour d'un domaine vide et alignés autour d'un domaine semi-concentré. La configuration est  $A\alpha ABA\alpha ABA$  où  $\alpha$  indique une galerie lithiée entre deux plans de graphène.
- Stade 2, stade avec une périodicité de 2 couches et des domaines fortement concentrés. Cette fois-ci, les plans de graphène sont toujours alignés autour d'un domaine concentré mais également autour d'un domaine vide. La configuration s'écrit  $A\alpha AA\alpha AA\alpha AA$ .
- Stade 1, stade plein où le lithium est homogène dans toutes les couches. Il y en a trop pour que des domaines puissent apparaître. Les plans de graphène sont tous en face les uns des autres. Enfin, cette configuration est notée  $A\alpha A\alpha A\alpha A$ .

La succession des stades lors de la délithiation n'est pas exactement la même [41]. Entre le stade 2 et le stade  $3L$ , il y a un stade qui apparaît brièvement. Ce stade a une périodicité de 2 couches avec des domaines semi-concentrés, il est donc appelé stade  $2L$ . Comme les stades  $3L$  et  $4L$  les plans de graphène sont décalés autour d'un domaine vide et alignés autour d'un domaine semi-concentré. Ce stade ne semble apparaître que lors de la délithiation, il est un signe d'hystérèse [42], c'est à dire une asymétrie entre la charge et la décharge.

Les stades du graphite peuvent être observés expérimentalement de diverses manières. En diffraction des rayons X (DRX) [43, 30, 44, 45, 46, 9], les stades du graphite ont généralement une signature qui permet de les distinguer. Cette technique renseigne la taille des mailles cristallines et la structure cristallographique (donc les stades) du matériau étudié mais elle ne permet pas de distinguer les îlots ni l'ordre du lithium intercalé (pour le stade  $2L$  par exemple. C'est une technique *operando* qui peut être appliquée lorsque la batterie est en train d'être chargée ou déchargée, non destructrice mais qui nécessite d'avoir accès à un synchrotron. Cette technique est aussi utilisée pour observer les phases d'autres matériaux lamellaires comme l'oxyde de cobalt ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ) [47] ou

plus récemment l’alliage de Nickel-Manganèse-Cobalt (NMC) [48].

Par imagerie optique directe [29, 49, 50, 51, 52], le graphite change de couleur selon l’état de lithiation. Les couleurs généralement retrouvées sont le doré pour le graphite lithié (stade 1), noir pour le graphite pur (stade 1’), bleu pour le stade  $2L$  et rouge pour les stades intermédiaires. D’autres techniques comme la diffraction de neutrons [34, 53, 54] ou la spectrométrie photoélectronique X (XPS) [55] permettent de distinguer ces stades et leurs structures. Parmi les propriétés qui sont impactées par les transitions de phase du graphite, il y a par exemple la densité de courant d’échange, qui peut être mesurée par Spectroscopie d’impédance (EIS pour Electrochemical Impedance Spectroscopy en anglais) et surtout le potentiel d’équilibre qui peut être mesuré par GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) [56, 57].

## 1.4 La modélisation dans les batteries

Une batterie est un système très complexe, multi-physique et multi-échelle. De nombreux domaines et échelles de modélisation peuvent être identifiés [58, 59] comme le montre la figure 1.5 prise de [6]. Il y a d’abord l’électrolyte (il en existe de nombreux types [60]). Il sert à transporter les ions lithium à travers les électrodes. Il forme une interface d’électrolyte solide (SEI) en réagissant avec la matière active qui est nécessaire pour bloquer les électrons et faire réagir le lithium mais peut causer une perte de capacité non négligeable si l’interface croît trop [61]. Il y a ensuite l’électrode poreuse et l’influence de sa structure, sur la diffusion notamment mais aussi les contraintes mécaniques et thermiques que subissent la batterie. Enfin, le domaine qui sera abordé dans cette thèse est celui de l’intercalation, des changements que subit le matériau actif lorsqu’il accueille le lithium.

Dans cette problématique en particulier, la modélisation existe à toute les échelles. En utilisant un modèle à interaction entre les atomes, Song *et al.* [37] calculent l’organisation des plans de graphène favorables ( $AB$  ou  $AA$ ) en fonction du stade et du taux de lithiation. Grâce à de la DFT (Density Functional Theory) *ab initio*, Meunier *et al.* [62] calculent que si le lithium diffuse bien le long d’un nanotube de carbone, il ne peut pas passer au travers de la feuille de graphène, étant donné la barrière d’énergie à passer. Le lithium pourrait passer dans un trou en

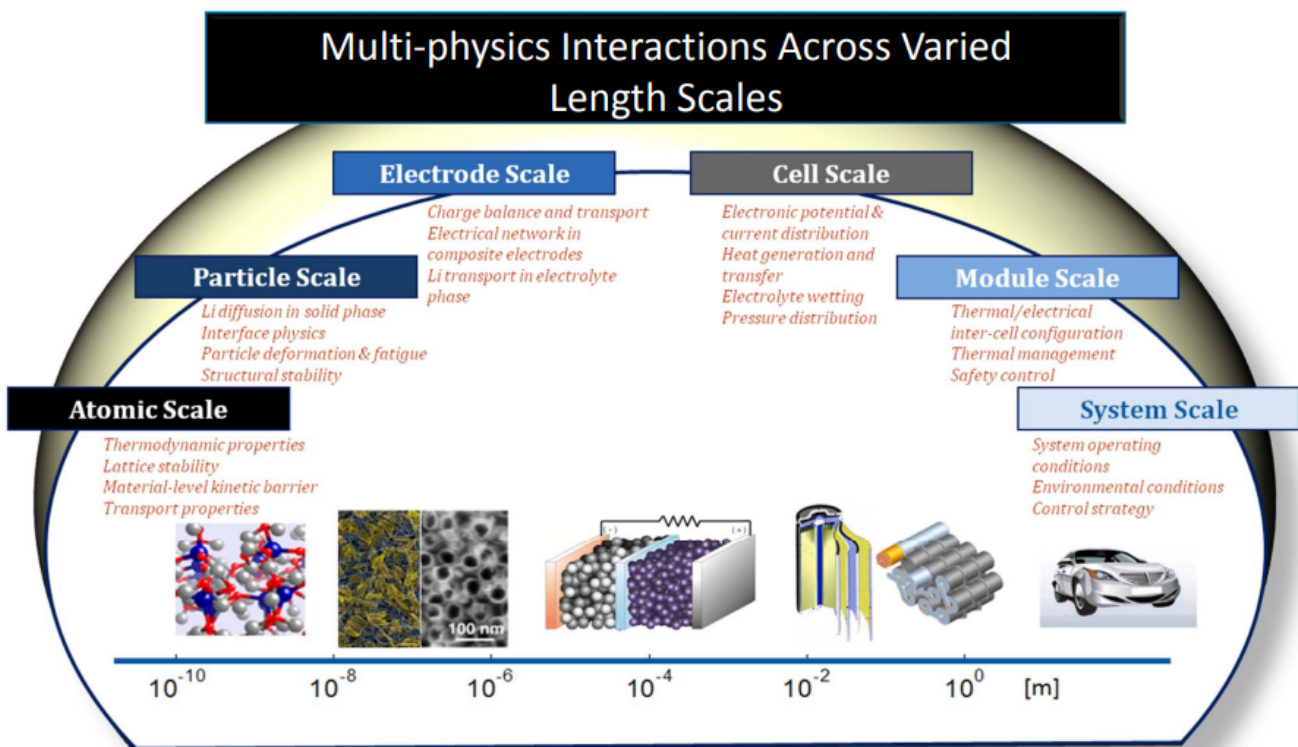


FIGURE 1.5 – Représentation des différentes échelles et des différents domaines de modélisation dans les batteries, prise de [6]

forme d'ennéagone mais la formation d'un ennéagone coûte elle-même trop d'énergie. Ce résultat est confirmé expérimentalement par exemple dans un article de Yao *et al.* [63]. Le fait que la diffusion du lithium dans le graphite ne puisse se faire que dans le plan parallèle aux feuillets de graphène [64] est très important d'un point de vue de la modélisation et de la géométrie du système. La DFT de manière plus générale est souvent utilisée pour prédire les propriétés des matériaux [65, 66].

Les méthodes Monte-Carlo sont également très utilisées [67]. Gavilán-Arriazu *et al.* [68, 69] montrent avec une technique appelée Grand Canonical Monte Carlo qu'à l'équilibre, la configuration de Rüdorff-Homann est favorable énergétiquement. Persson *et al.* [70] utilisent des méthodes Monte-Carlo dans une étude *ab initio* pour calculer un diagramme de phase du graphite lithié. Ils prennent en compte les interactions de van der Waals entre les atomes de carbones qui ne sont souvent pas capturées par de la DFT standard. Hormis pour le graphite, ces méthodes peuvent être utilisées pour étudier les oxydes lamellaires à l'électrode positive tels que l'oxyde de cobalt ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ) [71], l'oxyde de Nickel ( $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ) [72]. En particulier, combiner des calculs *ab initio* et les méthodes Monte-Carlo permet de calculer les diagrammes de phase de ces matériaux qui présentent des transitions de phase.

Ces modèles sont à des petites échelles spatiales. Lorsqu'ils sont étudiés en dynamique, les pas en temps doivent donc être assez petits, de l'ordre de la nanoseconde, pour des raisons de stabilité numérique. Cela devient donc rédhibitoire de simuler une charge complète de plusieurs minutes voire heures. Des modèles à l'échelle de l'électrode existent [73] pour modéliser des cycles de charge-décharge. Ces modèles simulent d'une part la profondeur de l'électrode mais aussi la profondeur d'une particule de matière active en utilisant une diffusion de Fick qui est une approximation pour des matériaux avec transitions de phases. Bai *et al.* [74] ont repris ce principe de modélisation sur deux dimensions mais avec un modèle d'interface diffuse dans la particule de matière active.



## 1.5 L'approche type 'champ de phase' pour la modélisation des transitions de phase

Afin de capturer les transitions de phase, il faut un modèle à une échelle suffisamment petite. L'insertion de composés entre les plans de graphène était beaucoup étudiée dans les années 80 [75, 76, 77]. Les composés intercalés, du potassium ou du chlorure de nickel, étaient bien plus gros que le lithium, ce qui rend les résultats difficilement comparable. Cependant, Flandrois *et al.* [78] montrent que les ilots de chlorure de nickel font environ 100 Å de diamètre. Même si ce n'est pas du lithium, nous pouvons garder cet ordre de grandeur en tête. Les interfaces entre les ilots sont certainement bien plus petites que cela et afin de les capturer correctement, la discrétisation doit être assez fine, donc à une échelle spatiale suffisamment petite. Comme dit précédemment, quand le pas de discrétisation en espace est petit, le pas de discrétisation en temps l'est aussi généralement.

Il y a des transitions de phase durant toute la lithiation et nous verrons que ces transitions de phase peuvent s'effectuer à des taux de lithiation différents selon la vitesse à laquelle le lithium est inséré. Ce qui nous intéresse est donc de simuler une charge ou décharge complète. Le régime de charge peut être appelé le  $C$ -rate, il est noté  $C/N$  où  $N$  est le nombre d'heure que la batterie met à être complètement chargée. Selon le régime de charge, une lithiation complète peut durer aussi bien 6 minutes (à un régime de  $10C$ ) que 10 heures (à un régime de  $C/10$ ). Si nous voulons faire les simulations en un temps raisonnable, il faut que la discrétisation en espace ne soit pas trop petite. Un compromis pour remplir ces deux conditions est un modèle à l'échelle mésoscopique comme les modèles d'interface diffuse de type «champ de phase» [79]. Ces modèles d'interface diffuse sont obtenus via une remontée d'échelle depuis l'état microscopique (position des ions lithium au sein du réseau) grâce à une approximation de champ moyen. Le paramètre d'ordre est une variable qui permet de déterminer l'état d'un système. Le paramètre d'ordre suivi est la composition qui correspond à la concentration en lithium moyennée sur un grand nombre de sites d'intercalation. L'approximation de champ moyen produit naturellement des interfaces diffuses entre domaines concentrés et dilués, avec une épaisseur proche de l'échelle atomique (de l'ordre du nanomètre).

Pour rendre les simulations faisables, nous allons assumer que les interfaces entre les ilots concentrés et dilués peuvent être trop grande dans le modèle par rapport à la réalité via un paramètre qui sera discuté en détail. Cela permettra d’avoir une discrétisation suffisamment grossière afin que les temps de calcul soient raisonnables.

Étant donnée la structure lamellaire du graphite, il faut des modèles multi-couches. De tels modèles ont déjà été utilisés pour la modélisation du lithium dans le graphite, dans un premier temps par Safran [75, 80] puis Millman et Kirczenow [81, 82] qui ont introduit un effet d’écrantage discret à longue portée pour rendre le diagramme de phases asymétrique. Hawrylak et Subbaswamy [83] ont introduit un modèle cinétique pour l’intercalation du lithium dans le graphite. Smith *et al.* [84] présentent un modèle avec 2 galeries pouvant accueillir du lithium qu’ils ont pu comparer avec des expériences optiques. Ce modèle est plus tard étendu par Chandesris *et al.* [85] en un modèle multi-couches en étendant aussi l’effet d’écrantage proposé par Millman et Kirczenow. Si ces modèles sont très efficaces pour capturer les transitions de phases et étudier leurs effets, il est très difficile de les inclure à des modèles à plus large échelle.

## 1.6 Structure de la thèse

Dans cette thèse, je vais commencer par présenter le modèle utilisé. C’est un modèle multi-couches à interface diffuse type champ de phase permettant de suivre l’évolution du lithium entre les différents feuillets de graphène dont la particule est composée. C’est un ensemble d’équations aux dérivées partielles permettant de suivre l’évolution temporelle et spatiale de la composition en lithium. Ce modèle utilise une énergie libre qui définit les propriétés à l’équilibre. Je vais rentrer dans les détails pour tenter de décrire d’où viennent les différentes contributions pour l’énergie libre. Une analyse à l’équilibre du modèle d’énergie libre permet alors de comprendre l’apparition des différents stades et leur coexistence. Cette analyse est d’abord faite pour un système mono-couche afin de bien comprendre le principe avant de passer au système multi-couche qui nous intéresse ici.

Les simulations réalisées dans les chapitres suivants peuvent être réparties dans deux grandes catégories. Il y a les simulations avec insertion de lithium où il est question d’observer les changements

dans le graphite durant les charges/décharges. Il y a également les simulation sans insertion où la particule est initialement dans un état instable avec une quantité de lithium moyenne prédéfinie et constante. Le système va alors subir une décomposition spinodale, qui amène le lithium dans des configurations non-triviales. Une observation intéressante est que le stade qui apparaît à temps courts (le stade 2) n'est pas toujours celui qui est censé être à l'équilibre selon le diagramme de phase (notamment le stade 3) calculé dans la partie précédente. Une analyse de stabilité linéaire permet alors d'expliquer analytiquement ce résultat. Dans un second temps, les simulations avec insertion permettent d'étudier la cinétique et l'évolution des différents stades au cours de la lithiation. Par exemple, l'ordre d'apparition des stades change en fonction de la vitesse de charge. Différentes comparaisons avec des expériences réalisées permettent de montrer que le modèle rend compte de phénomènes qu'un modèle basé sur une diffusion de Fick ne capturerait pas.

Pour autant, ce modèle présente diverses limites. Les derniers chapitres de la thèse sont consacrés à l'exploration de nouveaux modèles qui permettraient d'être encore plus proche de la réalité et surtout de mieux comprendre la dynamique de lithiation du graphite, le modèle présenté jusqu'alors ne prenant pas en compte les décalages des plans de graphène ainsi que les remplissages partiels. Un chapitre est consacré à chacune de ces problématiques. La possibilité est explorée de modifier l'Hamiltonien microscopique par l'ajout de nouvelles interactions, ce qui ajoute de nouveaux termes dans l'énergie libre et permet de rendre compte des domaines à concentration intermédiaires. Ensuite, des modèles simples pour prendre en compte les décalages des plans de graphène sont étudiés, qui sont déduits des interactions entre le lithium et les atomes de carbone.

## Chapitre 2

# Modèle de Cahn-Hilliard multi-couches et étude à l'équilibre

Afin de décrire au mieux les transitions de phase, nous utilisons un modèle de Cahn-Hilliard [86]. C'est un modèle qui utilise une équation de conservation de la masse comme équation d'évolution et le potentiel chimique, dérivé de l'énergie libre, permet de calculer le flux des atomes de lithium. Le modèle de Cahn-Hilliard est un modèle d'interface diffuse dont le rôle est de calculer les transitions de phase dans les systèmes où le paramètre d'ordre est conservé. C'est un modèle à l'échelle mésoscopique, entre les échelles discrètes et continues.

La matière active dans les électrodes négatives pour les batteries que nous étudions se présente sous forme d'un poudre fine composée de particules de graphite. Le système étudié peut s'apparenter à la coupe à travers une couche plane d'une particule de graphite, voir figure 2.1. Nous modélisons un faible nombre de couches et les particules de graphite ne sont pas sphériques. Nous gardons donc des coordonnées cartésiennes pour les différentes directions par approximation. Plus qu'un simple modèle de Cahn-Hilliard, nous utilisons un modèle de Cahn-Hilliard multi-couche. En effet, le graphite étant lamellaire, le décrire avec un simple modèle ne considérant qu'une couche ne permettrait pas de capturer la dynamique de formation des différents stades et donc des différentes phases. Je vais d'abord passer du temps sur les équations que j'ai utilisées et qui définissent le problème ainsi que les conditions aux bords et initiales afin qu'il soit bien posé. J'expliquerai les

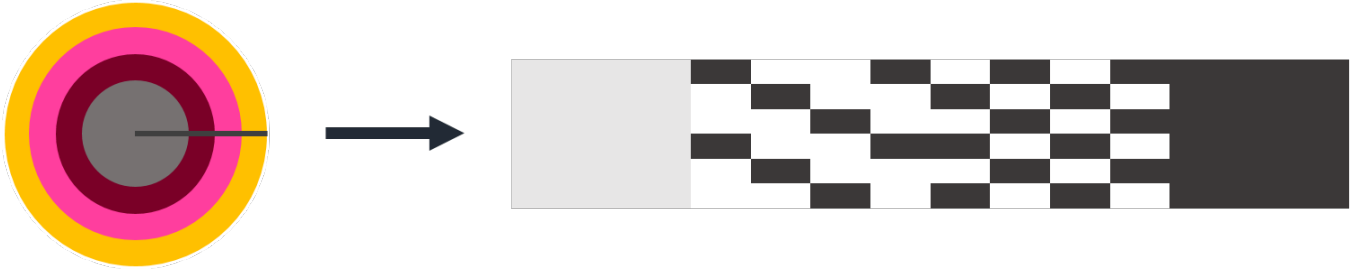


FIGURE 2.1 – Schéma de la géométrie choisie pour le modèle. Gauche : représentation schématique d’une particule de graphite sphérique dans plusieurs stades à la fois : stade 1 (jaune) au bord puis, en allant en profondeur, stade 2 (rose), stade 3 (pourpre) et stade 1L (gris). Droite : schéma de 6 couches pour la particule à gauche.

choix que j’ai fait et les notations que j’utilise et l’adimensionnement ne sera bien sûr pas négligé. Une fois le problème défini, nous allons étudier les propriétés à l’équilibre. J’expliquerai les deux méthodes différentes employées avec leurs résultats, leurs avantages et leurs inconvénients.

## 2.1 Présentation du modèle

### 2.1.1 Équations différentielles

Dans un premier temps, les grandeurs avec un tilde ( $\tilde{\phantom{x}}$ ) sont l’équivalent sans dimension des grandeurs n’ayant pas le tilde. Le paramètre d’ordre, c’est à dire la variable principale qui est suivie est la concentration  $c$  en  $\text{mol}/\text{m}^3$ . Elle varie entre 0 et  $c_{\max}$ . Pour obtenir  $c_{\max}$ , une méthode peut être de calculer la densité d’atomes de carbone dans le graphite et d’en déduire celle des atomes de lithium. La densité du graphite est entre 2.1 et 2.3  $\text{g}/\text{cm}^3$  [87]. C’est un matériau composé uniquement de carbone dont la masse molaire est de 12  $\text{g}/\text{mol}$ . Diviser la densité par la masse molaire donne une densité d’atomes de carbone entre 175 000 et 191 667  $\text{mol}/\text{m}^3$ . Sachant qu’à remplissage maximal, la stœchiométrie [43] du graphite lithié est  $\text{LiC}_6$ , diviser ces nombres par 6 peut donner une estimation de la concentration maximum du lithium, c’est à dire une concentration entre 29 167 et 31 944  $\text{mol}/\text{m}^3$ . Le graphite subit une expansion volumique pouvant aller jusqu’à 10% lorsque du lithium est inséré donc cette valeur peut en vérité être plus basse. Dans la littérature, plusieurs valeurs de  $c_{\max}$  peuvent être trouvées. Kumaresan *et al.* [88] utilisent 31 858  $\text{mol}/\text{m}^3$  alors que Kim *et*

al. [89] utilisent une concentration de  $28\,700\text{ mol/m}^3$  mais cette concentration concerne une électrode complète qui ne contient pas que du graphite. Afin de garder le même ordre de grandeur que ce qui est pris dans la littérature, j'ai choisi plus simplement  $c_{\max} = 30\,000\text{ mol/m}^3$ . La concentration est adimensionnée en utilisant  $c_{\max}$ ,  $\tilde{c}_i = c_i/c_{\max}$  et la composition  $\tilde{c}_i$  qui correspond à la concentration adimensionnée varie entre 0 et 1. Le principe du modèle d'équation est de suivre la concentration en lithium dans chaque couche numérotées avec l'indice  $i$ . C'est pour cela qu'il y a une équation de conservation dans chaque couche.

$$\partial_t c_i = -\nabla \cdot J_i \quad i \in [1, N_z], \quad (2.1)$$

où  $J_i$  est le flux d'atomes de lithium qui circulent dans la couche et l'indice  $i$  indique le numéro de la couche; il varie entre 1 et le nombre  $N_z$  de couches total. Le flux est en  $\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}$  et est le produit d'une force thermodynamique et d'un facteur cinétique. Si l'expression finale est souvent la même, il y a plusieurs façons d'écrire le flux. Ici, le flux est donc le produit de la mobilité et du gradient du potentiel chimique.

$$J_i = -M(\tilde{c}_i)\nabla\mu_i \quad i \in [1, N_z], \quad (2.2)$$

Il est important de remarquer que la mobilité dépend de la composition  $\tilde{c}_i$  adimensionnée et non de la concentration  $c_i$ . La mobilité  $M(\tilde{c}_i)$ , d'unité  $\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{J} \cdot \text{m}}$ , est un facteur cinétique qui décrit la facilité avec laquelle les atomes se déplacent.

$$M(c_i) = \frac{Dc_{\max}}{\mathcal{N}_A k_B T} (1 - \tilde{c}_i)\tilde{c}_i \quad i \in [1, N_z]. \quad (2.3)$$

Le facteur  $\frac{D}{k_B T}$  vient de la loi de Stokes-Einstein.  $D$  est la constante de diffusion pour un atome de lithium isolé en  $\text{m}^2/\text{s}$  et  $k_B$  est la constante de Boltzmann. La température du système  $T$  sera toujours fixée à  $298\text{ K}$  sauf lors du calcul du diagramme de phases (voir section 2.2). Pour ce qui est ensuite de la dépendance à la composition, elle est de la forme  $\tilde{c}_i(1 - \tilde{c}_i)$ . Cela signifie que la mobilité sera faible lorsqu'il y a peu d'atomes ou au contraire lorsqu'il y en a beaucoup et elle sera élevée lorsque la concentration sera intermédiaire. Si on peut comprendre pourquoi la mobilité est

faible lorsqu'il y a beaucoup d'atomes, on pourrait penser que lorsqu'il y en a beaucoup, elle devrait au contraire être plus élevée. Il y a plusieurs façons d'expliquer le choix qui a été fait pour cette forme-là. Si on regarde de très près, on peut voir le système comme des atomes de lithium dans des emplacements qui leur sont dédiés. Ces emplacements peuvent être vides, lorsque les atomes se déplacent là où il n'y en avait pas, des emplacements vides sont échangés avec des emplacements pleins. Cette forme permet également d'être cohérent avec une loi de Fick dans un état dilué. Le second terme présent dans le flux est le gradient du potentiel chimique  $\nabla\mu_i$ . Le potentiel chimique, exprimé en J/mol, est ce qui détermine le mouvement des atomes, il est calculé grâce à la dérivée variationnelle de l'énergie libre

$$\mu_i = \frac{1}{c_{\max}} \frac{\delta G}{\delta \tilde{c}_i} = \frac{1}{c_{\max}} \left( \frac{\partial G}{\partial \tilde{c}_i} - \nabla \cdot \frac{\partial G}{\partial \nabla \tilde{c}_i} \right) \quad i \in [1, N_z]. \quad (2.4)$$

L'énergie libre  $G(\tilde{c}_i, \nabla \tilde{c}_i)$  dépend de la concentration et de son gradient. En effet, la variation de l'énergie libre en fonction de la composition en un point de l'espace cause des variations de l'écart avec les points adjacents.

## 2.1.2 Modèle d'énergie libre

### Définition

Il faut maintenant détailler l'énergie libre qui est utilisée. Cette énergie libre est la somme d'une énergie d'interface et d'une énergie de volume. Le volume, ou *bulk* en anglais désigne ce qui n'est pas à l'interface mais dans le cœur de la phase.

$$G = \int \int \sum_{i=1}^{N_z} \frac{1}{2} \kappa (\nabla \tilde{c}_i)^2 + g(\tilde{c}_i) + g^{(1)}(\tilde{c}_i, \tilde{c}_{i\pm 1}) + g^{(2)}(\tilde{c}_i, \tilde{c}_{i\pm 1}, \tilde{c}_{i\pm 2}) dS \quad (2.5)$$

Dans cette expression, le terme  $\frac{1}{2}\kappa(\nabla\tilde{c}_i)^2$  décrit les interfaces avec  $\kappa$  qui est le terme de pénalité du gradient en J/m car les interfaces coûtent de l'énergie au système. Ce terme détermine en partie l'épaisseur des interfaces entre les domaines concentrés et les domaines dilués. Il est actuellement

difficile de trouver dans la littérature une valeur pour la taille de ces interfaces. Han *et al.* [90] ont utilisé des termes de gradient très faibles, nous avons fait le choix d'en prendre un plus élevé. Cela permet d'avoir une discrétisation plus grossière et des temps de calcul plus faibles. Tous les autres termes sont des termes de bulk mais ils n'ont pas tous la même signification physique. Le second terme  $g(\tilde{c}_i)$  est ce qu'on appelle une densité d'énergie en double puits, voir figure 2.3. Ce terme montre la compétition entre l'entropie de mélange ou entropie configurationnelle qui tend à favoriser le désordre et l'enthalpie qui tend à créer des domaines ordonnés. Il vient d'un modèle de gaz sur réseau [91], le gaz étant constitué des atomes de lithium et le réseau étant celui formé par les feuilles de graphène.

Un réseau de graphène est en nid d'abeille. C'est à dire que les atomes de carbone forment des hexagones. La disposition des atomes de lithium au sein d'un réseau de graphène peut être vue sur la figure 2.2. Lorsque le taux de remplissage est maximal sur un domaine, les atomes de lithium s'arrangent de telle manière à ce qu'il y ait un atome tous les trois hexagones[55]. Pour que cela soit possible, il faut qu'il y ait une répulsion très importante entre les hexagones voisins. Sur la figure 2.2 cette répulsion est notée  $\varepsilon_1$ . L'entropie est une grandeur physique en Joules par Kelvin selon le système international d'unités, liée à l'énergie libre, qui permet généralement de quantifier le désordre. Dans notre système, l'entropie tend à faire que les atomes de lithium ne s'organisent pas en domaines de fortes et faible composition mais se répartissent un peu partout presque équitablement. Pour que les atomes de lithium s'organisent en domaines, il doit y avoir une interaction attractive qui contrebalance l'entropie. Une telle interaction, la plus simple possible, est une attraction entre les atomes de lithium s'ils sont voisins à deux hexagones de distance. Cette attraction est notée  $\varepsilon_2$  sur la figure 2.2.

Le Hamiltonien pour cette configuration dans un réseau contenant  $N$  hexagones se présente ainsi [92] :

$$\mathcal{H} = - \sum_{(i,j) \in V_1} \varepsilon_1 n_i n_j - \sum_{(i,j) \in V_2} \varepsilon_2 n_i n_j - \sum_{i=1}^N \mu n_i, \quad (2.6)$$

où les  $n_i$  sont des entiers indiquant la présence d'atome de lithium dans le site  $i$ ,  $n_i$  vaut 1 s'il y a un atome de lithium dans le site numéroté  $i$  et 0 sinon. L'ensemble  $V_1$  est l'ensemble des paires



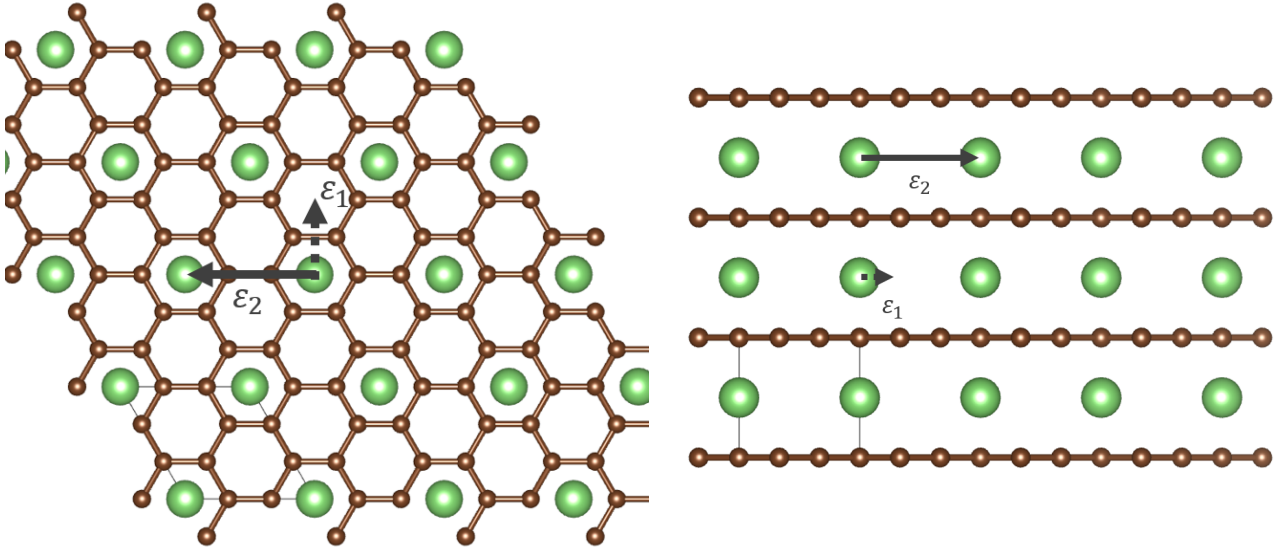


FIGURE 2.2 – Atomes de lithium sur un réseau de graphène avec les interactions attractives et répulsives entre atomes.

de sites directement voisins et l'ensemble  $V_2$  est l'ensemble des paires de sites seconds voisins. Le nombre  $N$  est le nombre total d'hexagones. Les particules sont toutes soumises à un potentiel  $\mu$  car les particules qui s'insèrent dans les sites sont toutes des atomes de lithium dont il y a un réservoir à l'extérieur de la particule de graphite et qui sont elles-mêmes soumises à ce potentiel. L'énergie interne peut être calculée à partir de la moyenne du hamiltonien  $U = \langle \mathcal{H} \rangle$  et l'énergie libre s'écrit

$$F = U - TS, \quad (2.7)$$

où  $S$  est l'entropie du système et  $\langle H \rangle$  est la moyenne du hamiltonien. L'approximation de champ moyen s'obtient en minimisant la partie droite de cette équation. Si la répulsion  $\varepsilon_1$  est suffisamment forte, il n'y aura jamais de paires de sites voisins tous les deux remplis. Autrement dit, le produit  $n_i n_j$  pour  $(i, j) \in V_1$  sera toujours nul donc le premier terme du hamiltonien aussi afin de minimiser l'énergie. La moyenne du hamiltonien s'écrit alors

$$\langle \mathcal{H} \rangle = - \sum_{(i,j) \in V_2} \varepsilon_2 \langle n_i n_j \rangle - \sum_{i=1}^N \mu \langle n_i \rangle. \quad (2.8)$$

La somme des moyennes des sites  $\langle n_i \rangle$  donne la composition locale  $c$ . En négligeant les corrélations

entre les variables, le terme rectangle devient  $\langle n_i n_j \rangle = \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle$  et donc la somme des moyennes devient le carré de la composition  $c^2$ . Le potentiel  $\mu$  étant défini à une constante près, il peut être pris par rapport à l'énergie d'attraction  $\varepsilon_2$ . En remontant d'échelle, notons l'énergie d'attraction  $\Omega_a$  et le potentiel de référence résultant  $\mu_{\text{ref}}$ . La contribution à l'énergie due au hamiltonien est alors

$$U = N\Omega_a c(1 - c) + N\mu_{\text{ref}}c, \quad (2.9)$$

où les compositions  $c$  sont définies au sein d'une couche ; il faudra ajouter l'indice  $i$  pour préciser le numéro de la couche.

Pour l'entropie, nous pouvons partir de la formule de Boltzmann

$$S = k_B \ln(W), \quad (2.10)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $W = C_{Nc}^N = \frac{N!}{(Nc)!(N - Nc)!}$  est le nombre d'états possibles. En utilisant la formule d'approximation de Stirling pour le logarithme d'un factoriel  $\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$ , la contribution de l'entropie au sein d'une même couche devient

$$TS = -k_B T N (c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c)). \quad (2.11)$$

En combinant les équations 2.7, 2.9 et 2.11, en remplaçant le nombre de sites  $N$  par la densité de sites  $N_V$  expliquée juste après et en prenant la composition dans chaque couche  $\tilde{c}_i$ , l'énergie intra-couches devient

$$g(c_i) = N_V \left\{ k_B T [\tilde{c}_i \ln(\tilde{c}_i) + (1 - \tilde{c}_i) \ln(1 - \tilde{c}_i)] + \Omega_a \tilde{c}_i (1 - \tilde{c}_i) + \mu_{\text{ref}} \tilde{c}_i \right\}, \quad (2.12)$$

avec  $N_V$  le nombre de sites d'intercalations de lithium dans le graphite par unité de volume. Elle est le produit du nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}_A$  et de la concentration maximale  $c_{\text{max}}$ . Les énergies d'interaction intra et inter-plan sont schématisées dans la figure 2.3. Le potentiel de référence  $\tilde{\mu}_{\text{ref}}$  sera presque toujours fixé à 0. Il a pour conséquence d'incliner la courbe d'énergie libre, il sera donc utile pour

redresser les courbes d'énergie libre à la suite de certains calculs d'équilibre afin de les rendre plus lisibles. Sur la figure 2.3, la partie concave où le système est instable est représentée en rouge, c'est la zone spinodale. Les compositions d'équilibre, en vert, sont situées aux deux minima du double puits car ceux-ci sont sur une ligne horizontale puisque  $\mu_{\text{ref}} = 0$ .

Les deux derniers termes de l'équation 2.5 sont des interactions répulsives entre les atomes de lithium dans des couches voisines,  $i \pm 1$  pour les premiers voisins et  $i \pm 2$  pour les seconds voisins. Pour les répulsions aux premiers voisins

$$g^{(1)}(\tilde{c}_i, \tilde{c}_{i\pm 1}) = N_V \frac{\Omega_b}{2} \tilde{c}_i (\tilde{c}_{i+1} + \tilde{c}_{i-1}), \quad (2.13)$$

où  $\Omega_b$  est la force de la répulsion en joules. La forme de cette interaction est très simple. Pour les répulsions aux seconds voisins

$$g^{(2)}(\tilde{c}_i, \tilde{c}_{i\pm 1}, \tilde{c}_{i\pm 2}) = N_V \frac{\Omega_c}{2} \tilde{c}_i ((1 - \tilde{c}_{i+1})\tilde{c}_{i+2} + (1 - \tilde{c}_{i-1})\tilde{c}_{i-2}) \quad (2.14)$$

où encore une fois  $\Omega_c$  est la force de la répulsion aux seconds voisins en joules. Bien qu'il soit possible de prendre une formule simple ne faisant intervenir que  $\tilde{c}_i$  et  $\tilde{c}_{i\pm 2}$  (c'est à dire  $\Omega_c \tilde{c}_i \tilde{c}_{i\pm 2}$ ), le terme d'écrantage  $(1 - \tilde{c}_{i\pm 1})$  a été introduit par Chandesris *et al.* [85] pour éviter l'apparition du stade 3/2. L'influence de ce terme sur l'apparition des stades sera discutée dans la prochaine partie. Cette forme est motivée par l'idée que lorsque la couche intermédiaire  $i \pm 1$  est remplie, les atomes de lithium dans la couche  $i$  ne peuvent plus voir ceux dans la couche  $i \pm 2$ , car les atomes de lithium sont alignés verticalement dans le graphite lithié [43], donc l'interaction est atténuée. En effet le facteur  $\Omega_c(1 - \tilde{c}_{i\pm 1}) \approx \Omega_c$  pour des faibles valeurs de  $\tilde{c}_{i\pm 1}$  et inversement,  $\Omega_c(1 - \tilde{c}_{i\pm 1}) \approx 0$  pour des fortes valeurs de  $\tilde{c}_{i\pm 1}$ . Avec cette énergie, le potentiel chimique devient

$$\begin{aligned} \mu_i = \mathcal{N}_A \left[ k_B T \ln \left( \frac{\tilde{c}_i}{1 - \tilde{c}_i} \right) + \Omega_a (1 - 2\tilde{c}_i) + \frac{\Omega_b}{2} (\tilde{c}_{i+1} + \tilde{c}_{i-1}) \right. \\ \left. + \frac{\Omega_c}{2} ((1 - \tilde{c}_{i+1})\tilde{c}_{i+2} + (1 - \tilde{c}_{i-1})\tilde{c}_{i-2}) + \mu_{\text{ref}} \right] - \frac{\kappa}{c_{\text{max}}} \nabla^2 \tilde{c}_i \quad i \in [1, N_z] \end{aligned} \quad (2.15)$$

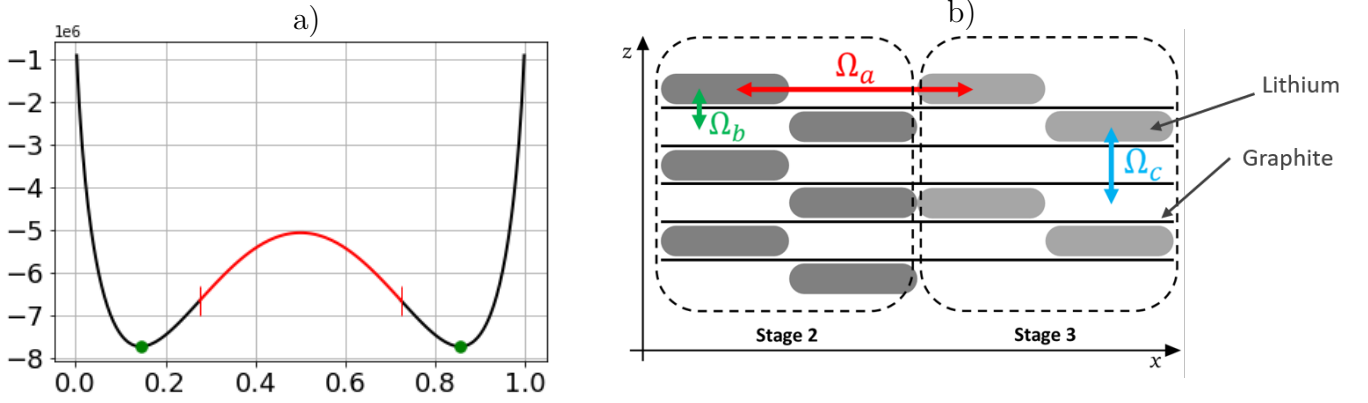


FIGURE 2.3 – Gauche : Énergie en double puits pour le modèle de Cahn-Hilliard décrit dans cette thèse avec une seule couche, c'est à dire  $g(c)$ . La partie rouge est la zone entre les deux compositions spinodales. Les deux compositions d'équilibre sont représentées avec des points verts. Droite : Schéma des interactions  $\Omega_a$  (intra-plan) en rouge,  $\Omega_b$  (premiers voisins) en vert et  $\Omega_c$  (seconds voisins) en bleu.

Avec  $\nabla^2$  l'opérateur laplacien.

### 2.1.3 Condition aux bords

Après avoir défini les équations, il devient nécessaire de définir les conditions au bord. Pour la géométrie adoptée, le système considéré est une coupe d'une particule de graphite de son bord à son centre. Pour l'autre direction, les  $N_z$  couches ne sont qu'une petite partie de l'ensemble des couches que comporte une particule de graphite. Afin de rester simple tout en étant précis, des conditions périodiques dans la direction perpendiculaire aux plans de graphène sont appliquées. Cela revient à dire que ce qui se passe au dessus et en dessous du système dans ces directions là est identique à ce qui se passe dans ledit système. Cela revient à poser

$$\tilde{c}_{N_z+1} = \tilde{c}_1, \quad \tilde{c}_{N_z+2} = \tilde{c}_2, \quad \tilde{c}_{-1} = \tilde{c}_{N_z}, \quad \tilde{c}_{-1} = \tilde{c}_{N_z-1}. \quad (2.16)$$

Ces conditions deviendront utiles quand il sera question de calculer les énergies d'interaction dans les couches aux bords haut et bas, à savoir en  $j = 1$  et en  $j = N_z$ .

Pour les deux autres bords, il faut différentes conditions. L'équation de Cahn-Hilliard utilisée se présente ainsi

$$\partial_t c_i = \nabla \cdot M(\tilde{c}_i) \nabla \mu_i \quad i \in [1, N_z]. \quad (2.17)$$

En regardant l'équation 2.15 on remarque que c'est une équation avec une dérivée d'ordre 4 en espace, il faudra donc deux conditions au bord pour l'entrée et le centre, c'est à dire la droite et la gauche. Dans les deux directions, il y a une condition de Neumann nulle

$$\nabla c_i(x = 0) = \nabla c_i(x = L) = 0 \quad (2.18)$$

où  $L$  est le rayon de la particule ou la longueur caractéristique du système.

L'autre condition aux bords s'applique sur le flux. Au centre de la particule, on impose un flux nul  $J_i(x = L) = 0$ . Pour l'entrée, il y a deux façons de procéder. La première serait simplement d'appliquer un courant constant dans toutes les couches.

$$J_i(x = 0) = \frac{i_i}{F} \quad (2.19)$$

où  $i_i$  est la densité de courant dans la couche en question en  $A/m^2$  et  $F \approx 96\,500$  A s/mol est la constante de Faraday. On vérifie donc que la formule donne bien un flux de masse. La densité de courant est le produit d'un courant imposé,  $I_{\text{imp}}$ , et d'un facteur de symétrie :  $i_i = I_{\text{imp}} \tilde{c}_i (1 - \tilde{c}_i)$  en  $x = 0$ .

Une autre façon de procéder est de tenir compte du potentiel local via l'utilisation d'une loi de type Butler-Volmer [93]. Nous avons choisi une loi de Butler-Volmer linéarisée. C'est à dire que le courant entrant dans la couche  $i$  est le produit d'une surtension d'une densité de courant d'échange  $i_0$  et d'une dépendance à la composition.

$$i_i = \frac{i_0 F}{RT} \tilde{c}_i (1 - \tilde{c}_i) (\mu_i^e - \mu_{el}^e) \quad (2.20)$$

où  $\mu^e$  désigne un potentiel électrique en  $V$ . Le lien entre le potentiel chimique et le potentiel électrique se fait grâce à la constante de Faraday  $\mu^e = E_0 - \frac{\mu}{F}$  avec  $E_0$  un potentiel de référence qui n'est pas important ici car on regarde la différence de potentiels. Ainsi, on peut réécrire l'équation 2.20 en

transformant les potentiels chimiques en potentiels électriques.

$$i_i = \frac{i_0}{RT} \tilde{c}_i (1 - \tilde{c}_i) (\mu_{el} - \mu_i) \quad (2.21)$$

avec  $R$  la constante universelle des gaz parfaits et  $i_0$  la densité de courant d'échange. C'est une propriété du matériau qui indique à quelle vitesse la réaction d'intercalation peut se produire indépendamment du courant. Là où  $\mu_i$  est le potentiel chimique de la couche  $i$  à l'entrée donc en  $x = 0$ ,  $\mu_{el}$  est le potentiel chimique de l'électrolyte, c'est à dire le potentiel d'un point de maillage fictif à l'extérieur de la particule, devant l'entrée. C'est une variable externe qui est déterminée par une condition de compatibilité en fonction du courant imposé, de la densité de courant d'échange et de ce qu'on sait de l'intérieur de la particule. On peut ainsi imposer un courant total  $I_{imp}$  qui va se répartir dans toutes les couches du système en fonction de leurs potentiels chimiques respectifs.

$$\frac{1}{N_z} \sum_{i=1}^{N_z} i_i = I_{imp}. \quad (2.22)$$

En combinant les équations 2.21 et 2.22 on obtient l'expression

$$I_{imp} = \frac{1}{N_z} \sum_{i=1}^{N_z} \frac{i_0}{RT} \tilde{c}_i (1 - \tilde{c}_i) (\mu_{el} - \mu_i), \quad (2.23)$$

et il suffit de l'isoler pour obtenir l'expression du potentiel chimique de l'électrolyte

$$\mu_{el} = \frac{N_z \frac{I_{imp}}{i_0} RT + \sum_{i=1}^{N_z} \tilde{c}_i (1 - \tilde{c}_i) \mu_i}{\sum_{i=1}^{N_z} \tilde{c}_i (1 - \tilde{c}_i)}. \quad (2.24)$$

#### 2.1.4 Adimensionnement

L'adimensionnement est une étape nécessaire à la résolution d'équations différentielles. Cela permet d'identifier l'influence de certains paramètres qui ressortent et de mieux gérer la mémoire de l'unité qui effectue le calcul. La variable d'espace,  $x$ , varie de 0 à  $L$ . On utilise  $L$  pour adimensionner  $x$ .

$$x = L\tilde{x}$$

Pour le temps  $t$ , on utilise le coefficient de diffusion  $D$  ainsi que la taille  $L$  de la particule.

$$t = \frac{L^2}{D} \tilde{t}.$$

Cela nous permet d'adimensionner les dérivées partielles :

$$\nabla = \frac{\tilde{\nabla}}{L} \quad \text{et} \quad \partial_t = \frac{D}{L^2} \partial_{\tilde{t}}.$$

L'adimensionnement de la concentration  $\tilde{c}$  a déjà été abordé, on utilise la concentration maximale de lithium dans le graphite  $c_{\max}$ . Vient alors le flux, il est en  $\frac{\text{mol}}{\text{s m}^2}$ .

$$J = \frac{c_{\max} D}{L} \tilde{J}.$$

Le potentiel chimique est en J/mol, l'énergie est adimensionnée avec la constante de Boltzmann  $k_B$  et la quantité de matière avec le nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}_A$ , le produit des deux étant la constante universelle des gaz parfaits  $R$ . Il faut juste ajouter la température de référence et on obtient

$$\mu = RT_{\text{ref}} \tilde{\mu}.$$

On adimensionne ensuite les énergies d'interaction.

$$\Omega_a = k_B T_{\text{ref}} \tilde{\Omega}_a, \quad \Omega_b = k_B T_{\text{ref}} \tilde{\Omega}_b, \quad \Omega_c = k_B T_{\text{ref}} \tilde{\Omega}_c.$$

On peut maintenant adimensionner les équations :

**Conservation de la masse :** Depuis l'équation 2.1,

$$\frac{c_{\max}D}{L^2}\partial_i\tilde{c}_i = -\frac{c_{\max}D}{L^2}\nabla \cdot \tilde{J}_i$$

$$\text{donc} \quad \partial_i\tilde{c}_i = -\nabla \cdot \tilde{J}_i \quad i \in [1, N_z] \quad (2.25)$$

**Calcul du flux :** En partant de l'équation 2.2

$$\frac{c_{\max}D}{L}\tilde{J}_i = -M(\tilde{c}_i)\frac{\mathcal{N}_A k_B T_{\text{ref}}}{L}\nabla\tilde{\mu}_i$$

$$\text{Avec l'équation 2.3} \quad \frac{c_{\max}D}{L}\tilde{J}_i = -\frac{Dc_{\max}}{\mathcal{N}_A k_B T}\tilde{c}_i(1 - \tilde{c}_i)\frac{\mathcal{N}_A k_B T_{\text{ref}}}{L}\nabla\tilde{\mu}_i$$

$$\text{Donc au final} \quad \tilde{J}_i = -\frac{T_{\text{ref}}}{T}\tilde{c}_i(1 - \tilde{c}_i)\nabla\mu_i \quad (2.26)$$

Le facteur  $\frac{T_{\text{ref}}}{T}$  sera toujours égal à 1 car l'influence de la température ne sera étudiée que lors de l'analyse à l'équilibre, c'est à dire en statique où le flux n'interviendra pas.

**Potentiel chimique :** À partir de l'équation 2.15

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_A k_B T_{\text{ref}}\tilde{\mu}_i = & \mathcal{N}_A \left\{ k_B T \ln \left[ \frac{\tilde{c}_i}{1 - \tilde{c}_i} \right] + k_B T_{\text{ref}}\tilde{\Omega}_a(1 - 2\tilde{c}_i) + k_B T_{\text{ref}}\frac{\tilde{\Omega}_b}{2}(\tilde{c}_{i+1} + \tilde{c}_{i-1}) \right. \\ & \left. + k_B T_{\text{ref}}\tilde{\Omega}_c((1 - \tilde{c}_{i+1})\tilde{c}_{i+2} + (1 - \tilde{c}_{i-1})\tilde{c}_{i-2}) + \mathcal{N}_A k_B T_{\text{ref}}\tilde{\mu}_{\text{ref}} \right\} - \frac{\kappa}{c_{\max}L^2}\tilde{\nabla}^2\tilde{c}_i \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
\text{Alors} \quad \tilde{\mu}_i = & \left\{ \frac{T}{T_{\text{ref}}} \ln \left[ \frac{\tilde{c}_i}{1 - \tilde{c}_i} \right] + \tilde{\Omega}_a(1 - 2\tilde{c}_i) + \frac{\tilde{\Omega}_b}{2}(\tilde{c}_{i+1} + \tilde{c}_{i-1}) \right. \\
& \left. + \tilde{\Omega}_c((1 - \tilde{c}_{i+1})\tilde{c}_{i+2} + (1 - \tilde{c}_{i-1})\tilde{c}_{i-2}) + \tilde{\mu}_{\text{ref}} \right\} - \frac{\kappa}{N_V k_B T_{\text{ref}} L^2} \tilde{\nabla}^2 \tilde{c}_i \quad (2.27)
\end{aligned}$$

**Condition à l'entrée :** Pour finir, il est également important d'adimensionner les conditions aux bords et notamment le bord droit qui représente l'entrée de la particule. On part de l'équation 2.19 et on utilise l'équation 2.21 pour appliquer Butler-Volmer

$$\begin{aligned}
\frac{c_{\text{max}} D}{L} \tilde{J}_i &= \frac{i_0}{RTF} \tilde{c}_i (1 - \tilde{c}_i) RT_{\text{ref}} (\tilde{\mu}_{el} - \tilde{\mu}_i) \\
\text{Donc} \quad \tilde{J}_i &= \frac{T_{\text{ref}}}{T} \frac{i_0 L}{D c_{\text{max}} F} \tilde{c}_i (1 - \tilde{c}_i) (\tilde{\mu}_{el} - \tilde{\mu}_i) \quad (2.28)
\end{aligned}$$

Sans oublier le potentiel de l'électrolyte exprimé équation 2.24

$$\begin{aligned}
RT_{\text{ref}} \tilde{\mu}_{el} &= \frac{N_z \frac{I_{\text{imp}}}{i_0} RT + RT_{\text{ref}} \sum_{i=1}^{N_z} \tilde{c}_i (1 - \tilde{c}_i) \tilde{\mu}_i}{\sum_{i=1}^{N_z} \tilde{c}_i (1 - \tilde{c}_i)} \\
\text{Ainsi} \quad \tilde{\mu}_{el} &= \frac{N_z \frac{T}{T_{\text{ref}}} \frac{I_{\text{imp}}}{i_0} + \sum_{i=1}^{N_z} \tilde{c}_i (1 - \tilde{c}_i) \tilde{\mu}_i}{\sum_{i=1}^{N_z} \tilde{c}_i (1 - \tilde{c}_i)} \quad (2.29)
\end{aligned}$$

Pour la suite, je n'utiliserai plus les équations dimensionnées. Tout ce que je présenterai utilisera les variables et les équations adimensionnées présentées dans cette sous section. Pour des soucis de lisibilité et de simplicité d'écriture, je n'utiliserai plus les tildes sur les variables adimensionnées. Pour la simplicité d'écriture mais aussi pour l'analyse faite plus tard, je vais de plus introduire des nombres sans dimensions. Le premier est lié à l'espace et aux grandeurs caractéristiques. La taille

des interfaces qui peut être notée  $L_i$  est définie, en ordre de grandeur avec le terme de gradient  $\kappa$  et l'énergie du double puits  $N_v k_B T$ . Cela donne  $L_i = \sqrt{\frac{\kappa}{N_v k_B T_{\text{ref}}}}$ . Le premier nombre sans dimension, parfois appelé nombre de Cahn noté Ca, est défini par

$$\text{Ca} = \frac{\kappa}{N_v k_B T L^2} = \left( \frac{L_i}{L} \right)^2 \quad (2.30)$$

Le second nombre sans dimension est lié aux temps caractéristiques. Un temps caractéristique est celui de diffusion. Le temps a été adimensionné grâce à la diffusion en utilisant la constante  $\tau = \frac{L^2}{D}$ . Le second temps caractéristique est le temps de remplissage lié au courant imposé lors de l'insertion, il est noté  $t_r = \frac{N_v L e}{I_{\text{imp}}}$ . Le second nombre sans dimension est appelé le nombre de Damköhler et est défini par

$$\text{Da} = \frac{\tau}{t_r} = \frac{I_{\text{imp}} L}{N_v e D} = \frac{I_{\text{imp}} L}{F c_{\text{max}} D} \quad (2.31)$$

Dans la particule,  $i \in [1, N_z]$   $x \in ]0, L[$

$$\partial_t c_i = -\nabla \cdot J_i$$

$$\partial J_i = -\frac{T_{\text{ref}}}{T} c_i (1 - c_i) \nabla \mu_i$$

$$\mu_i = \left\{ \frac{T}{T_{\text{ref}}} \ln \left[ \frac{c_i}{1 - c_i} \right] + \Omega_a (1 - 2c_i) + \frac{\Omega_b}{2} (c_{i+1} + c_{i-1}) \right. \\ \left. + \Omega_c [(1 - c_{i+1})c_{i+2} + (1 - c_{i-1})c_{i-2}] + \mu_{\text{ref}} \right\} - C_A \nabla^2 c_i$$

Au bord gauche,  $i \in [1, N_z]$   $x = 0$

$$J_i = \frac{T_{\text{ref}}}{T} \frac{i_0}{I_{\text{imp}}} D_A c_i (1 - c_i) (\mu_{\text{el}} - \mu_i)$$

$$\mu_{\text{el}} = \frac{N_z \frac{T}{T_{\text{ref}}} \frac{I_{\text{imp}}}{i_0} + \sum_{i=1}^{N_z} c_i (1 - c_i) \mu_i}{\sum_{i=1}^{N_z} c_i (1 - c_i)}$$

$$\nabla c_i = 0$$

Au bord droit,  $i \in [1, N_z]$   $x = L$

$$J_i = 0$$

$$\nabla c_i = 0$$

Aux bords dans la direction  $z$ ,  $x \in [0, L]$

$$c_{N_z+1} = c_1, \quad c_{N_z+2} = c_2, \quad c_{-1} = c_{N_z}, \quad c_{-1} = c_{N_z-1}$$

## 2.2 Analyse à l'équilibre du modèle

Une analyse à l'équilibre peut être réalisée sur le modèle d'énergie libre. Cette analyse fournit des informations sur l'état du système à l'équilibre étant donné le modèle d'énergie libre choisi. Plusieurs résultats peuvent être obtenus d'une telle analyse et ceux particulièrement intéressants sont le diagramme de phase et le potentiel à l'équilibre. Le diagramme de phase de l'eau indique l'état dans lequel est l'eau dans certaines conditions de température et de pression. Pour le graphite lithié, le diagramme de phase donne l'état (le stade) dans lequel est le système dans certaines conditions de température et de composition. Le potentiel d'équilibre obtenu lors de l'analyse peut être comparé à la tension en circuit ouvert (ou «OCV» pour *Open Circuit Voltage* en anglais) mesurée expérimentalement. Dans ce chapitre, nous allons d'abord illustrer la façon dont on obtient ce diagramme de phases et le potentiel d'équilibre dans un cas mono-couche. Puis, pour le cas multi-couches, nous allons voir deux façons d'obtenir ces informations. Tout repose sur un principe de minimisation de l'énergie libre.

### 2.2.1 Système mono-couche

Afin d'introduire les notions et les concepts, nous allons d'abord parler du cas à une couche, c'est à dire quand les interactions inter-couches sont nulles,  $\Omega_b = \Omega_c = 0$ . La densité d'énergie libre du système s'écrit

$$g(c) = \frac{T}{T_{\text{ref}}} \left[ c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c) \right] + \Omega_a c(1 - c) + \mu_{\text{ref}} c \quad (2.32)$$

Elle prend alors la forme d'un double puits. L'entropie a une forme convexe et tend vers 0 quand  $c$  tend vers 0 ou 1. Elle est minimale pour une composition  $c = 0.5$  (voir figure 2.4 gauche) donc tend à favoriser le désordre avec des compositions intermédiaires car un système tend toujours à réduire son énergie. L'enthalpie a une forme concave et est également nulle pour les compositions extrêmes (0 et 1). Elle est maximale en  $c = 0.5$  donc contribue plutôt à organiser le lithium en domaines de haute et faible composition afin d'éviter les compositions intermédiaires de plus forte énergie. Le

double puits résulte de la somme de ces deux contributions. Il est appelé ainsi car il est constitué de deux minima (appelés puits) séparés par un maximum (qu'on peut appeler obstacle).

La composition dite spinodale représente la limite de stabilité du système. En ne considérant toujours qu'une couche, il y a deux valeurs de composition spinodale, une faible et une élevée. La zone entre ces deux compositions est instable, c'est à dire que le système ne peut pas rester avec des compositions entre ces deux valeurs. Si le système se trouve dans cette zone, une décomposition spinodale va s'effectuer afin de répartir les atomes différemment et avoir des compositions en dehors de cette zone. La zone spinodale se distingue simplement du fait que la densité d'énergie libre est concave (donc la dérivée seconde de l'énergie libre est négative) sur cet intervalle. La courbure d'une fonction se calculant grâce à sa dérivée seconde, on peut déterminer la zone concave grâce à l'équation

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu}{\partial c} &\leq 0, \\ \frac{1}{c(1-c)} - 2\Omega_a &= 0. \end{aligned} \quad (2.33)$$

En résolvant on trouve simplement

$$c_{\pm}^{\text{sp}} = \frac{1}{2} \left( 1 \pm \sqrt{1 - \frac{2}{\Omega_a}} \right). \quad (2.34)$$

Si, en dehors de la zone spinodale, le système n'est pas instable, il n'est pour autant pas toujours au plus stable. Les compositions d'équilibre sont les compositions auxquelles le système est le plus stable. Ces compositions sont obtenues par minimisation de l'énergie sous contrainte de conservation de la masse. Les deux compositions d'équilibre se trouvent là où la tangente commune aux deux puits touche la courbe. Alors, la pente de cette bitangente correspond au potentiel d'équilibre  $\mu_{eq}$ . Dans le cas où le double puits n'est pas penché, comme dans la figure 2.4, où  $\mu_{\text{ref}} = 0$ , cela correspond aux minima de chaque puits. Avec ça il y a 3 inconnues,  $c_+^{\text{eq}}$ ,  $c_-^{\text{eq}}$  et  $\mu^{\text{eq}}$  donc il faut les 3 équations suivantes.

$$g'(c_+^{\text{eq}}) = \mu^{\text{eq}}, \quad (2.35)$$

$$g'(c_-^{\text{eq}}) = \mu^{\text{eq}}, \quad (2.36)$$

$$g(c_+^{\text{eq}}) - \mu^{\text{eq}}c_+^{\text{eq}} = g(c_-^{\text{eq}}) - \mu^{\text{eq}}c_-^{\text{eq}}. \quad (2.37)$$

Le potentiel d'un domaine concentré,  $g'(c_+^{\text{eq}})$ , est égal au potentiel d'un domaine dilué,  $g'(c_-^{\text{eq}})$ . Cette valeur commune est le potentiel d'équilibre  $\mu^{\text{eq}}$ . La contrainte de conservation de la masse nous dit que  $\int \mu - \mu^{\text{eq}} dV = 0$ , comme le montre la figure 2.4 à droite où le potentiel d'équilibre est une ligne pleine verte et le potentiel est en tirets noirs et rouges là où l'énergie libre est concave. Le potentiel tracé est le potentiel électrique en mV redimensionné avec la formule  $V = -\frac{\mu^{\text{eq}}}{F}$ .

Étant donnée la forme de l'énergie libre, il n'est pas possible de résoudre analytiquement ces équations. On résout donc généralement ce système numériquement. Grâce à ces deux paires de compositions caractéristiques (équilibre et spinodale) obtenues pour chaque valeur de la température, il est possible de tracer un diagramme de phase et le potentiel d'équilibre.

Pour le diagramme de phases, il suffit de calculer ces deux paires de concentration en faisant varier la température. La figure 2.4 au milieu montre le diagramme de phase du système monocouche. À l'extérieur de la parabole verte, la particule est dans un état monophasique en stade 1' à faible composition ou en stade 1 à forte composition. Entre les courbes rouge et verte, le système est métastable en stade 1' ou 1. Sous la parabole rouge, un état monophasique est instable, il y a donc une coexistence entre les stade 1' et 1. La quantité de chaque stade peut être déterminée par la règle des leviers.

Pour le potentiel d'équilibre, lorsque la composition est homogène dans toute la couche avec une valeur inférieure à  $c_-^{\text{eq}}$  ou supérieure à  $c_+^{\text{eq}}$ , ce potentiel d'équilibre  $\mu^{\text{eq}}$  est égal au potentiel chimique calculé avec la composition moyenne,  $\mu^{\text{eq}} = \mu(c)$ . Entre ces deux compositions, il y a coexistence entre les deux phases, avec un domaine où la composition est élevée et un domaine où la composition est faible. La transition de phases s'effectue à potentiel constant donc lors de la coexistence entre

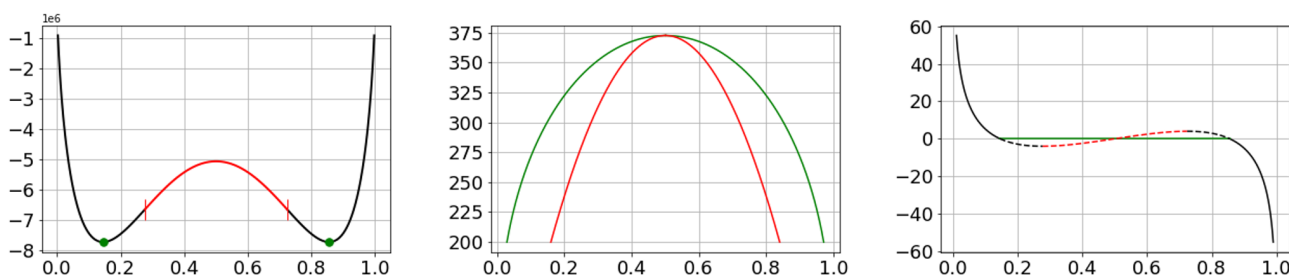


FIGURE 2.4 – Gauche : Énergie libre (en J) d’un système de graphite lithié mono-couche en fonction du taux de lithiation à 298K. Milieu : Diagramme de phase du système mono-couche en fonction du taux de lithiation et de la température. Droite : Potentiel électrique d’équilibre (en mV) de cette même configuration par rapport au taux de lithiation.

la phase condensée et la phase diluée, le potentiel ne varie pas comme illustré sur la figure 2.4.

## 2.2.2 Système multi-couche : Méthode en deux temps

Lorsqu’il y a plus d’une couche, la définition des phases doit être précisée. Si avec une couche, les deux phases sont les domaines pleins et les domaines vides, avec plusieurs couches, les phases sont les stades. Au sein de ces stades, il y a également des domaines pleins et des domaines vides. Pour déterminer les compositions d’équilibre, le principe général va être similaire au cas d’une mono-couche. Il s’agit de déterminer les compositions dans les différentes phases qui permettent de minimiser l’énergie, sous contrainte de conservation de la masse. Dans la méthode en deux temps, nous allons d’abord déterminer les compositions d’équilibre qui permettent de minimiser l’énergie au sein de chaque stade, avant d’étudier l’équilibre entre les stades.

La première étape consiste à calculer l’énergie libre d’un stade sur toute la plage de composition possible. Pour déterminer cet équilibre, on ne prend pas en compte le terme en gradient dans l’énergie libre. Cela revient à dire que les domaines de forte et faible composition font toute la profondeur de la particule, ce qui serait le cas si on attend suffisamment longtemps étant donné que les interfaces coûtent de l’énergie au système. La densité d’énergie libre se résume donc à la fonction  $f(c_i, c_{i\pm 1}, c_{i\pm 2}) = g(c_i) + g^{(1)}(c_i, c_{i\pm 1}) + g^{(2)}(c_i, c_{i\pm 1}, c_{i\pm 2})$

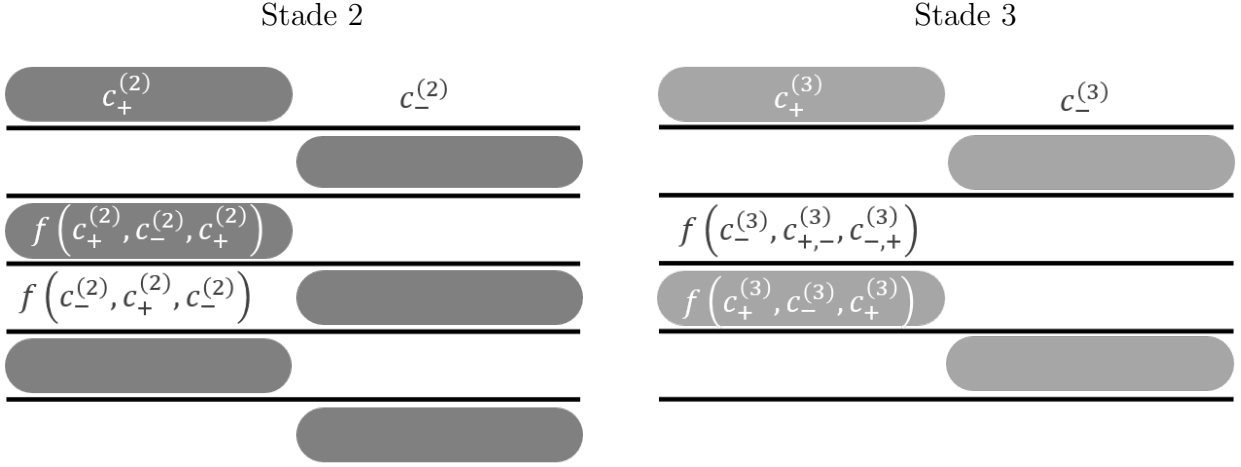


FIGURE 2.5 – Représentation schématique des compositions des domaines plein et vides pour le stade 2 avec l'énergie de ces domaines. Les domaines pleins sont en gris et les vides en blanc. Si des domaines sont représentés pour correspondre aux simulations, il faut garder en tête que pour un calcul de diagramme de phase, les domaines font la même taille que la couche en profondeur.

$$\begin{aligned}
f(c_i, c_{i\pm 1}, c_{i\pm 2}) = N_V k_B T_{ref} & \left( \frac{T}{T_{ref}} (c_i \ln(c_i) + (1 - c_i) \ln(1 - c_i)) + \Omega_a c_i (1 - c_i) + \frac{\Omega_b}{2} c_i (c_{i+1} + c_{i-1}) \right. \\
& \left. + \frac{\Omega_c}{2} c_i (c_{i+2} (1 - c_{i+1}) + c_{i-2} (1 - c_{i-1})) \right) \quad (2.38)
\end{aligned}$$

**En commençant par le stade 2**, on peut différencier les deux types de domaines, pleins et dilués. Les domaines pleins ont une composition locale  $c_+^{(2)}$  et les domaines vides ont une composition locale  $c_-^{(2)}$ , l'indice  $(2)$  indique que le stade 2 est étudié. La densité d'énergie libre est différente dans les deux couches. Il est important de remarquer que depuis une couche pleine ( $c_i = c_+$ ), les deux couches adjacentes sont vides ( $c_{i\pm 1} = c_-^{(2)}$ ) et les deux au-delà sont pleines ( $c_{i\pm 2} = c_+^{(2)}$ ). Pour ce qui est d'une couche vide ( $c_i = c_-^{(2)}$ ), c'est simplement le contraire ( $c_{i\pm 1} = c_+^{(2)}$  et  $c_{i\pm 2} = c_-^{(2)}$ ). Ainsi, les couches pleines ont une densité d'énergie égale à  $f(c_+^{(2)}, c_-^{(2)}, c_+^{(2)})$  et les couches vides à  $f(c_-^{(2)}, c_+^{(2)}, c_-^{(2)})$ . C'est plus simple à voir directement sur la figure 2.2.2 où les couches pleines sont en gris et les couches diluées en blanc.

Les compositions des domaines obéissent à une contrainte de conservation de la masse. La moyenne des deux doit donc être égale à la composition moyenne  $\bar{c}$ . On a donc la contrainte  $\frac{c_+^{(2)} + c_-^{(2)}}{2} = \bar{c}$ . En exprimant une composition en fonction de l'autre et de la composition moyenne, donc par exemple  $c_-^{(2)} = 2\bar{c} - c_+^{(2)}$ , il est possible de n'exprimer les densités d'énergie libre qu'en



fonction d'une variable ( $c_+^{(2)}$ ) et d'un paramètre ( $\bar{c}$ ). Une fois la contrainte appliquée par changement de variable, on écrit les densités d'énergie  $f_+^{(2)}(c_+^{(2)}, \bar{c})$  pour les domaines pleins et  $f_-^{(2)}(c_+^{(2)}, \bar{c})$  pour les domaines vides. Pour déterminer la valeur des compositions des domaines, le principe est alors de minimiser l'énergie libre totale de la configuration stade 2,  $f^{(2)} = \frac{f_+^{(2)}(c_+^{(2)}, \bar{c}) + f_-^{(2)}(c_+^{(2)}, \bar{c})}{2}$ , pour une composition totale donnée  $\bar{c}$  par rapport à la composition des différents domaines, ou plutôt du domaine plein en l'occurrence.

**Pour ce qui est ensuite du stade 3**, le même raisonnement peut être fait.

Cette fois-ci, en regardant une couche pleine ( $c_i = c_+^{(3)}$ ), les deux couches adjacentes sont vides et les deux après ça aussi ( $c_{i\pm 1} = c_{i\pm 2} = c_-^{(3)}$ ). En revanche, du point de vue d'une couche vide ( $c_i = c_-^{(3)}$ ), il y a deux possibilités. Soit la couche du dessus et celle deux rangées en dessous sont pleines ( $c_{i+1} = c_{i-2} = c_+^{(3)}$ ) et les deux autres sont vides ( $c_{i-1} = c_{i+2} = c_-^{(3)}$ ), soit la couche c'est la couche d'en dessous et celle deux rangées au dessus qui sont pleines ( $c_{i-1} = c_{i+2} = c_+^{(3)}$ ) et les deux autres qui sont vides ( $c_{i+1} = c_{i-2} = c_-^{(3)}$ ). Comme précédemment, la figure 2.2.2 aide à visualiser ces notations. En reprenant donc la fonction (2.38) les couches pleines ont donc comme densité d'énergie  $f(c_+^{(3)}, c_-^{(3)}, c_-^{(3)})$  et les couches vides  $f(c_-^{(3)}, c_{+,-}^{(3)}, c_{-,+}^{(3)})$ . Étant donné que la fonction (2.38) est symétrique, les deux différents point de vue d'une couche vide sont en fait les mêmes.

La contrainte doit également être adaptée. Cette fois si, la composition moyenne s'écrit  $f^{(3)} = \frac{c_+^{(3)} + 2c_-^{(3)}}{3} = \bar{c}$ . Et en exprimant  $c_-^{(3)}$  en fonction de  $c_+^{(3)}$  et de  $\bar{c}$ , on a  $c_-^{(3)} = \frac{3\bar{c} - c_+^{(3)}}{2}$ . La densité d'énergie libre à minimiser s'écrit alors  $\frac{f_+^{(3)}(c_+^{(3)}, \bar{c}) + 2f_-^{(3)}(c_+^{(3)}, \bar{c})}{3}$ .

**Enfin, pour les stades homogènes**, c'est à dire les stades 1 et 1', c'est beaucoup plus simple. Ces stades n'ont qu'une seule composition. Elle pourrait être écrite  $c^{(1)}$  pour le stade 1 et  $c^{(1')}$  pour le stade 1' mais cette composition étant la même, elle peut être calculée pour ces deux stades de façon simultanée. Il n'y a alors pas besoin de réaliser de minimisation pour l'état homogène puisque la composition moyenne correspond à la composition locale en tout point de l'espace à l'équilibre. Le calcul de la densité d'énergie s'effectue donc simplement avec la formule  $f(\bar{c}, \bar{c}, \bar{c})$  pour les interactions présentes dans le tableau 4.1. Les courbes d'énergie libre pour chaque stade

sont représentées dans la figure 2.6.

**Réaliser ces minimisations** en faisant varier la composition moyenne  $\bar{c}$  donne une valeur de  $c_+$  pour chaque stade considéré, et donc de  $c_-$  par bijection. Connaissant ces deux valeurs quelque soit la composition moyenne, il est alors possible de calculer l'énergie libre du stade. Nous obtenons donc 3 densités d'énergie différentes, une pour le stade 2 (rouge), une pour le stade 3 (vert) et une pour les stades dilués, 1 et 1' (bleu). De là, il est possible de déterminer les zones de coexistence de phases grâce à une enveloppe convexe sur la superposition de ces 3 courbes d'énergie. Là où l'enveloppe convexe touche les courbes d'énergie, un seul stade est présent, celui dont la courbe est touchée par l'enveloppe. En revanche, là où elle relie deux courbes différentes, il y a une coexistence entre les deux stades qui sont reliés. Les points qui sont aux deux extrémités d'un domaine de coexistence sont les compositions d'équilibre. L'enveloppe convexe calcule naturellement, par construction les tangentes communes entre deux puits. Elle ne donne pas la pente de ces tangentes mais il suffit de connaître les valeurs des compositions aux extrémités. Ainsi cette méthode donne les différentes compositions d'équilibre sur toute la plage de composition possible pour une température donnée. Itérer cette étape pour différentes températures permet d'obtenir un diagramme de phases composition-température pour tout le système.

La figure 2.6 montre les résultats de cette méthode pour  $\Omega_a = 2.5$ ,  $\Omega_b = 0.9$  et  $\Omega_c = 0.16$ . Sur la partie a), les énergies libres des 3 stades sont affichées. Regardons ce qu'il se passe. Pour une composition moyenne de 0, le stade homogène 1' est présent à l'équilibre. Lorsque la composition moyenne atteint environ 0.12, l'enveloppe convexe n'est plus collée à aucune courbe mais passe de la courbe bleue, à la courbe verte pour une composition d'environ 0.3. Toute cette partie est une zone de coexistence entre le stade 1' et le stade 3. Le même phénomène se produit ensuite pour passer du stade 3 au stade 2 puis encore du stade 2 au stade 1. Lorsque l'enveloppe convexe touche la courbe, il y a des points noirs, comme par exemple pour des compositions d'environ 0.3 ou 0.5, la particule est dans un état monophasique avec une composition qui peut varier légèrement. Pour des compositions moyennes proches des extrémités, ces trois courbes se confondent. La raison est que les compositions  $c_+$  et  $c_-$ , aussi bien pour le stade 2 que pour le stade 3, obtenues par la première

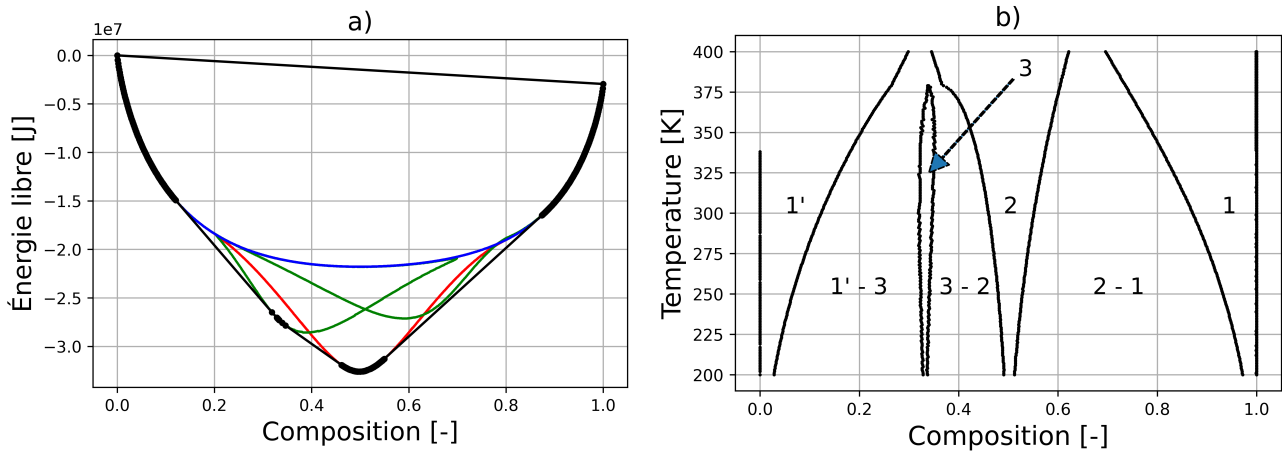


FIGURE 2.6 – Résultats du calcul du diagramme de phases avec minimisation en deux étapes pour  $\Omega_a = 2.5$ ,  $\Omega_b = 0.9$  et  $\Omega_c = 0.16$ . a) Énergies libres des différents stades à température ambiante 298K. En bleu le stade homogène (1 et 1'), en rouge le stade 2 et en bleu les stades 3 et 3/2. L'enveloppe convexe est représentée avec des points et des lignes noirs, les points quand l'enveloppe touche les courbes et les lignes sinon. b) Diagramme de phase calculé en utilisant l'enveloppe convexe. Le stade 3 est indiqué avec une flèche pour des raisons de lisibilité.

minimisation sont identiques comme pour les stades homogènes.

La partie b) de la figure 2.6 montre le diagramme de phase obtenu à partir des enveloppes convexes à différentes températures. Cette méthode numérique présente des petits soucis de convergence, en particulier pour le stade 3, qui conduisent à des petites fluctuations sur les frontières de ce stade. Ce diagramme indique pour une température et une composition données quel stade ou quelle coexistence de stades est présent dans le système. En regardant à 298 K par exemple, pour une composition de 0 à environ 0.12, le stade homogène dilué 1' est le seul présent, la composition augmente partout. De 0.12 à 0.32, il y a une coexistence entre le stade 1' et le stade 3. La proportion de chaque stade peut être déterminée par la règle des leviers. Par exemple, l'intervalle de coexistence fait une taille de 0.2 donc pour une composition de 0.28, il y aurait 75% de stade 3 et 25% de stade 1'. En continuant, le stade 3 est présent seul pour une composition moyenne entre 0.32 et 0.36 avec des compositions locales qui augmentent aussi bien dans les domaines condensés que dilués. Ce stade est en coexistence avec le stade 2 entre 0.36 et 0.47. Le stade 2 est seul et ses compositions locales augmentent entre 0.46 et 0.56. Il y a ensuite coexistence entre les stades 2 et 1 de 0.56 à 0.86 et enfin après ça le stade 1 est seul jusqu'à ce que la particule soit pleine.

### 2.2.3 Deux étapes en une

La méthode présentée précédemment est très intéressante pour comprendre ce qu'il se passe. La recherche de minima se fait en deux temps car il faut dans un premier temps déterminer l'énergie libre de chaque stade et, dans un second temps, l'utiliser pour calculer les compositions d'équilibre entre stade. Elle sera utile plus tard au moment de complexifier le modèle d'énergie libre. L'inconvénient de cette méthode vient d'une part de technique utilisée pour la recherche de l'énergie libre de chaque stade, c'est à dire la recherche des compositions  $c_+$  et  $c_-$  pour les différents stades. Il faut minimiser une fonction et au lieu de prendre une fonction préfaite comme la fonction *minimize* du package *scipy.optimize* en python, j'effectue une résolution graphique. Je calcule la dérivée de la densité d'énergie libre des différentes configurations et je cherche à quel moment la courbe croise l'axe des abscisses. Les points obtenus peuvent alors être des maxima ou des minima. Une fois les courbes de densité d'énergie libre obtenues, il faut encore chercher l'enveloppe convexe via un algorithme qui itère sur tous les points de toutes les courbes. En résumé, cette méthode est longue et pas toujours très précise.

**Une autre méthode** qui permet d'obtenir de meilleurs résultats plus rapidement consiste à réaliser ces deux étapes en une seule fois, tout en s'appuyant sur les bibliothèques performantes du langage python. Le principe de la méthode est de ne se concentrer que sur les transitions de phase. Les deux stades qui coexistent ont chacun une composition  $c_+$  et une composition  $c_-$  si ce ne sont pas des stades homogènes (stades 1 et 1'). Pour obtenir les valeurs de ces compositions, l'idée est de repartir sur notre principe de minimisation de l'énergie sous contrainte de conservation de la masse. Celui-ci nous permet de dire qu'à l'équilibre, les deux stades sont au même potentiel, qu'au sein d'un stade, les domaines condensés et dilués ont le même potentiel, et enfin la contrainte de conservation de la masse nous dit que le potentiel d'équilibre est lié aux énergies libres au sein des différentes phases via une équation. Les équations qui permettent d'obtenir ces variables (les compositions  $c_+$  et  $c_-$  pour les différents stades ainsi que le potentiel de la transition  $\mu$ ) sont similaires à celles pour le cas à 1 couche. Prenons l'exemple de la transition entre le stade 2 et le stade 3. Nous avons les

inconnues

- $c_+^{(2)}$  et  $c_-^{(2)}$  qui sont les compositions des domaines condensés et dilués du stade 2,
- $c_+^{(3)}$  et  $c_-^{(3)}$  qui sont les compositions des domaines condensés et dilués du stade 3,
- $\mu^{(2)-(3)}$  qui est le potentiel auquel se fait la transition entre les stades 2 et 3

Ces variables obéissent aux équations

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu^{(2)-(3)} = \frac{\partial f}{\partial c_i} \Big|_{(c_+^{(3)}, c_{-,-}^{(3)}, c_{+,-}^{(3)})} \\ \mu^{(2)-(3)} = \frac{\partial f}{\partial c_i} \Big|_{(c_-^{(3)}, c_{-,-}^{(3)}, c_{+,-}^{(3)})} \\ \mu^{(2)-(3)} = \frac{\partial f}{\partial c_i} \Big|_{(c_+^{(2)}, c_{-,-}^{(2)}, c_{+,+}^{(2)})} \\ \mu^{(2)-(3)} = \frac{\partial f}{\partial c_i} \Big|_{(c_-^{(2)}, c_{+,+}^{(3)}, c_{-,-}^{(3)})} \\ -3f_+^{(2)} + 3f_-^{(2)} - \mu^{(2)-(3)}(3c_-^{(2)} + 3c_+^{(2)}) = 2f_+^{(3)} + 4f_-^{(3)} - \mu^{(2)-(3)}(4c_-^{(3)} + 2c_+^{(3)}) \end{array} \right. \quad (2.39)$$

J'ai utilisé certaines notations pour rendre le système plus lisible :  $f_+^{(2)}$  est la densité d'énergie libre d'un domaine plein en stade 2, c'est donc l'abréviation de  $f(c_+^{(2)}, c_{-,-}^{(2)}, c_{+,+}^{(2)})$ . La notation  $c_{-,-}$  indique les couches au dessus et en dessous en simultané. La première équation du système impose que le potentiel d'équilibre est égal au potentiel des couches condensées en stade 3. La deuxième impose qu'il est égal au potentiel des couches diluées en stade 3. Les troisièmes et quatrièmes imposent respectivement que le potentiel d'équilibre est égal au potentiel des couches condensées et diluées du stade 2. La dernière équation est l'équation d'hyper-plan qui impose la conservation de la masse. Plus simplement, il peut être écrit

$$f^{(2)} - \mu^{(2)-(3)}\bar{c}^{(2)} = f^{(3)} - \mu^{(2)-(3)}\bar{c}^{(3)}$$

**Les résultats** de cette méthode peuvent être vus sur la figure 2.7. Le diagramme de phase est plus lisible et précis que celui calculé avec la méthode précédente (voir figure 2.6 - a). Il est également

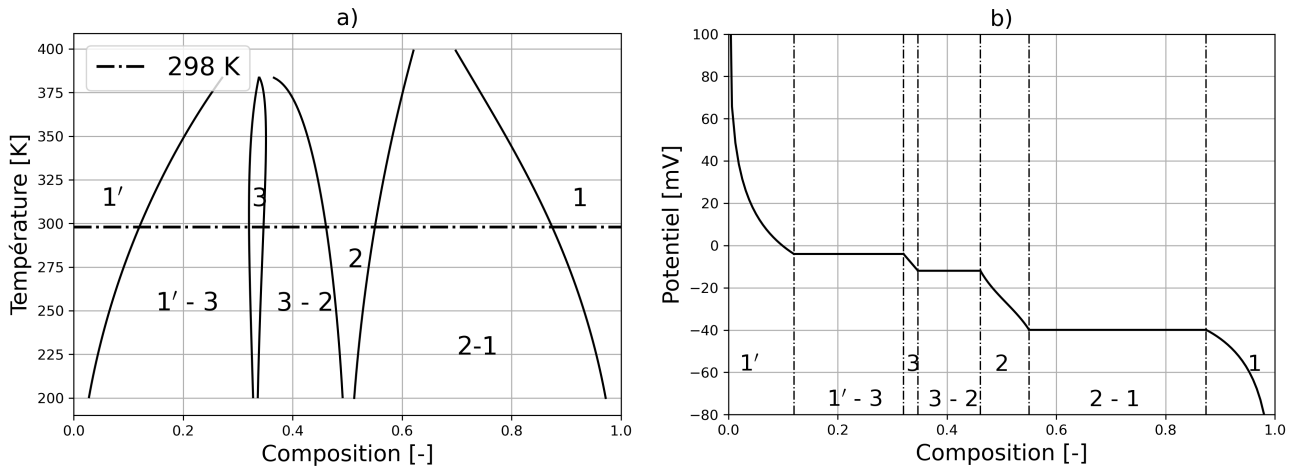


FIGURE 2.7 – Résultat du calcul du diagramme de phases en effectuant les deux étapes d’un coup. a) Diagramme de phase représentant les stades présents à l’équilibre en fonction de la composition moyenne et de la température. Une ligne a été tracée pour la température ambiante c’est à dire  $298\text{K}$  soit environ  $25^\circ\text{C}$ . b) Potentiel d’équilibre à température ambiante en fonction de la composition.

calculé bien plus rapidement. L’avantage de cette méthode est que le potentiel d’équilibre montré dans la partie b) de la figure 2.7 est obtenu directement à la suite de la résolution en tant qu’inconnue à part entière du système. Sur ce potentiel, les parties horizontales sont des plateaux de Maxwell. Les transitions de phases s’effectuent à potentiel constant. Ces plateaux indiquent une coexistence de phase. Pour une composition et une température données, le diagramme de phase et le potentiel chimique indiquent le stade présent. Lorsqu’il y a une coexistence entre deux stades, la règle des leviers s’applique, c’est à dire que la proportion de présence des deux stades coexistants peut être connue grâce à la position sur le plateau.

## 2.2.4 Exploitation

Différentes observations peuvent être faites de ces analyses. La première méthode a l’avantage de permettre de calculer les courbes d’énergie libre pour les différents stades et donc de regarder l’évolution des enveloppes convexes en fonction des différents paramètres : le rapport  $\Omega_c/\Omega_b$ , la forme du terme d’écrantage et la température.

Pour le rapport  $\Omega_c/\Omega_b$  qui correspond au ratio entre les termes de répulsion entre les ions lithium au premier et au deuxième voisin, la figure 2.8 montre ces courbes d’énergie libre et l’enveloppe

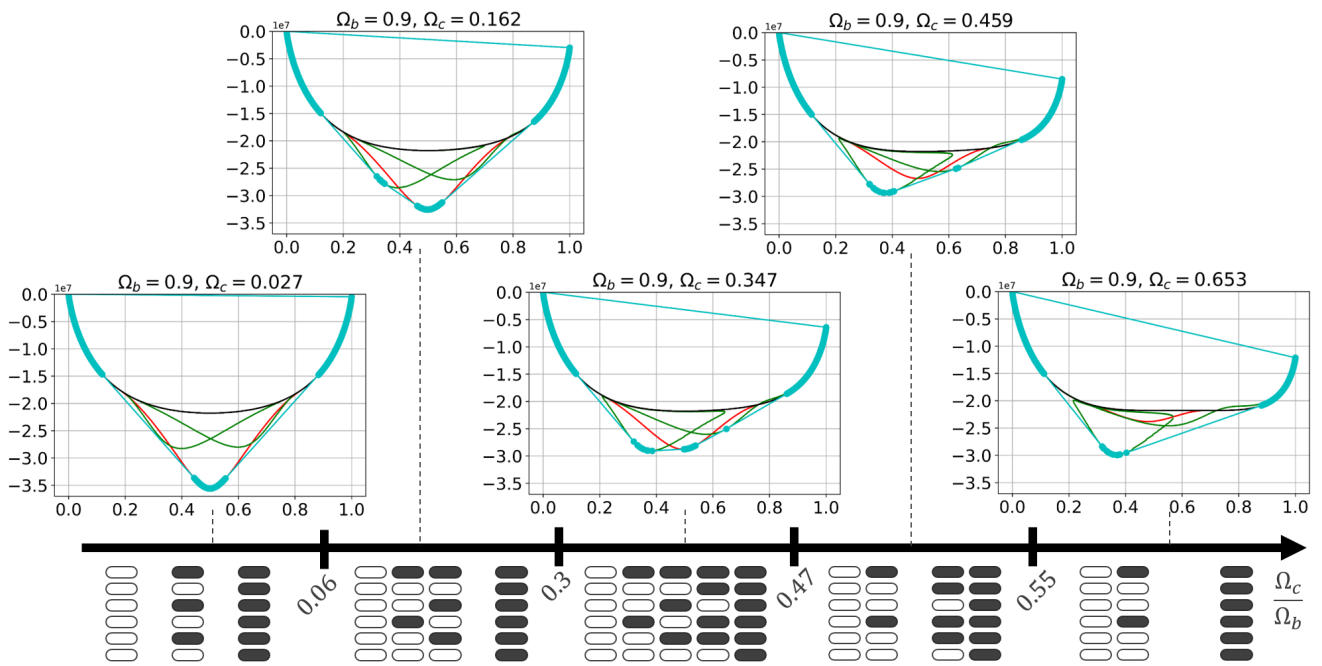


FIGURE 2.8 – Frise représentant l'évolution des stades en fonction du rapport  $\frac{\Omega_c}{\Omega_b}$ . Au dessus de la frise, l'énergie libre des différents stades est représentée en fonction de la composition moyenne. Les stades homogènes, 1 et 1L sont en noir, le stade 2 est en rouge et les stades 3 et 3/2 sont en vert. L'enveloppe convexe est en cyan. Sous la frise, une représentation schématique des stades interprète l'enveloppe convexe.

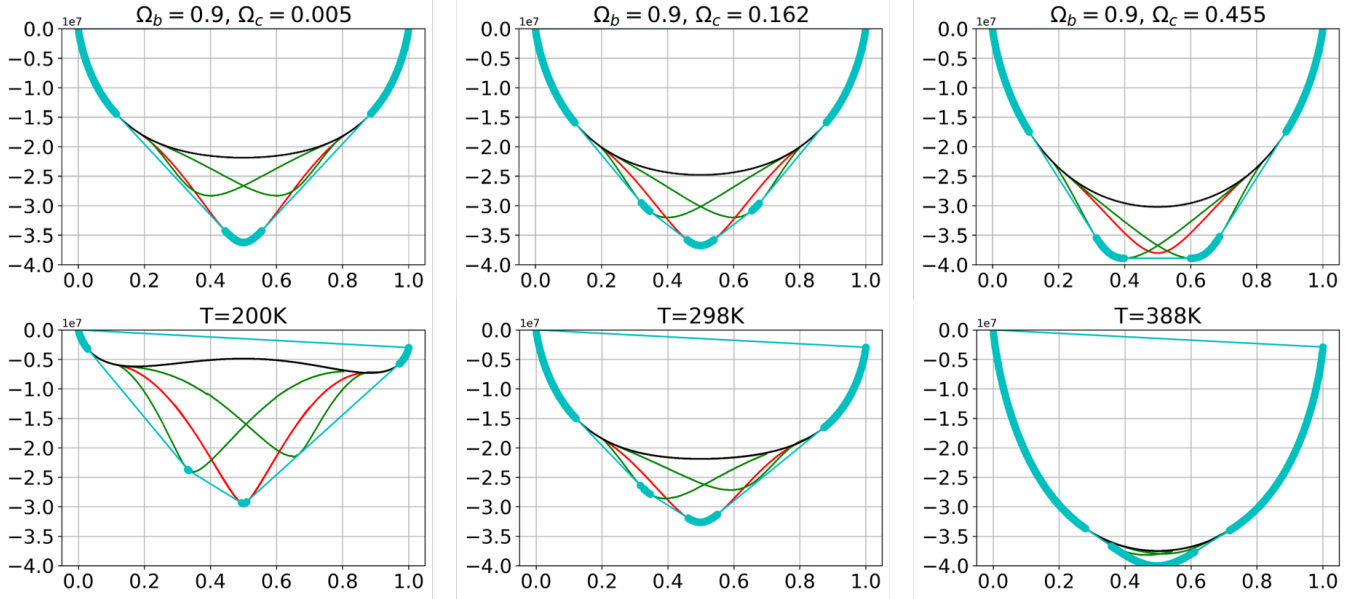


FIGURE 2.9 – Courbes d'énergie libre et enveloppe convexe pour différentes valeurs de  $\Omega_c$  dans le cas où il n'y a pas d'écrantage (haut) et pour différentes valeurs de la température dans le cas où l'interaction aux seconds voisins est écrantée (bas).

convexe pour une température donnée (298K) et en dessous une représentation schématique des stades présents selon les courbes en fonction de la composition. Ces courbes sont calculées pour différentes valeurs de  $\Omega_c$ , et donc plus important pour plusieurs valeurs du rapport  $\Omega_c/\Omega_b$ . Les valeurs indiquées à la frontières entre les images sont obtenues en observant les images des courbes, elles ne sont donc pas analytiques.

Nous pouvons donc voir qu'à un faible rapport  $\Omega_c/\Omega_b$ , les seuls stades qui peuvent être présents sont les stades homogènes qui sont présents quel que soit ce rapport et le stade 2. En augmentant  $\Omega_c$ , le stade 3 a la possibilité d'apparaître et quand on continue, l'énergie des stades 3 et 3/2 (stade 3 mais pour une composition supérieure à 0.5) continue de diminuer. À partir d'un moment, le stade 3/2 peut également apparaître. Ensuite, l'énergie du stade 2 qui n'a fait qu'augmenter fait que l'enveloppe convexe ne touche plus la courbe de ce stade. Cela veut dire qu'en augmentant la composition depuis le stade 3, le stade 3/2 apparaîtrait directement sans passer par le stade 2. Pour un rapport  $\Omega_c/\Omega_b$ , très élevé ( $> 0.55$ ), le stade 3 serait le seul présent en plus des stades homogènes.

Les trois graphes en haut de la figure 2.9 représentent les courbes d'énergie libre et l'enveloppe convexe dans le cas où il n'y a pas d'écrantage dans le terme d'interaction aux seconds voisins, c'est



à dire que  $g^{(2)} = \frac{\Omega_c}{2}c_i(c_{i+2} + c_{i-2})$ . L'intensité de l'interaction aux seconds voisins  $\Omega_c$  a une influence comparable à celle qui a pu être observé dans le cas avec écrantage : quand il est faible, il n'y a que le stade 2 en plus des stades homogènes, quand il est grand, il n'y a que les stades 3 et 3/2 qui sont symétriques et quand il est intermédiaire, les stades 3, 2 et 3/2 sont présents. Les courbes d'énergie libre sont totalement symétriques par rapport à la composition  $c = 0.5$  comme cela peut être vu sur la figure 2.9. Cela signifie que si le stade 3 est présent, le stade 3/2 l'est aussi à coup sûr. Sans le terme d'écrantage, il n'y a aucun moyen de faire disparaître le stade 3/2 si le stade 3 est présent.

Les trois graphes en bas de la figure 2.9, les courbes de l'énergie libre et l'enveloppe convexe sont montrées pour différentes températures. À mesure que la température augmente, les courbes se confondent et tout n'est alors que l'état homogène. Cette observation est cohérente avec la définition de l'énergie libre. En effet, la température augmente l'influence de l'entropie qui tend à favoriser le désordre et donc les stades homogènes.

## 2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé deux méthodes pour calculer l'équilibre du système pour différentes valeurs des énergies d'interaction du modèle d'énergie libre et de la température. Si la méthode avec les minimisations en deux temps peut être moins précise, elle a l'avantage de donner accès aux courbes d'énergie libre en plus du potentiel d'équilibre et du diagramme de phase. Ces courbes d'énergie libre nous permettent d'étudier l'impact du rapport entre les énergies d'interactions aux premiers et seconds voisins  $\Omega_c/\Omega_c$ , notamment sur l'apparition des différents stades, mais aussi l'impact de la température et du terme d'écrantage. La seconde méthode ne donne pas accès aux courbes d'énergie libre mais l'impact du rapport pourrait quand même être étudiée en traçant un diagramme de phase. Cependant à la différence de la méthode précédente, les stades dont l'apparition est étudiée doivent être définis à l'avance. Le plus gros avantage de cette méthode est sa rapidité en temps de calcul et sa précision. Suite à cette étude à l'équilibre, les paramètres que nous choisirons pour la suite pour les énergies d'interaction seront  $\Omega_a = 2.5$ ,  $\Omega_b = 0.9$  et  $\Omega_c = 0.16$  afin de n'avoir que les stades 3 et 2 en plus des stades homogènes grâce au terme d'écrantage.

Dans le prochain chapitre, nous verrons une méthode permettant d'étudier le comportement du modèle hors équilibre à temps court après une décomposition depuis un état homogène. Les résultats de cette analyse montreront que le système peut ne pas se comporter comme l'équilibre le prédit.

# Chapitre 3

## Étude des décompositions

Une fois le modèle implémenté, deux types de simulations peuvent être réalisées. Les simulations d'insertion et les simulations de décomposition. Les simulations d'insertion sont des simulations dans lesquelles il y a un flux d'atomes de lithium entrant (ou sortant pour de la désinsertion). Ce flux est déterminé par un courant qui dépend du régime ou *C-rate*. La particule est initialement placée dans un certain état de lithiation, généralement plein ou vide, et il évolue à mesure que le lithium est inséré ou vidé. Les simulations de décomposition n'ont pas de flux entrant. Nous allons alors dans un premier temps étudier le cas de la décomposition et des simulations avec insertions seront analysées plus tard.

La particule est cette fois-ci généralement placée dans un état de lithiation qui est au intermédiaire et dans une configuration instable afin d'observer le comportement du système. S'il est instable, un changement va inévitablement s'effectuer pour rejoindre un état avec une énergie libre plus faible. C'est ce qui est appelé une décomposition spinodale.

Le tableau 3.1 répertorie les paramètres qui seront utilisés et leurs valeurs. Sauf mention du contraire, tous les paramètres auront les valeurs notées dans ce tableau.

Paramètre	Valeur
$N_z$	6 [-]
$T = T_{\text{ref}}$	298 [K]
$\Omega_a$	2.5 [-]
$\Omega_b$	0.9 [-]
$\Omega_c$	0.16 [-]
$\kappa$	$3 \cdot 10^{-6}$ [J · m <sup>-1</sup> ]
$L$	$1.1 \cdot 10^{-5}$ [m]
$c_{\text{max}}$	$3 \cdot 10^4$ [mol · m <sup>-3</sup> ]
$D$	$1.25 \cdot 10^{-12}$ [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]

TABLE 3.1 – Paramètres pour les simulations de décomposition.

### 3.1 Simulation de décomposition

Selon le nombre de couches, il peut être difficile d'identifier les différents stades à l'œil nu. L'enchaînement de couches condensées et diluées étant périodique, une transformée de Fourier discrète dans la direction normale aux couches peut permettre d'identifier quantitativement les stades présents. La transformée de Fourier discrète donne des coefficients  $\hat{c}_m(x, t)$  qui sont définis à tout moment  $t$  et en tout point  $x$  de la profondeur. Hormis le mode  $m = 0$  qui indique la composition moyenne locale, les autres modes correspondent tous à un stade. Plusieurs modes peuvent être associés au même stade. Si la somme de deux modes  $m_1$  et  $m_2$  est égale au nombre de couches, donc  $m_1 + m_2 = N_z$ , ces deux modes désignent le même stade. Le stade 3 par exemple peut avoir deux organisations. Il peut faire un escalier montant ou descendant, en regardant dans le même sens (voir figures 2.1 ou 2.3). Cette différence se caractérise par un changement d'argument du coefficient de Fourier, qui est un nombre complexe. En prenant le module, nous ne verrons pas de changement entre ces modes. Le mode dont le numéro est égal à la moitié du nombre de couches est le seul associé à son stade. Si le nombre de couche est pair, cela correspond au stade 2 dont la présence n'est donnée que par un mode. Ces modes sont calculés avec la formule

$$\hat{c}_m(x, t) = \frac{1}{N_z} \sum_{i=1}^{N_z} c_i(x, t) e^{\mathbf{i} q_m i} \quad (3.1)$$

Où le symbole  $\mathbf{i}$  écrit droit et en gras est l'unité imaginaire  $\mathbf{i} = \sqrt{-1}$ . À chaque mode  $m$  est associé un nombre d'onde discret  $q_m = \frac{2\pi m}{N_z}$ . Il est simple de remarquer que pour le mode  $m = 0$ ,

$e^{iq_0i} = 1$  donc le coefficient correspondant donne simplement la composition moyenne de toute les couches en un point  $x$  donné  $\hat{c}_{m=0}(x, t) = \bar{c}(x, t)$ .

Dans toutes les simulations qui vont suivre, nous ne considéreront que 6 couches car c'est le nombre minimum de couches pour pouvoir capturer à la fois le stade 2 et le stade 3. Ces simulations auront une composition initiale moyenne  $\bar{c} = 0.3$ , voir la figure 3.1. La condition initiale est une composition moyenne uniforme avec une faible fluctuation aléatoire. Sans cette fluctuation, il n'y a pas de perturbation, donc même si le système est instable, aucune décomposition ne peut avoir lieu. Le diagramme de phase indique qu'à une composition moyenne de 0.3, le système devrait être essentiellement en stade 3 avec une partie en stade 1'. La simulation de la figure 3.1 montre cependant un état différent à des temps intermédiaires.

Si, effectivement, la particule part d'un état homogène avec une faible fluctuation aléatoire (a) pour arriver à un état majoritairement en stade 3 (f), à temps très court, le stade 2 prend très vite une place prépondérante dans la particule. En effet, le stade 2 apparaît, reconnaissable avec un motif de damier même si la composition moyenne (courbe noire) reste homogène avec toujours des faibles fluctuations (b). Ce motif s'intensifie et les domaines se forment, ayant des fortes ( $c \approx 1$ ) et des faibles ( $c \approx 0$ ) compositions. La courbe rouge montre des pics d'une intensité plus élevés, ces pics correspondent au centre des domaines qui sont alignés le long de la direction  $z$  et forment donc des colonnes. L'intensité du stade 2 est la plus faible entre ces colonnes, aux interfaces entre les domaines (c). Des domaines commencent ensuite à disparaître, un mûrissement est en train de s'effectuer. Si une colonne entière disparaît, il n'y a pas de modification du stade présent localement. Si, en revanche, seul un domaine concentré de la colonne disparaît, une diagonale diluée se forme et c'est alors que le stade 3 commence à apparaître (d). Ce phénomène de mûrissement continue de se produire jusqu'à ce que le stade 3 soit vraiment présent dans la particule (e) et, après un temps suffisamment long, il est complètement dominant (f).

La figure 3.2 récapitule ces observations en un graphe. Le stade 2 (en rouge) croît fortement à temps courts puis se stabilise, c'est donc la fin du régime linéaire. À environ 10 s les stades 3 (vert) et 6 (bleu) commencent à croître et le stade 2 décroît. Cette tendance se poursuit jusqu'à la fin de

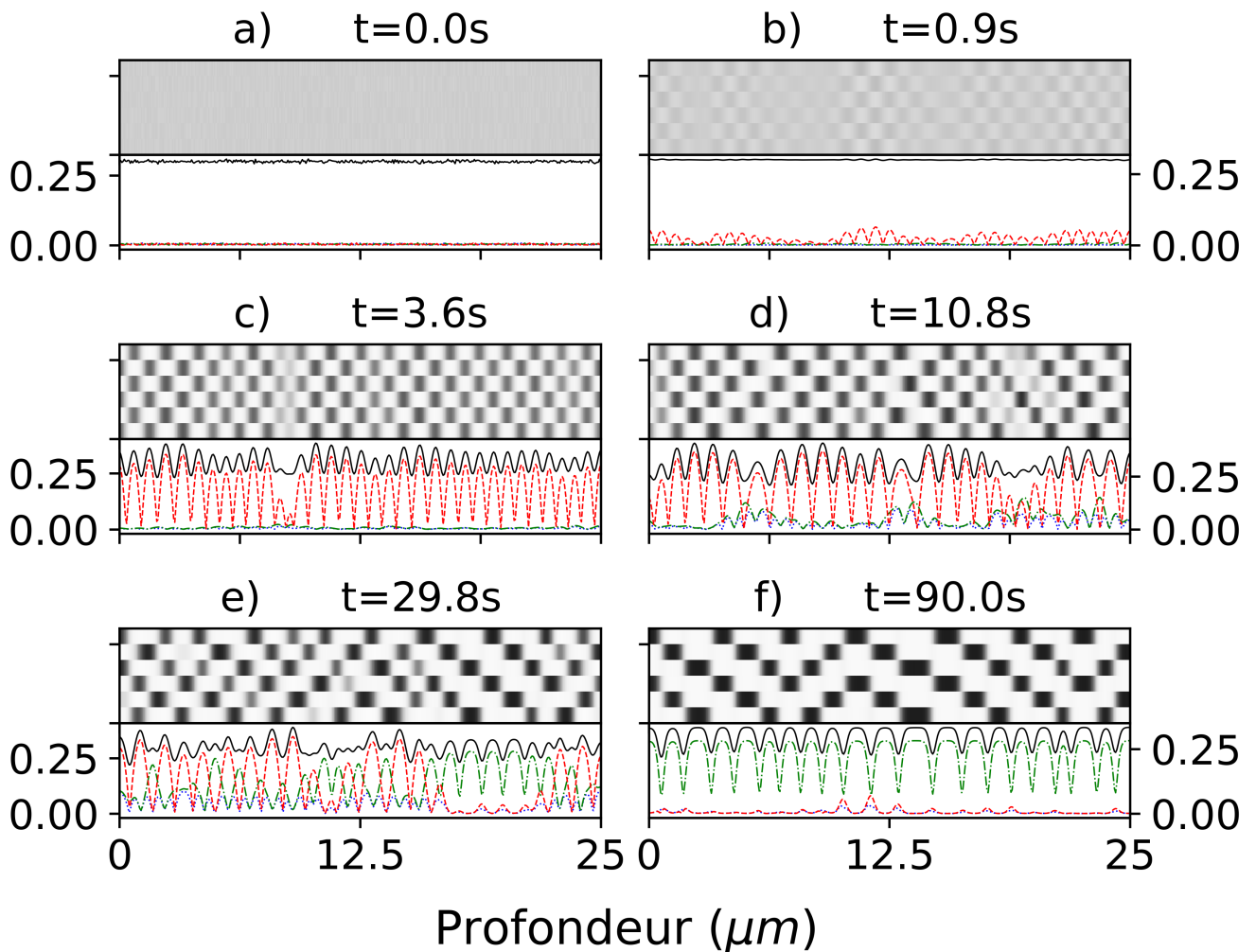


FIGURE 3.1 – Simulation de décomposition spinodale à une composition initiale de  $\bar{c} = 0.3$ . La partie en nuance de gris en haut de chaque image donne la composition sur chaque couche le long de la profondeur. Les ilots denses ont une nuance proche du noir tandis que les ilots dilués tendent vers blanc. La partie basse représente les différents modes de Fourier, ils sont calculés grâce à l'équation (3.1). Les stades sont identifiés en fonction des modes comme dit précédemment. Dans cette figure, la ligne noire en trait plein correspond à la composition moyenne locale, la ligne en tirets rouge correspond au stade 2, la ligne en tirets et points verte correspond au stade 3 et la ligne en points bleue correspond au stade 6.

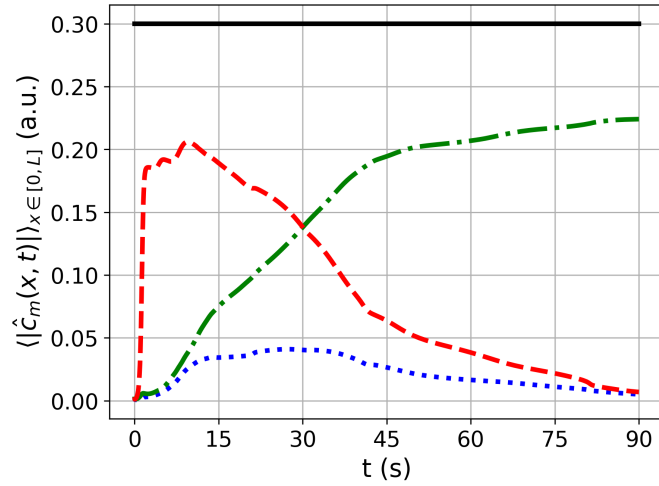


FIGURE 3.2 – Suivi des modes (stades) en fonction du temps. La légende est la même que précédemment : ligne noire en trait plein pour la composition moyenne locale, ligne en tirets rouge pour stade 2, ligne en tirets et points verte pour le stade 3 et ligne en points bleue pour le stade 6.

la simulation où il n’y a que du stade 3.

Le système a donc bien convergé vers le stade 3 comme prédit par l’analyse à l’équilibre, mais en passant par le stade 2 et une étape de murissement. Ce phénomène n’est pas prédit par une analyse à l’équilibre mais une Analyse de Stabilité Linéaire (ASL) [94] pourrait le faire. Une ASL permet justement de décrire ce qu’il se passe lors de la courte période pendant laquelle décomposition spinodale se produit.

## 3.2 Analyse de Stabilité Linéaire

### 3.2.1 Linéarisation

Le principe de l’ASL est simplement de linéariser le système d’équations en utilisant les séries de Taylor et en négligeant les termes non linéaires. Afin de rendre les calculs plus simples et lisibles, j’introduis différentes notations. Pour commencer, la contribution à la densité d’énergie libre pour les premiers voisins :

$$g^{(1)}(c_i, c_{\pm 1}) = \frac{1}{2} [f^{(1)}(c_i, c_{i+1}) + f^{(1)}(c_i, c_{i-1})], \quad (3.2)$$

où  $f^{(1)}(c_i, c_{i+1}) = N_V \Omega_b c_i c_{i+1}$ . La même chose peut être faite pour la contribution des interactions avec les seconds voisins

$$g^{(2)}(c_i, c_{\pm 1}, c_{i\pm 2}) = \frac{1}{2} (f^{(2)}(c_i, c_{i+1}, c_{i+2}) + f^{(2)}(c_i, c_{i-1}, c_{i-2})), \quad (3.3)$$

où cette fois  $f^{(2)}(c_i, c_{i+1}, c_{i+2}) = N_V \Omega_c c_i c_{i+1} (1 - c_{i+1})$ . Une autre notation qu'il sera très utile d'introduire concerne les dérivées partielles. La notation  $\partial_{\ell mn} f$  signifie que la fonction  $f$  est dérivée  $\ell$  fois par rapport à sa première variable,  $m$  fois par rapport à sa deuxième variable et  $n$  fois par rapport à sa troisième variable, s'il y en a une. Cela ne sera utilisé que sur les fonctions de densité d'énergie libre dont les variables sont des compositions ; par exemple,  $\partial_t$  reste la dérivée en temps.

En utilisant ces notations, le modèle de Cahn-Hilliard multi-couche obtenu en utilisant les équations (2.25) et (2.26) devient

$$\begin{aligned} \partial_t c_i = \nabla \cdot M \nabla \left[ -\kappa \nabla^2 c_i + g'(c_i) + \partial_{10} f^{(1)}(c_i, c_{i+1}) + \partial_{10} f^{(1)}(c_i, c_{i-1}) \right. \\ \left. + \partial_{100} f^{(2)}(c_i, c_{i+1}, c_{i+2}) + \partial_{100} f^{(2)}(c_i, c_{i-1}, c_{i-2}) + \partial_{010} f^{(2)}(c_{i-1}, c_i, c_{i+1}) \right] \end{aligned} \quad (3.4)$$

La prochaine étape est alors de linéariser ces équations. Pour commencer, considérons que la composition locale en lithium consiste en une fluctuation autour d'une composition moyenne.

$$c_i(x, t) = \bar{c} + \delta c_i(x, t) \quad (3.5)$$

En utilisant les séries de Taylor, nous allons linéariser l'équation (3.4) autour de la composition moyenne en négligeant les termes d'ordre supérieur à 1. L'analyse ne sera donc valable que pour de faibles fluctuations  $\delta c_i$  et donc généralement à des temps très courts. En commençant par le membre de gauche pour l'exemple (qui ne nécessite cependant pas d'utiliser de série de Taylor) :

$$\partial_t c_i = \partial_t \bar{c} + \partial_t \delta c_i(x, t) = \partial_t \delta c_i(x, t).$$



Pour l'énergie intra-couche :

$$g'(c_i) \approx g'(\bar{c}) + \delta c_i(x, t)g''(\bar{c}).$$

Or, à cause des gradients dans le membre de droite de l'équation 3.4, le terme constant  $g'(\bar{c})$  disparaît des équations et seul l'autre terme reste.

Ensuite, pour le premier terme d'énergie inter-couche :

$$\partial_{10}f^{(1)}(c_i, c_{i+1}) \approx \partial_{10}f^{(1)}(\bar{c}, \bar{c}) + \partial_{11}f^{(1)}(\bar{c}, \bar{c})\delta c_{i+1} + \partial_{20}f^{(1)}(\bar{c}, \bar{c})\delta c_i$$

Avec un raisonnement similaire pour tous les autres termes de l'équation (3.4), l'équation linéarisée devient

$$\begin{aligned} \partial_t \delta c_i = \nabla \cdot M \nabla \left( -\kappa \nabla^2 \delta c_i + g'' \delta c_i + \partial_{11}f^{(1)} \delta c_{i+1} + 2\partial_{20}f^{(1)} \delta c_i + \partial_{11}f^{(1)} \delta c_{i-1} \right. \\ \left. + \partial_{101}f^{(2)} \delta c_{i+2} + 2\partial_{110}f^{(2)} \delta c_{i+1} + 2\partial_{200}f^{(2)} \delta c_i + \partial_{101}f^{(2)} \delta c_{i-2} + 2\partial_{110}f^{(2)} \delta c_{i-1} + 2\partial_{020}f^{(2)} \delta c_i \right) \end{aligned} \quad (3.6)$$

La mobilité  $M(\bar{c})$  ne garde que son terme d'ordre zéro car tous les termes d'ordre supérieurs feraient apparaître des termes d'ordre supérieur à 1. Pour alléger les notations, je n'ai pas noté les arguments des fonctions  $g$ ,  $f^{(1)}$ ,  $f^{(2)}$  et de  $M$  : elles sont de toute façon toutes évaluées pour la composition moyenne constante  $\bar{c}$ . À noter que dériver deux fois les fonctions  $f^{(1)}$  et  $f^{(2)}$  par rapport à la même variable ( $\partial_{20}f^{(1)}$ ,  $\partial_{200}f^{(2)}$  et  $\partial_{020}f^{(2)}$ ) vaut 0. L'équation (3.6) peut être écrite sous la forme d'un système matriciel

$$\partial_t \delta c = H \delta c \quad (3.7)$$

Où  $\delta c = \begin{pmatrix} \delta c_1 \\ \vdots \\ \delta c_{N_z} \end{pmatrix}$  est le vecteur des fluctuations dans chaque couche tandis que  $H$  est la matrice

circulante symétrique contenant les fonctions

$$H = \begin{pmatrix} A & B & C & 0 & \cdots & 0 & C & B \\ B & & \ddots & \ddots & \ddots & & 0 & C \\ C & \ddots & \ddots & & C & 0 & & 0 \\ 0 & \ddots & & A & B & & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & C & B & & & \ddots & 0 \\ 0 & & 0 & & & \ddots & \ddots & C \\ C & 0 & & \ddots & \ddots & \ddots & & B \\ B & C & 0 & \cdots & 0 & C & B & A \end{pmatrix}$$

Dont les coefficients sont :

$$A = \nabla \cdot M \nabla \left( -\kappa \nabla^2 + g'' + 2\partial_{20} f^{(1)} + 2\partial_{200} f^{(2)} + \partial_{020} f^{(2)} \right) \quad (3.8)$$

$$B = \nabla \cdot M \nabla \left( \partial_{11} f^{(1)} + 2\partial_{110} f^{(2)} \right) \quad (3.9)$$

$$C = \nabla \cdot M \nabla \partial_{101} f^{(2)} \quad (3.10)$$

La matrice  $H$  est appelée une matrice circulante symétrique car la seconde ligne correspond à la première ligne mais décalée d'un cran vers la droite et en ramenant à gauche ce qui est sorti à droite. Cette forme obtenue en partie grâce aux conditions périodiques aux bords dans la direction perpendiculaire aux plans et est due au fait que toutes les couches sont les mêmes et sont soumises aux mêmes interactions. C'est une invariance par translation discrète dans la direction normale au plan.

### 3.2.2 Résolution et taux de croissance

Le système matriciel (3.7) est composé d'une dérivée temporelle au membre de gauche et de deux dérivées spatiales au membre de droite (ce qui compte est qu'il n'y ait que des dérivées spatiales, pas

leur nombre). Par une méthode de séparation des variables avec une partie spatiale et une partie temporelle, il est possible de démontrer que les solutions de ce type d'équations sont des ondes planes, la solution serait donc de la forme

$$\delta c(x, t) = \sum_{m=0}^{N_z-1} \frac{1}{2} \left( a_{mn} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{ik_n x} e^{w_m(k_n)t} v_n + c.c. \right) \quad (3.11)$$

Où les  $v_n$  sont les vecteurs propres de la matrice  $H$ , les  $k_n = \frac{2\pi n}{L}$  sont les nombres d'onde dans la direction  $x$ ; ils sont discrets ici puisque la particule a une taille finie. La longueur d'onde ne peut pas être plus grande que la taille du système ni plus petite que le pas de discrétisation. Les  $\omega_m(k_n)$  sont les taux de croissance liés aux vecteurs propres  $v_m$  et aux valeurs propres  $\lambda_m$ , ils dépendent des nombres d'onde  $k_n$  et les  $a_{mn}$  sont les amplitudes des différents modes. Ainsi avec ces notations, les taux de croissance sont directement égaux aux les valeurs propres de la matrice,

$$\omega_m(k) = \lambda_m(k). \quad (3.12)$$

Le nombre de vecteurs propres différents est égal au nombre de couches  $N_z$ . Si la solution donnée par l'équation (3.11) est introduite dans le système en équation (3.7), les coefficients de la matrice peuvent être réécrits en fonction du nombre d'onde  $k$ .

$$A = -Mk^2 \left( \kappa k^2 + g'' + 2\partial_{20} f^{(1)} + 2\partial_{200} f^{(2)} + 2\partial_{020} f^{(2)} \right), \quad (3.13)$$

$$B = -Mk^2 \left( \partial_{11} f^{(1)} + 2\partial_{110} f^{(2)} \right), \quad (3.14)$$

$$C = -Mk^2 \partial_{101} f^{(2)}. \quad (3.15)$$

Comme dit précédemment, la matrice  $H$  est une matrice circulante symétrique. Les valeurs et vecteurs propres de ce type de matrices sont connus. Les valeurs propres s'écrivent de la manière suivante :

$$\lambda_m(k) = A(k) + 2B(k) \cos\left(\frac{2\pi m}{N_z}\right) + 2C(k) \cos\left(\frac{4\pi m}{N_z}\right), \quad (3.16)$$

tandis que les vecteurs propres sont de la forme

$$v_m = \frac{1}{\sqrt{N_z}} \begin{pmatrix} 1 \\ \exp\left(\frac{2i\pi m}{N_z}\right) \\ \vdots \\ \exp\left(\frac{2i\pi m(N_z - 1)}{N_z}\right) \end{pmatrix}. \quad (3.17)$$

Si le graphite peut comporter un grand nombre de couches, nous choisissons de n'en modéliser qu'un petit nombre. Pour des raisons de périodicité, il n'est de toute façon pas nécessaire d'en avoir beaucoup. Le nombre de couches dépend des stades à capturer. Il faut que le nombre de couches soit un multiple du numéro du stade. En suivant cette logique, pour avoir les stades homogènes (1 et 1'), 2 et 3, il faut un nombre de couches multiple de 1, 2 et 3. Le plus petit multiple commun est 6 qui sera donc notre nombre de couches,  $N_z = 6$ . La principale utilité des vecteurs propres est d'identifier les stades correspondants. Le numéro de mode  $m$  peut cependant porter à confusion. Je vais donc directement utiliser le numéro du stade en introduisant les valeurs et vecteurs propres. La figure 3.3 représente les 6 vecteurs propres de la matrice dans le cas où le système comporte 6 couches. Ces vecteurs ayant des composantes complexes, ils sont représentés dans le plan complexe.

Le vecteur propre pour le mode  $m = 0$  est uniforme et ne comporte que des 1. La figure 3.3 montre qu'il a une périodicité de 1 élément. Le taux de croissance correspondant décrit alors la composition moyenne mais nous lui donnons quand même le numéro 1 car il a la même périodicité que les stades homogènes (1 et 1').

$$\begin{aligned} \omega_1(k) &= A(k) + 2B(k) + 2C(k) \\ &= -Mk^2 \left\{ \kappa k^2 + N_V \left[ \frac{k_B T}{\bar{c}(1 - \bar{c})} - 2\Omega_a + 2\Omega_b - 2\Omega_c(3\bar{c} - 1) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Les modes  $m = 1$  et  $m = 5$  sont dégénérés, c'est à dire qu'ils ont la même valeur propre. La figure 3.3 montre qu'ils ont la même périodicité que le stade 6, c'est à dire un domaine de forte composition toutes les 6 couches. Nous associons donc ces deux modes au stade 6 qui n'apparaît cependant pas

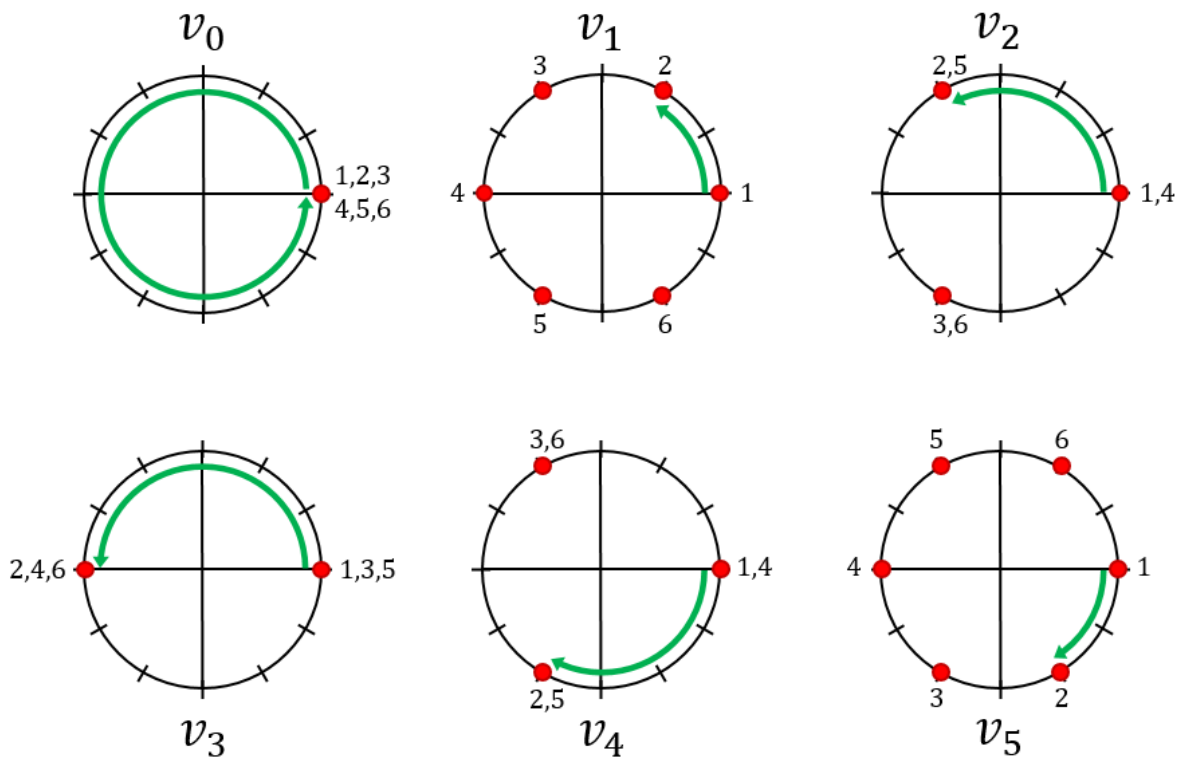


FIGURE 3.3 – Représentation schématique des vecteurs propres de la matrice  $H$ , obtenus grâce à l'équation (3.17). Les points rouges correspondent aux composantes du vecteur propre placés dans le plan complexe.

dans le diagramme de phases.

$$\begin{aligned}\omega_6(k) &= A(k) + B(k) - C(k) \\ &= -Mk^2 \left\{ \kappa k^2 + N_V \left[ \frac{k_B T}{\bar{c}(1-\bar{c})} - 2\Omega_a + \Omega_b - \Omega_c(\bar{c} + 1) \right] \right\}.\end{aligned}\quad (3.19)$$

De la même manière, les modes 2 et 4 sont également dégénérés. Les vecteurs d'onde ont la même périodicité que les stades 3 et 3/2. Ces stades ont un domaine de forte composition toutes les 3 couches (pour le stade 3) ou un de faible composition toutes les 3 couches (pour le stade 3/2). La valeur propre et donc le taux de croissance associé à ces modes est

$$\begin{aligned}\omega_3(k) &= A(k) - B(k) - C(k) \\ &= -Mk^2 \left\{ \kappa k^2 + N_V \left[ \frac{k_B T}{\bar{c}(1-\bar{c})} - 2\Omega_a - \Omega_b + \Omega_c(3\bar{c} - 1) \right] \right\}.\end{aligned}\quad (3.20)$$

Enfin, pour le mode  $m = 3$ , les coefficients du vecteur propre ont une périodicité de 2 comme le stade 2. Le taux de croissance est le suivant

$$\begin{aligned}\omega_2(k) &= A(k) - 2B(k) + 2C(k) \\ &= -Mk^2 \left\{ \kappa k^2 + N_V \left[ \frac{k_B T}{\bar{c}(1-\bar{c})} - 2\Omega_a - 2\Omega_b + 2\Omega_c(\bar{c} + 1) \right] \right\}.\end{aligned}\quad (3.21)$$

En utilisant ces 4 équations, il est possible de tracer les taux de croissance  $\omega_\alpha$  en fonction du nombre d'onde  $k$ . La figure 3.4 les représente graphiquement pour certains paramètres.

Un mode est instable si son taux de croissance est positif pour certains nombre d'onde. Les longueurs d'onde pour lesquelles  $\omega_\alpha$  est positif peuvent croître et sa valeur donne la vitesse de cette croissance. Par exemple sur la figure 3.4, tous les nombres d'onde compris entre  $-6.34 \times 10^6$  et  $6.34 \times 10^6 \text{m}^{-1}$  pour le stade 2 sont instables et peuvent donc croître. Le taux de croissance peut atteindre  $4.28 \text{s}^{-1}$  pour un nombre d'onde  $k_{\max} = 4.48 \times 10^6 \text{m}^{-1}$ . Pour les mêmes paramètres, le mode correspondant au stade 6 est tout le temps négatif, il ne peut donc pas croître. Un résultat notable est que l'instabilité du mode correspondant au stade 2 est toujours supérieure à celle correspondant

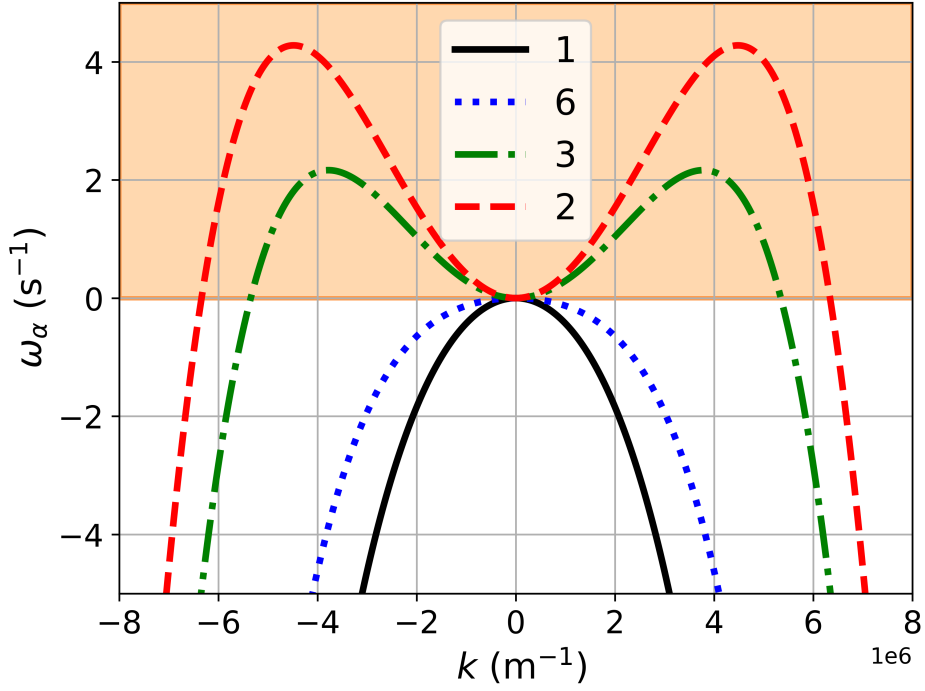


FIGURE 3.4 – Taux de croissance en  $s^{-1}$  en fonction du nombre d'onde  $k$  en  $m^{-1}$ , tracés grâce aux équations (3.18) à (3.21). Les courbes dans la partie orange ont un taux de croissance positif, les modes y sont instables. La composition moyenne  $\bar{c}$  est fixée à 0.3.

au stade 3. C'est important car l'analyse à l'équilibre et notamment le diagramme de phase montré dans la figure 2.7 à gauche indiquent que le stade 3 est majoritairement présent à l'équilibre, et que le stade 2 ne doit pas être présent. Il est important de préciser que cette analyse n'est valide que dans le régime linéaire, donc quand les fluctuations ont des amplitudes faibles et donc généralement à des temps très courts. Dans la figure 3.1, le régime linéaire est valide tant que la composition moyenne reste homogène (a et b) mais dès qu'elle commence à fluctuer plus nettement (à partir de c), le système sort du régime linéaire. L'analyse de stabilité linéaire peut donc compléter l'analyse à l'équilibre.

### 3.2.3 Nombres d'onde caractéristiques

Distinguons deux types de taux de croissance. Certains sont des polynômes de degré 2 avec coefficient principal négatif, ils sont majorés par 0 pour  $k = 0$ . Comme ils sont négatifs, ils sont stables et les stades correspondants ne peuvent pas apparaître à temps courts. Il y a ensuite ceux

qui sont positifs pour certains nombres d'onde. Ce sont des polynômes de degré 4 avec coefficient principal négatif. Ces taux de croissance sont plus intéressants en dehors du fait qu'ils indiquent quels stades peuvent croître. Ils ont chacun deux nombres d'onde caractéristiques. Le premier correspond à un zéro de la fonction à nombre d'onde fini, noté  $k_0$ . Le second nombre d'onde, déjà mentionné en discutant de la figure 3.4, indique quand le taux de croissance atteint sa valeur maximale, il est noté  $k_{\max}$ . Afin de calculer ces nombres, il est plus facile de réécrire les taux de croissance. Remarquons que les taux de croissance sont tous de la forme

$$\omega_\alpha = -Mk^2(\kappa k^2 - \Gamma_\alpha(\bar{c})), \quad (3.22)$$

où  $\alpha = 1, 2, 3$  ou  $6$ , avec  $\Gamma_\alpha$  la partie comprenant les contributions de l'entropie et des interactions intra- et inter-plan dans les équations 3.18 à 3.21

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= N_V \left[ -\frac{k_B T}{\bar{c}(1-\bar{c})} + 2\Omega_a - 2\Omega_b + 2\Omega_c(3\bar{c} - 1) \right] \\ \Gamma_2 &= N_V \left[ -\frac{k_B T}{\bar{c}(1-\bar{c})} + 2\Omega_a + 2\Omega_b - 2\Omega_c(\bar{c} + 1) \right] \\ \Gamma_3 &= N_V \left[ -\frac{k_B T}{\bar{c}(1-\bar{c})} + 2\Omega_a + \Omega_b - \Omega_c(3\bar{c} - 1) \right] \\ \Gamma_6 &= N_V \left[ -\frac{k_B T}{\bar{c}(1-\bar{c})} + 2\Omega_a - \Omega_b + \Omega_c(\bar{c} + 1) \right] \end{aligned}$$

Comme dit précédemment, calculer les nombres d'onde caractéristiques ne fait du sens que pour les modes dont les taux de croissance sont en partie positifs. Pour  $k_{\max}$ , il faut chercher où la dérivée première de  $\omega_\alpha(k) = 0$  avec  $k \neq 0$  qui serait la solution quand le taux de croissance n'est jamais positif. La valeur obtenue est

$$k_{\max}^{(\alpha)} = \sqrt{\frac{\Gamma_\alpha}{2\kappa}} \quad (3.23)$$



Comme cela ne peut être calculé que pour les modes dont le taux de croissance n'est pas toujours négatif, le terme  $\Gamma_\alpha$  est positif donc la racine est définie. Le taux de croissance correspondant est

$$\omega_{\max}^{(\alpha)} = \omega_\alpha(k_{\max}^{(\alpha)}) = M \frac{\Gamma_\alpha^2}{4\kappa}. \quad (3.24)$$

Pour ce qui est de  $k_0$ , il faut trouver le moment où  $\omega_\alpha(k) = 0$  avec encore une fois  $k \neq 0$ ,

$$k_0 = \sqrt{\frac{\Gamma_\alpha}{\kappa}}. \quad (3.25)$$

Les énergies d'interaction ( $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$  et  $\Omega_c$ ), par leur présence dans le terme  $\Gamma_\alpha$ , ont une influence majeure sur les taux de croissance. La condition  $\Gamma_\alpha > 0$  détermine l'intervalle de composition sur lequel le mode  $\alpha$  est instable. Surtout, comme les taux de croissance varient avec  $\Gamma_\alpha$ , le mode avec le plus grand  $\Gamma$  croît le plus rapidement et a une plage de nombres d'onde instables plus grande. Les résultats précédents montrent que la compétition entre les stades 2 et 3 est particulièrement intéressante. La condition  $\Gamma_2 > \Gamma_3$  revient à écrire

$$\frac{\Omega_c}{\Omega_b} < \frac{1}{3 - \bar{c}} \quad (3.26)$$

Avec les paramètres que nous avons choisi pour les énergies d'interaction, cette condition est toujours respectée. La figure 3.5 à gauche représente les taux de croissance des stades 2 (lignes pleines) et 3 (pointillés) pour des rapports  $\Omega_c/\Omega_b$  tels que  $\Gamma_2 > \Gamma_3$  (rouge),  $\Gamma_2 < \Gamma_3$  (vert) et  $\Gamma_2 = \Gamma_3$  (bleu) pour une composition moyenne  $\bar{c} = 0.5$ . La figure 3.5 à droite calculée en résolvant  $\Gamma_\alpha = 0$  montre que la décomposition spinodale se fait avec des composition plus extrêmes (proche de 0 et 1) pour le stade 2 que pour le stade 3.

### 3.3 ASL et simulations

La théorie de l'analyse de stabilité linéaire peut être comparée aux simulations de décomposition. Comme dit précédemment, l'analyse de stabilité linéaire n'est valide que pour des  $\delta c$  très faibles

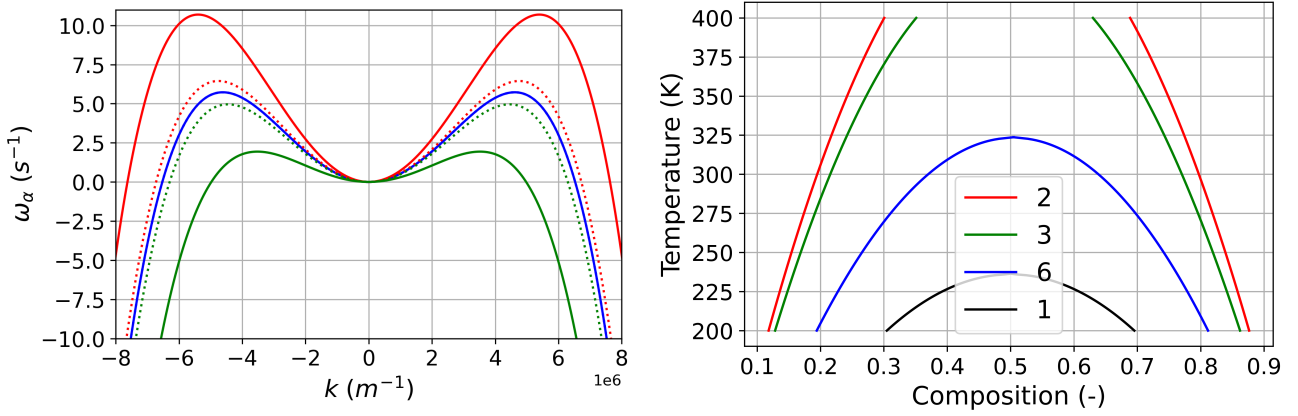


FIGURE 3.5 – Gauche : Taux de croissance en  $s^{-1}$  en fonction du nombre d'onde  $k$  en  $m^{-1}$  pour différents rapports  $\Omega_c/\Omega_b$ . En rouge :  $\Omega_c/\Omega_b = 0.17$  ; en vert :  $\Omega_c/\Omega_b = 0.67$  ; et en bleu :  $\Omega_c/\Omega_b = 0.4$ . Le stade 2 est représenté en lignes pleines et le stade 3 en pointillés. La composition moyenne  $\bar{c}$  est fixée à 0.5. Droite : Diagramme de stabilité indiquant à partir de quelle composition les différents modes sont instables pour une température donnée.

et donc généralement à des temps très courts. Cela pourrait correspondre aux instants suivant immédiatement une trempe où le système a été mis dans un état instable. La composition en tout temps et en tout point de l'espace  $c_i(x, t)$  est un résultat des simulations. L'idée est alors d'appliquer deux transformées de Fourier successives à ce résultat. La première est une transformée de Fourier discrète dans la direction  $z$  dont j'ai déjà parlé précédemment dans l'équation (3.1). Elle permet de distinguer les stades présents dans toute la profondeur de la particule et à tout temps et son résultat est noté  $\hat{c}_m(x, t)$ . La seconde est une transformée de Fourier continue le long de la profondeur de la particule, dans la direction  $x$

$$\bar{c}_{mn}(t) = \frac{1}{L} \int_0^L \hat{c}_m(x, t) e^{ik_n x} dx, \quad (3.27)$$

avec  $k_n = 2\pi n/L$  le nombre d'onde dans la direction  $x$ . Il est discret car le système a une taille finie  $L$ . La combinaison des deux transformées de Fourier résulte en un coefficient de Fourier pour le mode  $m$  avec un nombre d'onde  $k_n$  suivant  $x$

$$\bar{c}_{mn}(t) = \frac{1}{N_z L} \int_0^L \left( \sum_{i=0}^{N_z-1} c_i(x, t) e^{iq_m i} \right) e^{ik_n x} dx. \quad (3.28)$$

L'intégrale est calculée avec une méthode des rectangles. Lors des instants directement après la trempe, le logarithme du module  $|\bar{c}_{mn}(t)|$  est linéaire en fonction du temps. Une régression pour

obtenir la pente permet d'obtenir le taux de croissance du mode. Il devrait théoriquement être possible d'extraire les taux de croissance pour tous les nombres d'onde pour tous les modes en une seule simulation avec une fluctuation aléatoire comme condition initiale. Il se trouve que si cette méthode donne des résultats à peu près corrects, ils manquent de précision. Afin d'obtenir des résultats plus convenables, une autre méthode est d'analyser seulement un nombre d'onde d'un mode par simulation. Pour ce faire, la condition initiale doit être modifiée. Comme précédemment, je fais les simulations à la composition moyenne initiale de  $\bar{c} = 0.3$ . Les fluctuations doivent correspondre à un certain mode et à un certain nombre d'onde. Pour le stade 2, la condition initiale est

$$c_i(x, 0) = \bar{c} + \frac{\cos(k_n x + i\pi)}{1000} \quad \text{avec} \quad n = [0, \dots, 27], \quad (3.29)$$

où 27 est le nombre de simulations qui ont été lancées. À savoir que  $k_{25} < k_0^\alpha < k_{26}$  donc ce nombre est choisi de telle manière que  $k_{27}$  soit suffisamment grand pour observer une plage suffisante de nombres d'onde (entiers).

Pour le stade 3

$$c_i(x, 0) = \bar{c} + \frac{\cos(k_n x + 2i\pi/3)}{1000} \quad \text{avec} \quad n = [-23, \dots, 23], \quad (3.30)$$

où cette fois-ci, 23 est le nombre de simulations lancées pour les nombres d'onde positif, puis le même nombre pour les négatifs. J'ai choisi 23 car  $k_{21} < k_0^\alpha < k_{22}$ . Les équations (3.29) et (3.30) correspondent respectivement aux vecteurs propres  $m = 2$  et  $m = 3$  dans les équations (3.11) et (3.17) avec des amplitudes  $a_{2n} = a_{3n} = 1/1000$ . L'amplitude est suffisamment petite pour que la simulation reste dans un régime linéaire assez longtemps pour pouvoir avoir une bonne correspondance entre les taux de croissance théoriques et ceux extraits des simulations. La figure 3.6 montre la comparaison entre les taux de croissance théoriques et simulés. Sur cette figure, les taux de croissance simulés ont une excellente correspondance avec les théoriques. Seulement à partir d'un certain nombre d'onde, ils commencent à décrocher de la courbe.

Les ondes planes dont les taux de croissance sont positifs croissent exponentiellement avec le

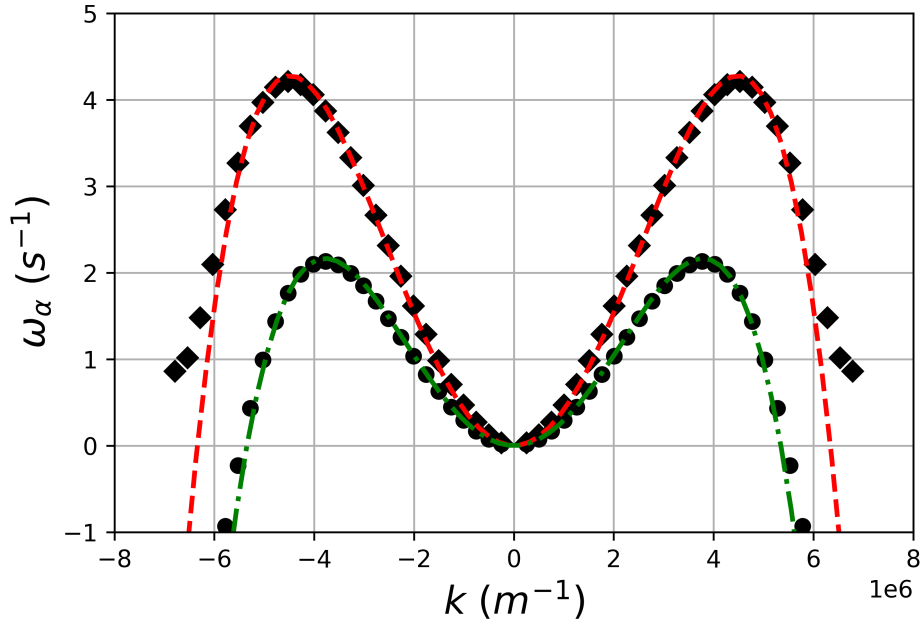


FIGURE 3.6 – Comparaison entre les taux de croissance théoriques (courbes) et ceux extraits des simulations (points et carrés). Le stade 2 théorique est représenté avec la courbe rouge et le stade 3 en vert. Les taux de croissance extraits des simulations en stade 2 sont les carrés et les ronds pour le stade 3.

temps et la plus rapide étant celle ayant pour nombre d'onde  $k_{\max}^{(2)}$  (ou la plus proche) car le stade 2 est celui qui croît le plus rapidement. Cela fait qu'à la fin du régime linéaire, le système est défini par cette onde. Ainsi, la taille des îles est égale à la moitié de la longueur d'onde qui est de l'ordre de  $2\pi/k_{\max}^{(2)}$ . Pour vérifier cela, j'ai réalisé des simulations de décomposition spinodale pour différentes compositions initiales.

La figure 3.7 montre les taux de croissance des compositions moyennes  $\bar{c} = 0.2$  et  $\bar{c} = 0.5$  ainsi que la représentation de la répartition de la composition dans les couches à des temps courts. La ligne en tirets noire sur les taux de croissance est tracée pour identifier  $k_{\max}^{\alpha}$ . Cette figure met en lumière deux choses. La première donne un sens physique au taux de croissance. En effet, plus le taux de croissance est élevé, plus la décomposition s'effectue rapidement. Pour le cas  $\bar{c} = 0.5$ ,  $\omega_{\max}^{(2)} \approx 10.5 \text{ s}^{-1}$  et en seulement une demi seconde, le stade 2 est déjà perceptible. Au contraire, quand  $\bar{c} = 0.2$ ,  $\omega_{\max}^{\alpha} \approx 0.035 \text{ s}^{-1}$  et en effet, après deux minutes, le stade peut à peine être discerné. La deuxième est que plus  $k_{\max}^{\alpha}$  est petit, plus les îles sont grandes, et l'ordre de grandeur semble correspondre. Contrairement au cas précédent avec  $\bar{c} = 0.3$  où le stade 6 est stable, avec  $\bar{c} = 0.5$ ,

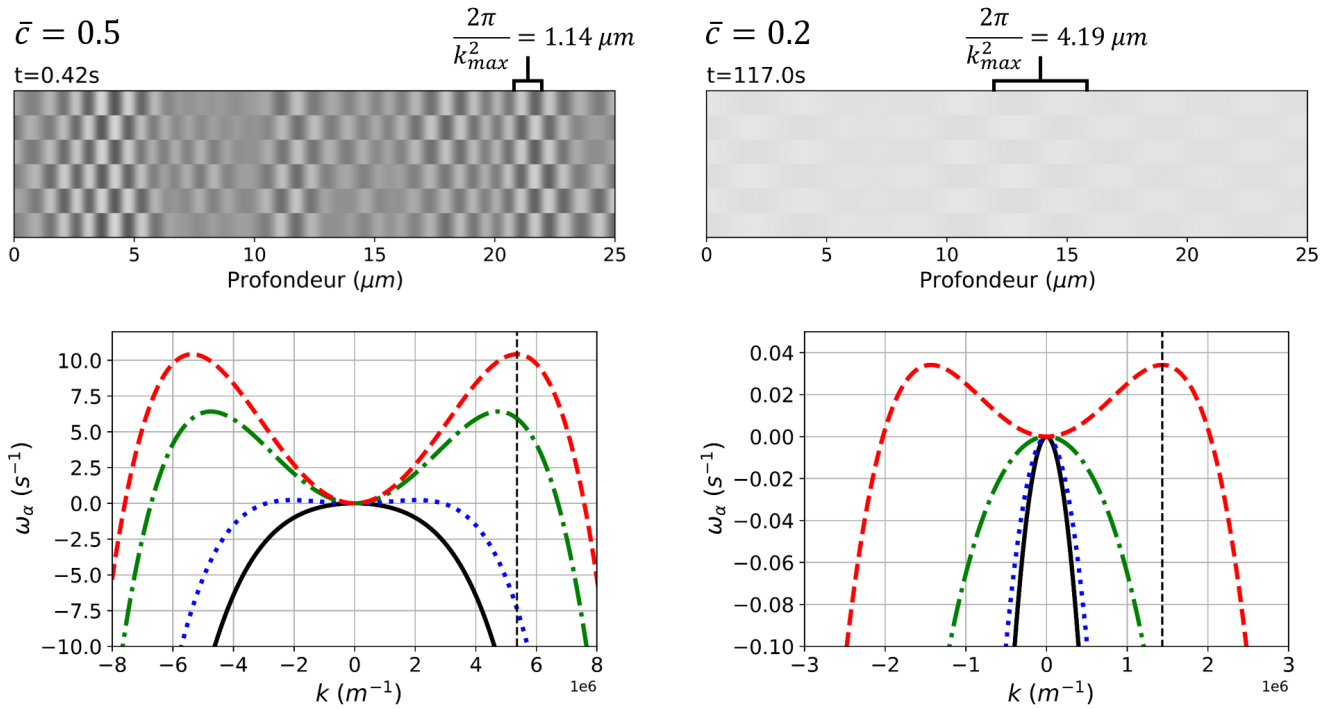


FIGURE 3.7 – Taux de croissance (bas) et clichés instantanés (bas) à des temps courts pour des simulations de décompositions spinodales avec des conditions initiales  $\bar{c} = 0.5$  (gauche) et  $\bar{c} = 0.2$  (droite).

il est légèrement instable. Ce n'est cependant pas suffisant pour le voir apparaître car il est loin derrière le stade 3 et surtout le stade 2.

### 3.4 Conclusion

Ce chapitre portait sur l'étude du bref régime de décomposition spinodale à l'aide d'une analyse de stabilité linéaire. La décomposition spinodale simule une trempe, c'est à dire que le système est mis dans un état initial instable qui a peu, voire pas, de chances de se produire lors d'une utilisation normale de la batterie. Elle reste cependant très intéressante à étudier et le processus de publication de ces résultats est en court au moment où cette thèse est en train d'être écrite.

La première motivation pour cette analyse est l'étude de la dynamique de formation des stades. Aux temps courts la succession des stades qui aux temps courts n'est pas décrite par l'analyse à l'équilibre. Pour les simulations de décomposition, une transformée de Fourier discrète aide à mettre

en évidence ces résultats quantitativement.

L'ASL repose sur un principe simple de linéarisation du système d'équations étudié grâce aux séries de Taylor et n'est donc valide qu'à temps court mais permet d'obtenir de manière analytique les taux de croissance de chaque stade en fonction des paramètres du modèle d'énergie libre. Une méthode pour calculer numériquement les taux de croissance est présentée et la comparaison des deux méthodes montre une excellente correspondance.

Si les formules analytiques des taux de croissance peuvent-être très utiles pour évaluer l'impact de paramètres comme le terme d'énergie du gradient  $\kappa$  ou les énergies d'interaction, le principal résultat est que le stade 2 a toujours un taux de croissance supérieur au stade 3. Nous verrons dans le prochain chapitre que cela aura un impact important sur le taux de présence de ces deux stades lors de l'insertion de lithium dans une particule de graphite.

# Chapitre 4

## Étude de l'insertion du lithium au sein du matériau

Après avoir étudié l'équilibre et le système hors équilibre lors de décompositions spinodales, nous nous proposons d'étudier la cinétique des transitions de phases lors des (dé)lithiations. Le potentiel d'équilibre et le diagramme de phase nous renseignent sur les compositions auxquelles les stades doivent être monophasiques ou en coexistence. Avec l'analyse de stabilité linéaire, nous avons vu que les compositions auxquelles les décompositions ont lieu sont finalement légèrement différentes de ce qu'indique l'équilibre. Les simulations auxquelles nous allons nous intéresser dans ce chapitre sont les simulations de (dé)lithiation complète d'une particule de graphite. Nous allons étudier la façon dont le lithium s'insère dans la particule, les phases qui se forment, mais aussi comment ces phases évoluent lors de cette insertion, et ce pour différents régimes de charge et de décharge.

Après l'introduction des diagrammes spatiotemporels qui permettent de suivre l'évolution des stades dans la particule pendant la lithiation, nous allons regarder l'influence des nombres sans dimensions caractéristiques de ce système, i.e., le nombre de Cahn et le nombre de Damköhler. Nous verrons ensuite comment le modèle de Cahn-Hilliard multi-couches permet de capturer les hétérogénéités de lithiation au sein de la particule et ce même à très faible régime et nous regarderons l'impact du régime sur ces hétérogénéités. Finalement, ces simulations permettent d'accéder aux cinétiques d'insertion apparente à la surface de la particule.

Les détails sur la discrétisation et l'implémentation sont présentés dans l'annexe A. La méthode utilisée est celles des volumes finis pour laquelle les variables calculées, la composition, le flux et le potentiel chimique, ne sont pas évaluées sur les mêmes points. Si un schéma explicite a été utilisé dans un premier temps par simplicité car le système est non-linéaire, les contraintes de stabilité imposent un pas en temps très faible car il y a une dérivée d'ordre 4 dans l'espace. Comme dans [85], la résolution implicite se fait avec la méthode de minimisation du résidu GMRES et la partie non-linéaire est résolue avec une méthode de Newton [95, 96]. Le code lui-même est adapté d'anciens travaux internes [97]. Le code est séquentiel et aucune étude sur le parallélisme n'a été faite. Le temps de calcul pour les simulations dépend du temps physique de la simulation. Pour les simulations de décomposition du chapitre précédent, les temps de calcul sont de l'ordre de la minute. Pour des simulations d'insertion à des régimes rapides ( $1C$  ou supérieur), le temps de calcul est de l'ordre de la journée ou moins, le pas de temps adaptable devient très faible quand la composition locale se rapproche de 0 ou 1. Pour des régimes plus lents, les simulations peuvent durer jusqu'à plusieurs semaines. Ce temps de calcul très long limite les possibilités pour les simulations. Par exemple, affiner le maillage afin d'avoir des interfaces plus fines, augmenter le nombre de couches ou encore utiliser un régime encore plus lent prendrait bien trop de temps.

## 4.1 Simulations d'insertion

Un premier point à regarder est le potentiel à la surface de la particule de graphite. Nous simulons une particule de graphite de rayon  $L$ . Nous allons simuler  $N_z = 6$  couches car c'est le nombre minimum de couches pour pouvoir capturer les stades 2 et 3. Il y a une condition de flux nul au centre de la particule, c'est à dire à droite du domaine numérique. Il y a un courant moyen imposé sur le bord gauche. Cette condition est décrite à la fin de la section 2.1. Au sein de chaque couche, le flux de lithium s'écrit :

$$J_i = \frac{T_{\text{ref}}}{T} \frac{i_0}{I_{\text{imp}}} D_{AC_i} (1 - c_i) (\mu_{el} - \mu_i),$$



Paramètre	Valeur
$N_z$	6 [-]
$T = T_{\text{ref}}$	298 [K]
$\Omega_a$	2.5 [-]
$\Omega_b$	0.9 [-]
$\Omega_c$	0.16 [-]
$\kappa$	$6 \cdot 10^{-7}$ [J · m <sup>-1</sup> ]
$L$	$1.1 \cdot 10^{-5}$ [m]
$c_{\text{max}}$	$3 \cdot 10^4$ [mol · m <sup>-3</sup> ]
$D$	$1.25 \cdot 10^{-12}$ [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]
$I_{\text{imp}}$	$\frac{F c_{\text{max}} L N_z}{3600} \approx 53$ [A · m <sup>-2</sup> ]
$i_0$	2 [A · m <sup>-2</sup> ]

TABLE 4.1 – Paramètres pour une simulation de référence à un régime de  $C$ .

où le potentiel de l'électrolyte  $\mu_{\text{el}}$  s'écrit

$$\mu_{\text{el}} = \frac{N_z \frac{T}{T_{\text{ref}}} \frac{I_{\text{imp}}}{i_0} + \sum_{i=1}^{N_z} c_i (1 - c_i) \mu_i}{\sum_{i=1}^{N_z} c_i (1 - c_i)}.$$

Cette formulation permet d'imposer un courant moyen entrant  $I_{\text{imp}}$  constant au sein de la particule, tout en ayant une répartition entre les couches qui dépend du potentiel chimique et de la concentration de surface de chaque couche. Ainsi, le nombre d'atomes de lithium qui entrent dans la particule peut varier selon la couche mais est constant en moyenne. Les simulations réalisées dans ce chapitre sont faites avec les paramètres du tableau 4.1, sauf mention contraire dans le texte. Avec seulement 6 couches, la surface par laquelle rentrent les ions lithiums est très petite car les espaces inter-couches sont d'environ 3.3Å. Nous faisons également l'hypothèse d'un système idéalisé. Nous pouvons donc prendre un potentiel chimique de l'électrolyte moyen ; ainsi, nous prenons donc pas en compte des paramètres comme la microstructure, les liants ou encore les percolants électroniques qui pourraient impacter la condition d'entrée du lithium [98]. Aux échelles supérieures, il faudrait considérer une hétérogénéité du potentiel de l'électrolyte  $\mu_{\text{el}}$ .

La figure 4.1 montre le potentiel résultant de simulations aussi bien en insertion qu'en désinsertion à différents régimes. Le régime, aussi appelé  $C$ -rate, désigne la vitesse à laquelle l'accumulateur est complètement chargé ou déchargé. Un régime de  $C/n$  signifie que l'accumulateur, dans notre cas la

particule de graphite, est complètement lithié en  $n$  heures.. Le potentiel obtenu à la suite des simulations est adimensionné, la formule  $\mu_{el}(t) = -\frac{1000k_B T_{ref}}{e} \sum_{i=0}^{N_z} \mu_i(0, t) + \mu_{ref}$  où  $\mu_{ref}$  est un potentiel de référence ajouté pour que le plateau de coexistence entre les stade 2 et 1 soit à environ  $90 mV$ . Pour comparaison, le potentiel d'équilibre issu de l'étude théorique du chapitre 2.2.3 est représenté en tirets noirs. Lors des simulations d'insertion à différents régimes, le potentiel simulé est inférieur au potentiel d'équilibre, c'est le contraire lors de la désinsertion. Le régime a une grande influence sur le potentiel. Les courbes pour les forts régimes (en bleu) sont très éloignées du potentiel chimique d'équilibre et les plateaux sont beaucoup moins discernable. Plus le régime est faible et plus les courbes se rapprochent de l'équilibre. Pour les régimes les plus lents (en rouge), les courbes collent très bien au potentiel d'équilibre, notamment au niveau des plateaux. Il y a cependant toujours un écart pour le plateau correspondant à la coexistence entre stade 3 et stade 2.

Il y a un décalage non négligeable entre l'insertion et la désinsertion à faible régime, ce qui indique qu'il y a une hystérèse, c'est à dire une asymétrie entre la charge et la décharge même à faible régime. Un léger saut peut être observé autour d'une composition de 0.2 en insertion et de 0.8 en désinsertion. Ce saut survient lors de la première décomposition spinodale du stade homogène (1' pour insertion et 1 pour désinsertion) au stade d'équilibre. La composition augmente plus loin que la composition d'équilibre jusqu'à atteindre la région spinodale, c'est alors que la décomposition s'effectue et le potentiel remonte ou redescend d'un coup.

Le graphe en bas contient des résultats expérimentaux pour une électrode de graphite en demi-pile, donc face à du lithium métal, à différents régimes. Il contient aussi l'OCV (Open Circuit Voltage) qui est le potentiel d'équilibre obtenu expérimentalement à partir d'expérience de GITT et/ou de courbes de charges/décharges à des régimes très lents. Ce sont des résultats internes au laboratoire mais de tels résultats sont courants dans la littérature [99]. Cette figure met également en évidence la disparition des plateaux à hauts régimes. La différence entre faible régime ( $C/10$ ) et régime plus fort ( $C$ ) est bien plus importante pour ces mesures, cela peut s'expliquer par la nature même de ces expériences réalisées sur des électrodes poreuses relativement épaisses où les limites de transport au sein de l'électrolyte ne sont pas négligeables. C'est une électrode complète qui a été

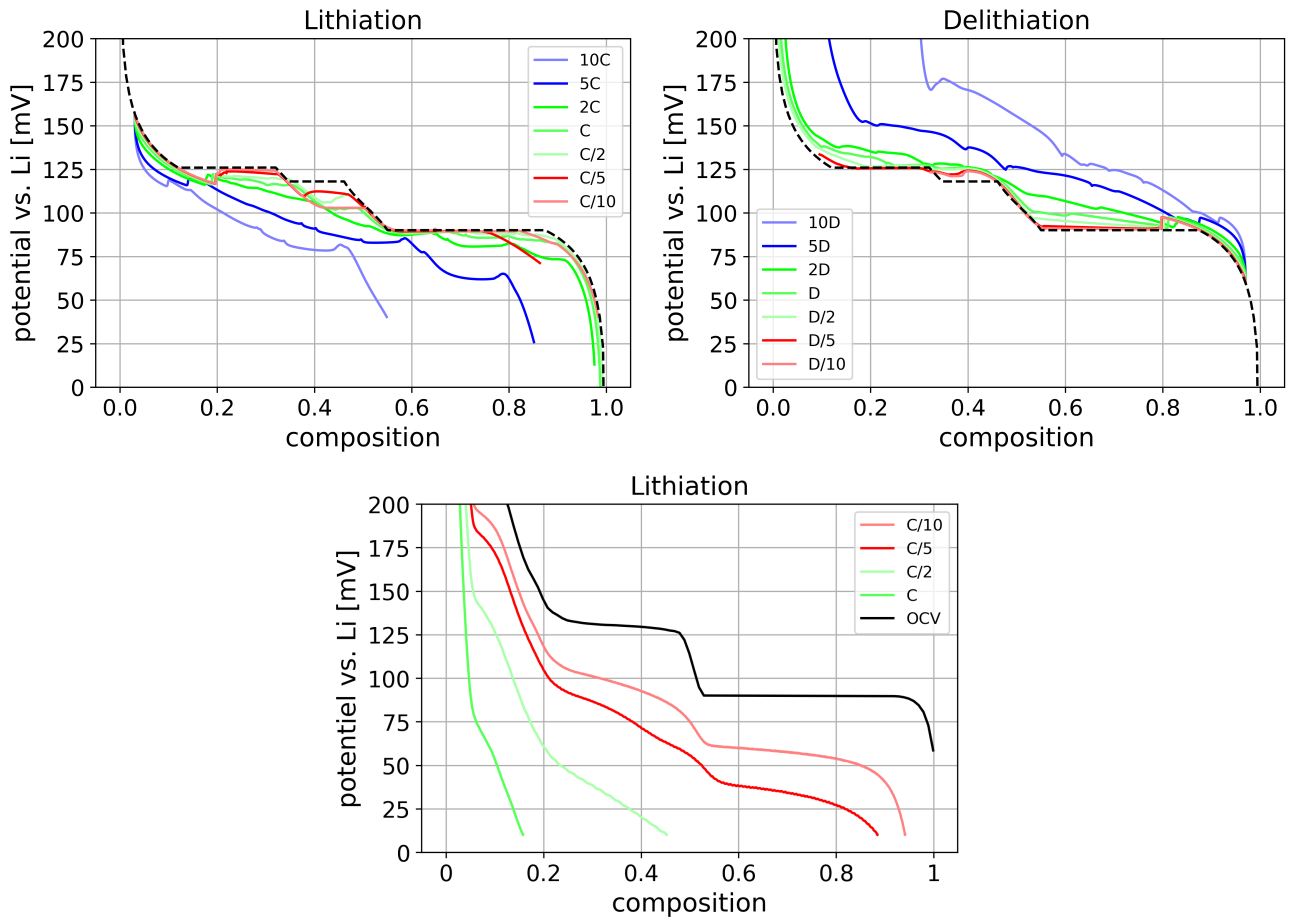


FIGURE 4.1 – Potentiel de surface pour différents régimes. Le potentiel d'équilibre est en tirets noirs. Le potentiel pour les simulations en insertion est à gauche et pour la désinsertion de lithium à droite. Le graphique en bas montre des mesures expérimentales effectuées en interne pour la lithiation d'une électrode de graphite en demi-pile à plusieurs régimes, en comparaison avec l'OCV.

mesurée, il y a un effet de diffusion du lithium au travers de l'électrode qui rentre en compte.

## 4.2 Répartition des stades

### 4.2.1 Dans la profondeur de la particule

La figure 4.2 contient les images résultants d'une simulation à un régime de  $C$ . La composition moyenne est en niveau de gris en haut de chaque figure et le module des coefficients de Fourier pour chaque mode est dans la partie basse de chaque figure. Si les images sont petites afin de prendre une place raisonnable, elles permettent de comprendre le processus de remplissage. Initialement (1A), la

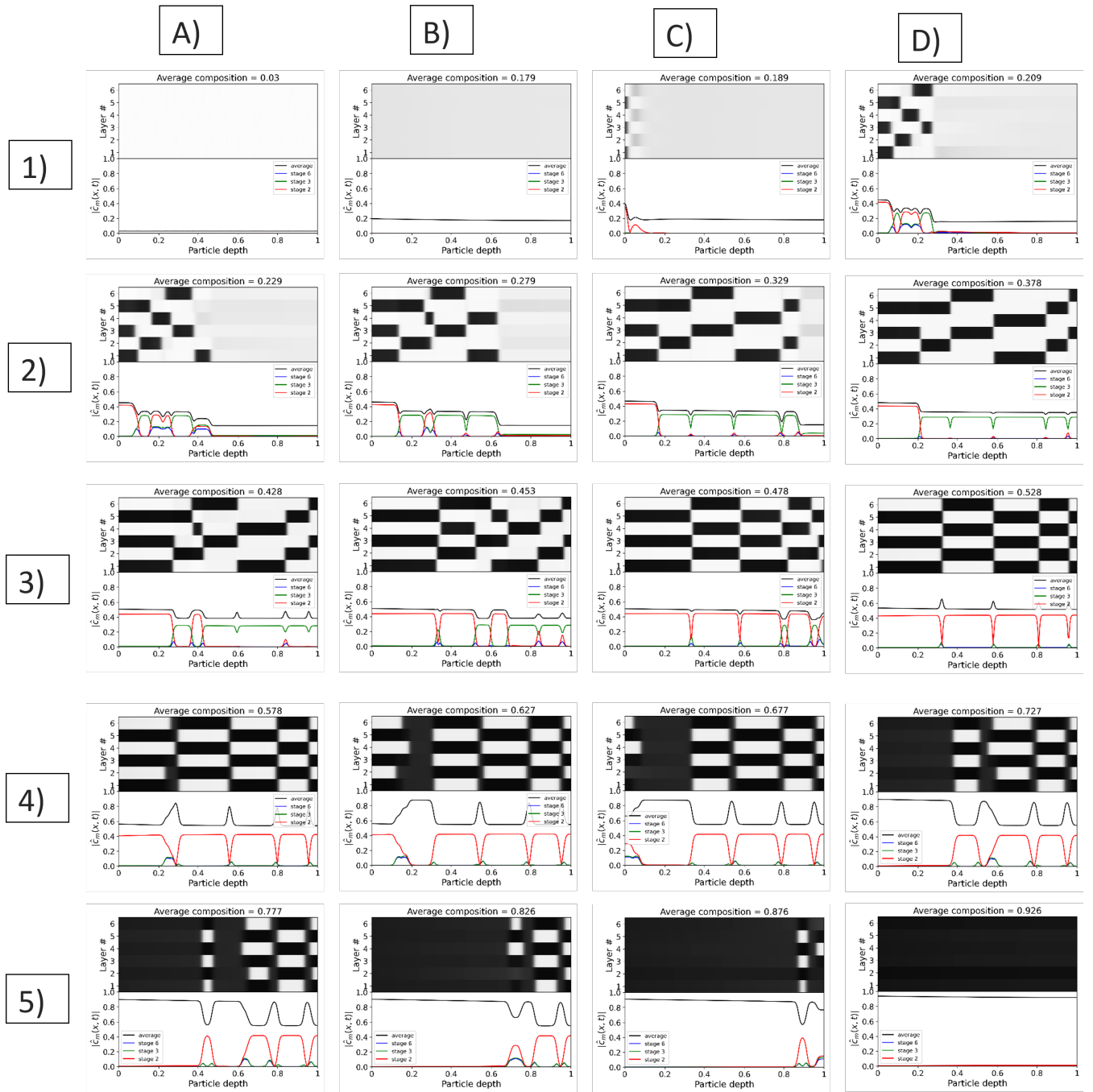


FIGURE 4.2 – Snapshots d’une simulation à un régime de  $1C$ . La partie haute représente la composition en niveaux de gris, la partie basse contient le module des coefficients de Fourier pour les différents modes. L’abscisse représente la coordonnée spatiale parallèle aux plans de graphène.

composition moyenne est de 0.03, le lithium est réparti de manière homogène dans le système. Cela reste le cas jusqu'à ce que la composition atteigne une valeur correspondant à la composition de décomposition spinodale (1C). Le stade 2 se trouve donc à l'entrée comme prédit par l'analyse de stabilité linéaire et le stade 1' dans le reste du système. Le lithium continue de s'insérer et le bord d'entrée du système est en stade 2 et le reste en stade 3 (2D). La transition du stade 3 vers le stade 2 se fait par l'apparition d'îlots au centre du système (3A, 3B et 3C). Une fois le stade 2 dominant (3D), la transition avec le stade 1 a lieu avec l'épaississement des interfaces entre des colonnes (4A à 5C) jusqu'à ce que le système soit rempli et le stade 1 dominant partout (5D).

Des diagrammes spatiotemporels sont une bonne solution pour analyser visuellement les simulations. Ces diagrammes représentés dans la figure 4.3 montrent le stade présent localement dans la particule en fonction de la composition moyenne (ordonnée) et de l'espace (abscisse). La condition d'insertion en entrée est à courant constant, le temps est donc en bijection avec la composition moyenne. Les couleurs indiquent le stade présent, localement gris pour le 1', violet pour le 3, rose pour le 2 et jaune pour le 1. Les points noirs représentent les frontières entre les colonnes et donnent ainsi une information sur la taille des îlots de lithium. Une simulation peut ne pas arriver au point où  $\bar{c} = 1$ . Soit car le temps de calcul est trop long (par exemple la simulation à  $C/5$ ) soit car trop de lithium est accumulé à l'entrée et la simulation ne peut plus avancer (par exemple la simulation à  $10C$ ). Il y a alors une bande blanche en haut de la figure.

La détermination des stades présents est faite grâce à la transformée de Fourier discrète. Si le mode du stade 2 est majoritaire ( $|\hat{c}_{\alpha=2}(x, t)| > |\hat{c}_{\alpha=3}(x, t)|$ ), il y a du rose et si c'est celui pour le stade 3 ( $|\hat{c}_{\alpha=2}(x, t)| < |\hat{c}_{\alpha=3}(x, t)|$ ), c'est du violet. Nous n'avons pour l'instant pas trouvé de moyen de distinguer les stades homogènes (1' et 1) efficacement grâce à la transformée de Fourier discrète car ceux-ci ne correspondent à aucun mode de Fourier. J'ai donc dû utiliser une astuce pour les obtenir : si les stades 2 et 3 ont une intensité similaire ( $||\hat{c}_{\alpha=2}(x, t)| - |\hat{c}_{\alpha=3}(x, t)|| < \varepsilon$ , avec  $\varepsilon$  la précision choisie arbitrairement), la composition moyenne indique si le stade présent est le 1 ( $\bar{c}(x) > 0.5$ ) ou si c'est le 1' ( $\bar{c}(x) < 0.5$ ). De la même manière, les frontières entre colonnes sont calculées en observant si la composition moyenne atteint un maximum ou un minimum dans la direction  $x$ , la

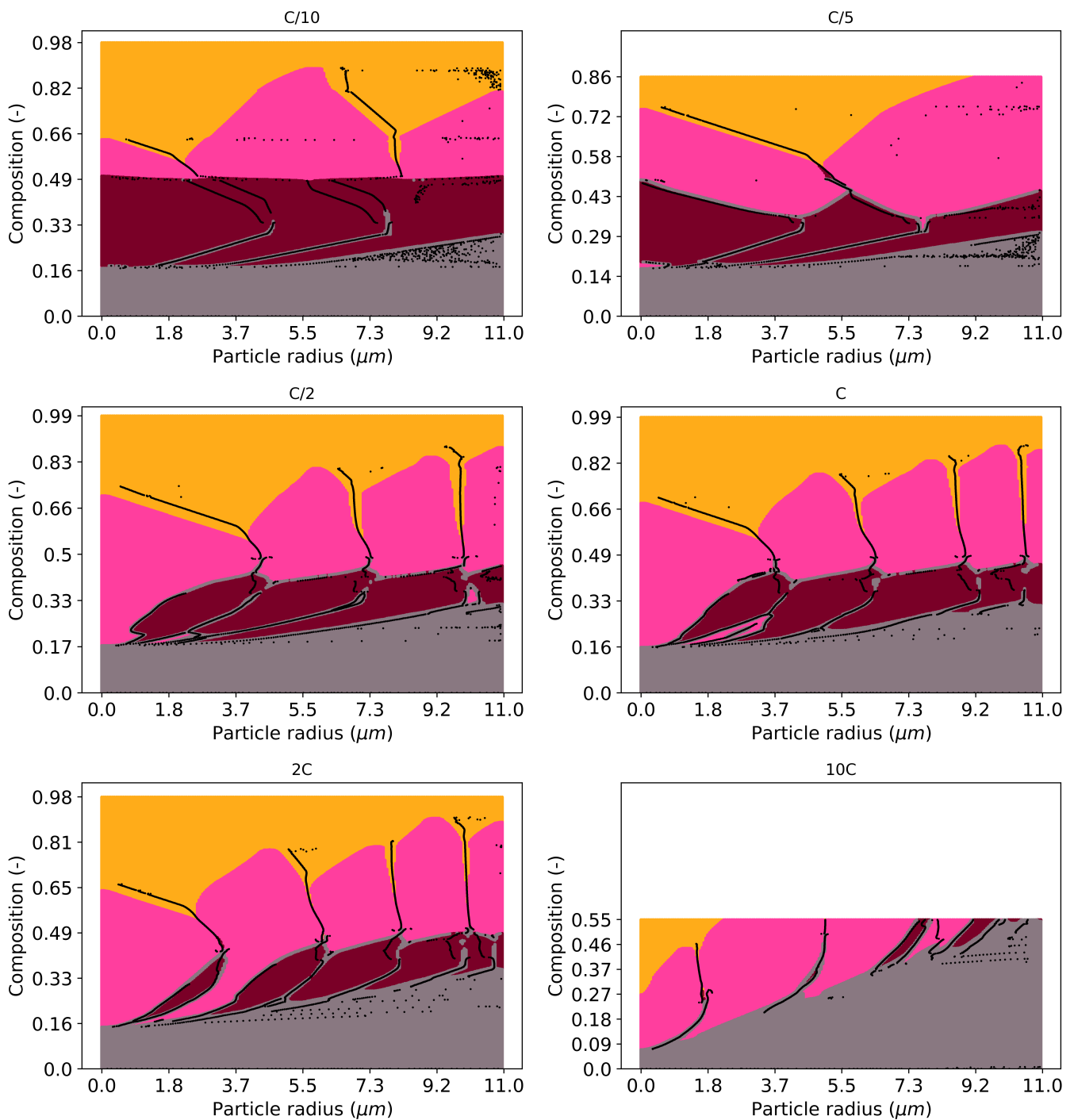


FIGURE 4.3 – Diagrammes spatiotemporels représentant les stades présents dans la particule pour différents régimes de lithiation. La composition moyenne dans la particule est en ordonnée alors que la profondeur dans la particule est en abscisse. En gris : le stade 1', en violet : le stade 3, en rose : le stade 2 et en jaune : le stade 1. Les points noirs représentent les frontières entre les colonnes.

profondeur de la particule. Si la composition moyenne dans toute la particule est supérieure à 0.5 et qu'il y a un maximum dans la moyenne suivant  $x$ , alors il y a une frontière. Inversement, si la composition moyenne globale est inférieure à 0.5 et la moyenne locale a un minimum, il y a une frontière entre un domaine concentré et un domaine dilué sur chaque couche, ce qui formera une frontière entre deux colonnes sur toutes les couches.

Ces diagrammes spatiotemporels nous montrent plusieurs choses. Il est notable qu'après l'insertion sous forme diluée, la première décomposition est généralement du stade 2. En effet, les atomes de lithium s'insérant par la gauche, le maximum de composition se trouve à l'entrée et c'est là que la première décomposition a lieu lorsque la composition moyenne locale atteint une valeur suffisamment élevée. Lorsque cette décomposition survient, hormis pour un régime très lent ( $C/10$ ), cette décomposition est systématiquement en stade 2, il y a donc pendant un court instant de coexistence stade 2/stade 1'. C'est d'ailleurs notable pour le régime  $C/5$  où la décomposition est en stade 2 puis l'espace à l'entrée passe en stade 3 ensuite (pointe rose située vers une composition moyenne globale d'environ 0.2). Ce résultat semble être en accord avec l'analyse de stabilité linéaire réalisée précédemment. C'est à dire que même s'il devait y avoir du stade 3, les cinétiques de formation des stades sont telles que le stade 2 apparaît quand même. Pour des régimes plus rapide (à partir de  $C/2$ ), le stade 2 reste ensuite à l'entrée même si le reste de la particule est en coexistence stade 3/stade 1'. Ce stade 2 en entrée prend d'ailleurs un espace de plus en plus grand alors que le régime augmente. Pour des régimes plus rapide, le taux de présence du stade 3 diminue et le stade semble même tendre à disparaître comme le montre la figure à  $10C$ . La disparition de phase à haut régime est un phénomène déjà rapporté dans la littérature pour des matériaux bi-phasés. C'est par exemple le cas pour les électrodes en lithium-fer-phosphate (LFP) [100] qui est un matériau qui présente une transition de phase entre un état complètement lithié et un état complètement délithié.

Avec l'augmentation du régime, la différence de composition moyenne locale entre l'entrée et le centre de la particule de graphite augmente. Cela peut expliquer pourquoi le stade 2 reste à l'entrée pour des régimes forts. Pour des régimes lents, la diffusion est suffisamment élevée pour que le lithium se décale en profondeur dans la particule. La composition reste alors modérée à l'entrée

et le stade 3 peut apparaître. Si le régime est élevé, la diffusion ne suffit plus à homogénéiser la concentration : les atomes de lithium diffusent moins vite qu'ils ne s'insèrent et la composition moyenne à l'entrée augmente fortement. Si le régime est trop élevé, la particule ne peut se remplir que partiellement car la composition à l'entrée a atteint 1 alors que le centre en est loin. Si la composition s'approche de 1, le terme  $c_i(1 - c_i)$  s'approche de 0 ce qui empêche plus de lithium de s'insérer dans la particule.

Un autre phénomène remarquable avec l'augmentation du régime est la composition moyenne à laquelle la première décomposition s'effectue. Plus le régime est élevé, plus la décomposition à l'entrée se fait tôt, avant une composition de 0.09 pour un régime de  $10C$ . Pour des régimes très faibles, cette composition va se rapprocher de la composition de décomposition théorique d'environ 0.2 calculée dans la figure 3.5 à droite. Cela est dû au fait qu'à des régimes forts, les atomes de lithium n'ont pas le temps de diffuser vers le centre de la particule donc la composition moyenne à l'entrée est plus forte que la composition moyenne globale. Nous verrons plus tard l'influence qu'a cette décomposition à l'entrée sur la cinétique d'insertion apparente.

## 4.2.2 En fonction du temps

Après avoir observé la répartition des stades selon la profondeur de la particule, nous pouvons maintenant étudier la dynamique d'évolution des stades en fonction du temps. La figure 4.4 montre le poids relatif des différents stades en fonction de la composition moyenne qui est en bijection avec le temps. Les graphes a), c) et e) sont les poids obtenus lors des simulations. Pour déterminer ces taux de présence, il suffit de calculer le module des coefficients de Fourier  $|\hat{c}_i(x, t)|$  et de les moyennner sur toute la profondeur de la particule. Comme il n'y a pas de coefficient de Fourier pour les stade 1 et 1', pour les calculer, je soustrais la somme des coefficients des autres modes à celui du mode 0 qui représente la composition moyenne. Ce calcul n'est pas exact mais il permet au moins de donner une idée de la présence des stades homogènes. Les graphes b) d) et f) donnent les poids pour des résultats expérimentaux obtenus par diffraction de rayons X par Thibaut Jousseume [7], un autre doctorant avec qui j'ai beaucoup échangé durant cette thèse. Il a fait le choix de regrouper les stades



dilués  $1'$ ,  $3L$  et  $2L$  (donc autres que les stades 2 et 1) étant donnée la difficulté à distinguer ces stades de façon non ambiguë à faible stœchiométrie. J'ai fait le même choix que lui avec les stades  $1'$ , 6 et 3 pour la comparaison.

La figure a) montre que lorsque le régime augmente, les stades les plus dilués ( $1'$ , 6 et 3) perdent en taux de présence. En revanche, le graphe c) montre que le stade 2 gagne en taux de présence avec l'augmentation du régime. Sur ces figures, on observe également la décomposition à un taux de lithiation d'environ 0.2 qui fait apparaître le stade 2 comme prédit par l'analyse de stabilité linéaire. Ensuite, pour les régimes faibles, le stade 2 disparaît au profit du stade 3 mais pour les régimes plus forts, le stade 2 persiste, notamment à l'entrée et sur une fraction grandissante de la particule. Ces figures montrent clairement qu'avec l'augmentation du régime, le stade 2 remplace de plus en plus le stade 3. Les graphes b) et d) des expériences montrent pourtant le contraire, en effet, c'est le stade 2 qui semble perdre en taux de présence quand le régime augmente au profit des stades dilués,  $1'$ ,  $2L$  et  $3L$ . Cependant, ces résultats expérimentaux sont toujours en cours d'analyse, car il semblerait que le stade  $3L$  disparaisse (plus de pic caractéristique d'un stade 3) sans néanmoins que la structure qui le remplace soit clairement définie avant l'apparition du stade 2. En revanche, pour la transition entre le stade 2 et le stade 1, la modélisation et l'expérience [101] se rejoignent. Cette transition semble invariante en fonction du régime.

Ces résultats montrent que le modèle est plutôt sur la bonne voie. Il y a bien le résultat que la transition stade 1 - stade 2 n'est pas affectée par le régime contrairement à la transition stade 3 - stade 2. La différence de résultat à ce niveau-là pointe sur un manque du modèle. Le graphe c) montre clairement que le stade 2 apparaît au moment de la première décomposition spinodale à une composition d'environ 0.2. L'analyse de stabilité linéaire explique cette transition qui a lieu à l'entrée de la particule. Cependant, le stade 2 doit ensuite se transformer en stade 3 comme décrit par l'analyse à l'équilibre mais selon le régime, le stade 2 peut rester présent. Plus le régime est élevé, plus le stade 2 reste après cette décomposition spinodale ce qui a pour conséquence de faire disparaître le stade 3 à forts régimes.

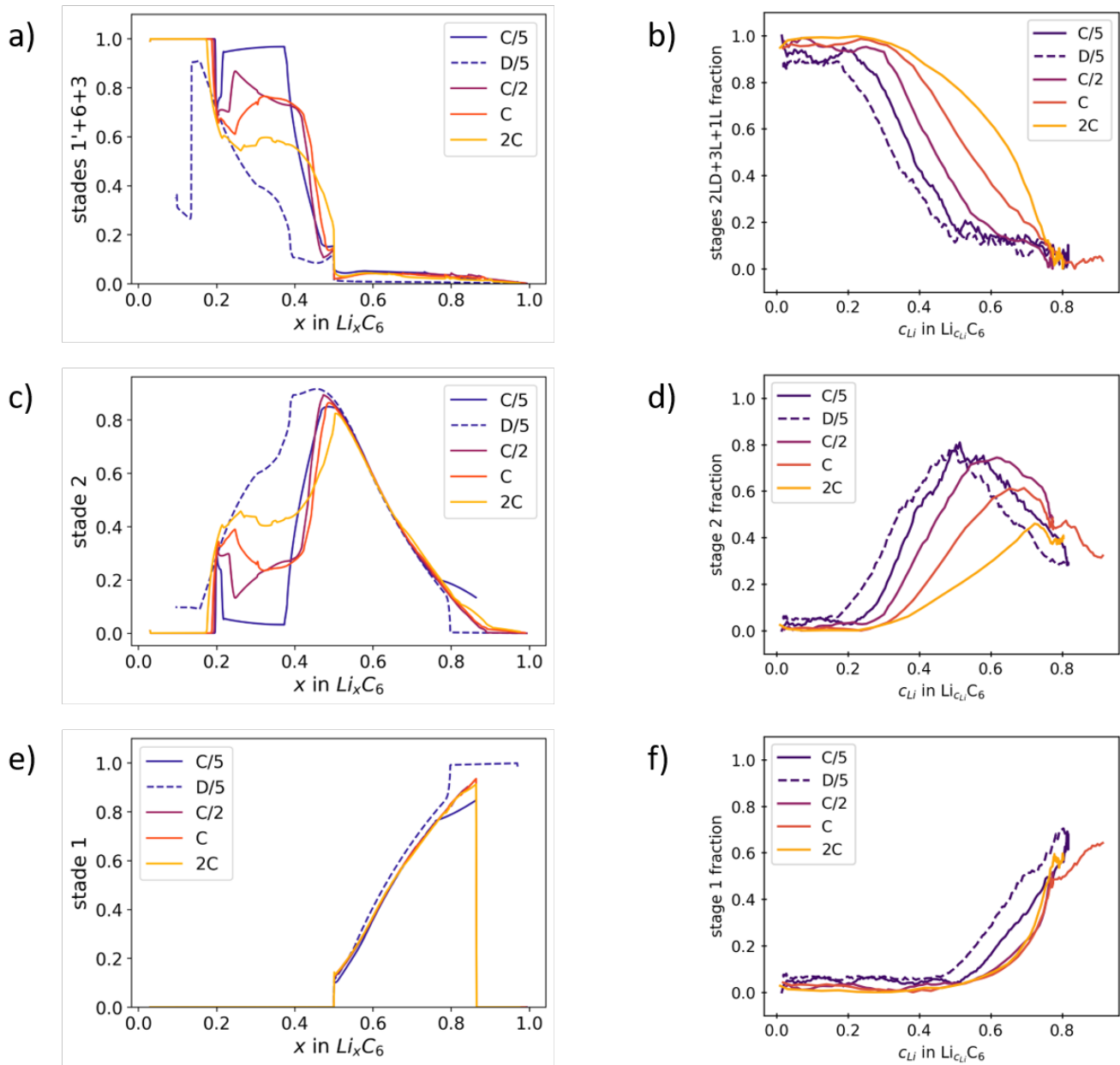


FIGURE 4.4 – Taux de présence relatifs des différents stades en fonction de la composition moyenne. Les images a), c) et e) sont les résultats des simulations dans une particule. Les images b), d) et f) sont les résultats d'expériences de diffraction des rayons X effectuées par Thibaut Jousseume [7]. Les différentes courbes représentent différents régimes de charge/décharge.

## 4.3 Influence des nombres sans dimensions

Après avoir réalisé l'adimensionnement, les seuls paramètres qui restent dans le modèle sont les nombres sans dimensions qui regroupent tous les autres paramètres, voir le récapitulatif des équations à la fin de la section 2.1. Nous allons ici tenter de déterminer l'influence des deux nombres sans dimension de notre problème, le nombre de Cahn  $Ca$  et le nombre de Damköhler  $Da$ . Les diagrammes spatiotemporels sont le principal outil que nous allons utiliser.

### 4.3.1 Nombre de Cahn

Le nombre de Cahn s'obtient en cherchant un rapport entre des longueurs caractéristiques du système. Il est mentionné pour la première fois dans l'équation 2.30, je le rappelle ici :

$$Ca = \frac{\kappa}{N_v k_B T_{\text{ref}} L^2} \quad (4.1)$$

Il traduit le rapport entre la taille des interfaces  $L_i = \sqrt{\frac{\kappa}{N_v k_B T_{\text{ref}}}}$  et le rayon de la particule  $L$ . Nous pourrions vouloir étudier l'influence de la taille de la particule  $L$  sur le système. Le problème est que  $L$  apparaît à la fois dans  $Ca$  et dans  $Da$ . Si nous voulons modifier  $Ca$  sans changer  $Da$ , le paramètre à varier est  $\kappa$ . Il y a un problème au fait de modifier le nombre de Cahn. Les interfaces sont caractérisées par deux propriétés : leur épaisseur  $L_i = \sqrt{\frac{\kappa}{N_v k_B T_{\text{ref}}}}$  et leur énergie  $\sigma_i = \sqrt{\kappa N_v k_B T_{\text{ref}}}$ . Lorsque  $\kappa$  est modifié, ces deux propriétés se retrouvent impactées. Il est donc difficile de les étudier indépendamment. Modifier  $\kappa$  a un impact sur la taille des interfaces mais aussi potentiellement des îlots. En effet, l'analyse de stabilité linéaire a permis de montrer que le nombre d'onde pour lequel le taux de croissance est maximum dépend de  $\kappa$  et cela impacte la taille des domaines à temps courts. De plus, pour des raisons de discrétisation numérique, nous avons des contraintes sur la plage de valeurs que  $\kappa$  peut prendre. En effet, pour assurer la convergence, il faut un minimum de 3 points de maillage dans les interfaces. Étant données ces contraintes, il nous est impossible de choisir  $\kappa$  avec une valeur suffisamment petite pour qu'elle soit physique. Nous ne savons pas quelle doit être la vraie valeur mais pour des interfaces qui font au plus quelques dizaines d'angströms et des domaines

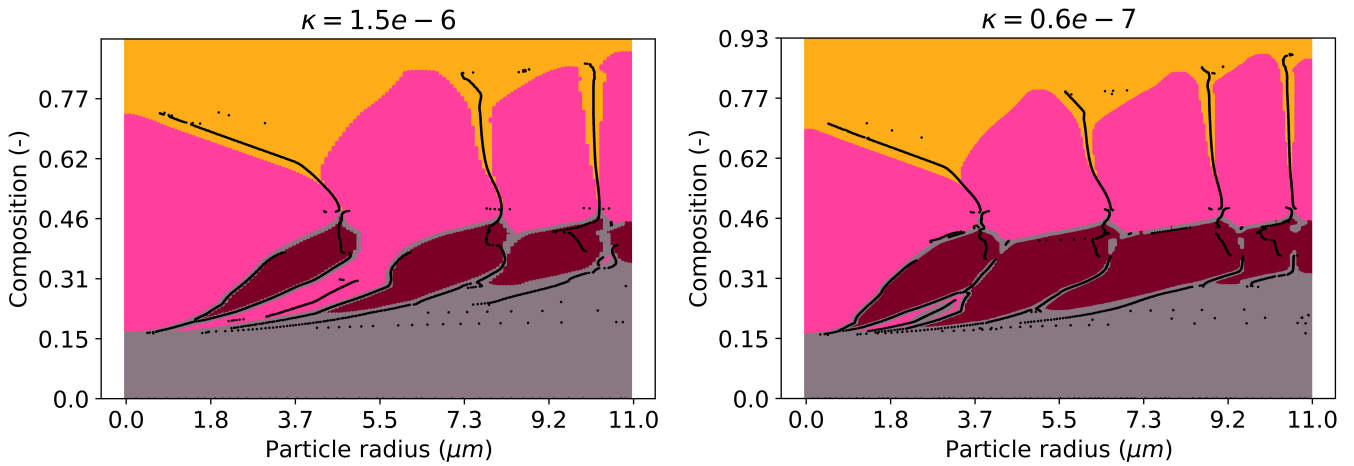


FIGURE 4.5 – Simulations pour des valeurs de  $\kappa$  différentes.

qui en feraient une centaine, il faudrait un  $\kappa$  de l'ordre de  $10^{-11}$ . Une étude plus approfondie de ce paramètre, de sa valeur physique et de son influence dans ce modèles devrait être faite.

La figure 4.5 montre les diagrammes spatiotemporels pour deux valeurs de  $\kappa$  différentes. Ces valeurs sont de l'ordre de  $10^{-6}$  donc loin des  $10^{-11}$  que nous penserions appropriées à des interfaces d'une taille plus proche de la réalité. Comme nous le pensions, la réduction de  $\kappa$  diminue la taille des interfaces, les lignes grises en stade 1', quand la composition est inférieure à 0.5 et les lignes jaunes en stade 1, quand la composition est supérieure à 0.5. Les domaines sont également plus petits avec la diminution de  $\kappa$ , il y en a un en plus dans la figure spatiotemporelle de droite.

Un dernier résultat moins attendu est que le stade 3 est plus présent pour un  $\kappa$  plus faible. Le stade 1' reste un peu moins longtemps et la pente formée (en gris) est plus faible. La diminution de  $\kappa$  semble donc améliorer la diffusivité apparente.

### 4.3.2 Nombre de Damköhler

Le nombre de Damköhler s'obtient en cherchant un rapport entre les temps caractéristiques du système [102]. Il est mentionné pour la première fois dans l'équation 2.31, je le rappelle ici :

$$D_A = \frac{I_{\text{imp}}L}{F c_{\text{max}}D} \quad (4.2)$$

Il traduit le rapport entre le temps de remplissage  $t_r = \frac{N_v L e}{I_{\text{imp}}}$  et le temps de diffusion  $\tau = \frac{L^2}{D}$ . L'étude de l'influence du régime sur les performances de la batterie est systématique. Les batteries ne se comportent pas de la même manière à haut régime qu'à bas régime. Dans notre modèle, nous avons pu le voir également, notamment dans la figure 4.3. En augmentant le régime, la présence des stades change et le taux de remplissage final également. Un autre paramètre qui est souvent étudié est la diffusion. Elle est dans notre cas constante car elle sert à adimensionner le temps ( $\left[\frac{L^2}{D}\right] = \text{s}$ ) mais la mobilité fait apparaître une dépendance à la composition, voir eq. (2.3). La constante de diffusion intervient aussi dans le nombre de Damköhler  $Da$ . Il y a cependant une incertitude importante sur sa mesure.

La figure 4.6 montre des diagrammes spatiotemporels comme ceux de la figure 4.3 mais c'est la constante de diffusion qui varie. La figure à  $D = 1.25 \times 10^{-12}$  vient de la simulation de référence à un régime de  $C$ , remplissage en une heure. Les deux autres simulations ont une constante de diffusion dix fois plus faible pour l'une et dix fois plus forte pour l'autre.

En observant ces simulations, on peut se rendre compte que l'image pour  $D = 1.25 \times 10^{-11}$  de la figure 4.6 correspond exactement à l'image avec un régime de  $C/10$  de la figure 4.3. De la même manière, l'image pour  $D = 1.25 \times 10^{-13}$  correspond à un régime de  $10C$ . Ces résultats ne sont bien sûr pas surprenants. En effet, comme le montre l'équation 2.31, multiplier  $I_{\text{imp}}$  par 10 ou diviser  $D$  par 10 revient dans tous les cas à multiplier  $Da$  par 10.

Cela nous indique donc qu'il n'est pas très utile de faire une étude poussée à la fois sur la diffusion et sur le courant imposé car le rapport entre les deux est la seule chose qui compte à taille de particule fixée.

## 4.4 Cinétique d'insertion

Nous allons dans cette partie étudier l'influence des stades sur la cinétique d'insertion. La cinétique d'insertion est souvent modélisée par une loi de Butler-Volmer [93, 103]. La relation de

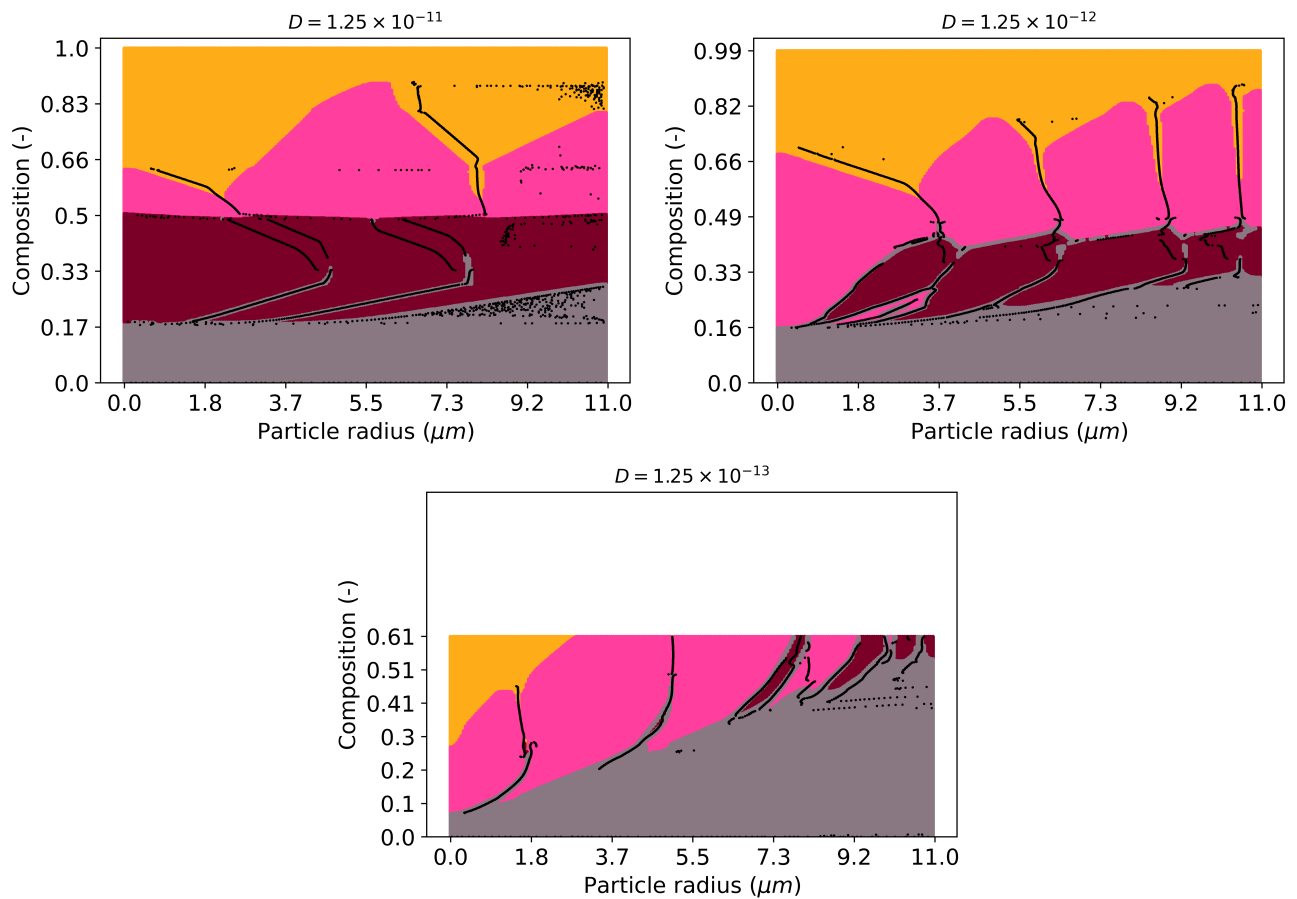


FIGURE 4.6 – Diagrammes spatiotemporels représentant les stades présents dans la particule au cours de lithiation à un régime de  $1C$ , pour différentes valeurs de la constante de diffusion. La composition moyenne (i.e. le temps) est en ordonnée alors que la profondeur dans la particule est en abscisse. En gris : le stade 1', en violet : le stade 3, en rose : le stade 2 et en jaune le stade 1. Les points noirs représentent les frontières entre les colonnes.

Butler-Volmer s'écrit

$$j = i_0 \left( \exp \left( \frac{\alpha_a z G \eta}{RT} \right) - \exp \left( -\frac{\alpha_c z G \eta}{RT} \right) \right), \quad (4.3)$$

avec  $\mathbf{j}$  la densité de courant de l'électrode,  $i_0$  la densité de courant d'échange,  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  les coefficients de transfert de charge de l'anode et de la cathode respectivement. Ces coefficients mesurent l'efficacité avec laquelle les électrons sont transférés à la surface du système. La constante  $z$  est le nombre d'électrons échangés dans la réaction (ici 1),  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits et  $\eta$  la surtension ou différence de potentiel entre l'électrode et l'équilibre. Pour des faibles surtensions, cette formule peut être linéarisée en

$$j = i_0 \frac{zF\eta}{RT}. \quad (4.4)$$

Je vais dans un premier temps rappeler la condition au bord. Cela permettra de comprendre comment seront extraites la cinétique d'insertion théorique et la cinétique d'insertion apparente que nous pourrons alors comparer.

#### 4.4.1 Condition au bord

Le flux entrant à gauche dans chaque couche  $i$  s'écrit, en adimensionné, voir les équations (2.19) et (2.21)

$$J_i = \frac{T_{\text{ref}}}{T} \frac{i_0}{I_{\text{imp}}} D_A c_i (1 - c_i) (\mu_{el} - \mu_i). \quad (4.5)$$

Avec  $D_A$  le nombre de Damköhler et  $\mu_{el}$  le potentiel de l'électrolyte à l'extérieur de la particule commun à toutes les couches, voir eq. (2.24)

$$\mu_{el} = \frac{N_z \frac{T_{\text{ref}}}{T} \frac{I_{\text{imp}}}{i_0} + \sum_{i=1}^{N_z} c_i (1 - c_i) \mu_i}{\sum_{i=1}^{N_z} c_i (1 - c_i)}. \quad (4.6)$$

Le courant imposé,  $I_{\text{imp}}$ , va se répartir dans toutes les couches du système en fonction de leur potentiel chimique d'entrée.

De la même façon que le flux dans chaque couche dépend de la différence de potentiel chimique

entre l'électrolyte et la surface de la particule, nous pouvons définir la cinétique d'insertion apparente qui relie le courant total imposé à la différence de potentiel entre l'électrolyte et le potentiel chimique apparent à la surface de la particule. Ce potentiel chimique apparent est défini comme étant la moyenne des potentiels chimiques de chaque couche.

$$I_{\text{imp}} = \frac{1}{N_z} \sum_{i=1}^{N_z} i_i = i_{\text{app}} \left( \mu_{\text{el}} - \frac{1}{N_z} \sum_{i=1}^{N_z} \mu_i \right)$$

## 4.4.2 Cinétique apparente

### Théorique

En utilisant les compositions d'équilibre calculées dans la section 2.2, il est possible de calculer la cinétique d'insertion apparente théorique de notre modèle. Pour cela, il suffit de regarder la dépendance à la composition  $c(1 - c)$  et de l'adapter aux différents stades. On a

$$\frac{1}{N_z} i_0 \sum_{i=1}^{N_z} c_i (1 - c_i) (\mu_{\text{el}} - \mu_i) = i_{\text{app}} \left( \mu_{\text{el}} - \frac{1}{N_z} \sum_{i=1}^{N_z} \mu_i \right), \quad (4.7)$$

et comme à l'équilibre  $\mu_i = \mu_{\text{eq}}$ ,

$$i_{\text{app}} = i_0 \frac{1}{N_z} \sum_{i=1}^{N_z} c_i (1 - c_i). \quad (4.8)$$

Lorsqu'un seul stade est présent, la composition des domaines concentrés et dilués peut augmenter ou diminuer librement dans un certain intervalle. En revanche, lorsque deux stades coexistent, la composition des domaines est fixée. C'est la proportion des deux stades coexistants qui change en même temps que la composition moyenne globale. Nous pouvons cependant émettre l'hypothèse que pour une insertion, lors de la coexistence de deux stades, le stade présent à l'entrée est le stade le plus lithié donc le plus à droite dans le diagramme de phase. Cela serait le contraire pour la désinsertion. Afin de calculer la cinétique d'insertion théorique de notre modèle, j'ai donc utilisé la série d'équations suivantes.



Pour le stade homogène 1' tout seul (entre  $\bar{c} = 0$  et  $\bar{c} = c^{(1')}$ ) :

$$\frac{i_{\text{app}}^{(1')}}{i_0} = x(1-x) \quad \text{avec} \quad x \in [0, c^{(1')}] ,$$

où  $c^{(1')}$  est la composition du stade 1' lorsqu'il est à l'équilibre avec le stade 3.

Pour la coexistence entre les stades 1' et 3 (entre  $\bar{c} = c^{(1')}$  et  $\bar{c} = \frac{c_+^{(3)} + 2c_-^{(3)}}{3}$ ) :

$$i_{\text{app}}^{(1')-(3)} = \frac{1}{3} [c_+^{(3)}(1 - c_+^{(3)}) + 2c_-^{(3)}(1 - c_-^{(3)})] .$$

Suite à l'hypothèse exprimée précédemment, j'ai fait le calcul avec les compositions du stade 3 en considérant deux couches vides et une pleine à l'entrée. Les compositions  $c_+^{(3)}$  et  $c_-^{(3)}$  sont les compositions des stades condensés et dilués respectivement lorsque le stade 3 est à l'équilibre avec le stade 1

Pour le stade 3 tout seul (entre  $\bar{c} = \frac{c_+^{(3)} + 2c_-^{(3)}}{3}$  et  $\bar{c} = \frac{c_+^{(3)-(2)} + 2c_-^{(3)-(2)}}{2}$ ) :

$$i_{\text{app}}^{(3)} = \frac{1}{3} [x_1(1-x_1) + 2x_2(1-x_2)] \quad \text{avec} \quad \begin{cases} x_1 \in [c_+^{(3)}, c_+^{(3)-(2)}] \\ x_2 \in [c_-^{(3)}, c_-^{(3)-(2)}] \end{cases} ,$$

où  $c_+^{(3)-(2)}$  et  $2c_-^{(3)-(2)}$  sont les compositions condensées et diluées du stade 3 lorsqu'il est à l'équilibre avec le stade 2.

Pour la coexistence entre les stades 2 et 3, on considère une couche vide et une couche pleine en entrée :

$$i_{\text{app}}^{(3)-(2)} = \frac{1}{2} \left\{ c_+^{(2)} [1 - c_+^{(2)} + c_-^{(2)} (1 - c_-^{(2)})] \right\} ,$$

où  $c_+^{(2)}$  et  $c_-^{(2)}$  sont les compositions du stade 2 lorsqu'il est en équilibre avec le stade 3.

Pour le stade 2 monophasique  $\left( \text{entre } \bar{c} = \frac{c_+^{(2)} + c_-^{(2)}}{2} \text{ et } \bar{c} = \frac{c_+^{(2)-(1)} + c_-^{(2)-(1)}}{2} \right) :$

$$i_{\text{app}}^{(2)} = \frac{1}{2} [x_1(1 - x_1) + x_2(1 - x_2)] \quad \text{avec} \quad \begin{cases} x_1 \in [c_+^{(2)}, c_+^{(2)-(1)}] \\ x_2 \in [c_-^{(2)}, c_-^{(2)-(1)}] \end{cases},$$

où  $c_+^{(2)-(1)}$  et  $c_-^{(2)-(1)}$  sont les compositions du stade 2 à l'équilibre avec le stade 1.

Pour la coexistence entre les stades 2 et 1 :

$$i_{\text{app}}^{(2)-(1)} = c^{(1)}(1 - c^{(1)}).$$

Avec  $c^{(1)}$  la composition du stade 1 à l'équilibre avec le stade 2.

Et enfin, pour le stade 1 monophasique :

$$i_{\text{app}}^{(1)} = x(1 - x) \quad \text{avec } x \in [c^{(1)}, 1].$$

La cinétique d'insertion apparente théorique pour une insertion de lithium dans une particule de graphite peut être vue dans la figure 4.7 à gauche avec une ligne en tirets noirs. Un calcul similaire peut être réalisé pour une désinsertion, la différence est que lorsqu'il y a coexistence entre deux stades, l'hypothèse est que celui à l'entrée est le plus à gauche dans le diagramme de phases. La partie droite de la figure 4.7 représente la cinétique d'insertion apparente théorique pour une désinsertion de lithium en tirets noirs. Ces courbes peuvent être comparées à la parabole que serait la cinétique d'insertion sans transition de phase. La cinétique apparente théorique avec les transitions de phases est bien plus plate et surtout sa valeur maximale est beaucoup plus faible.

## Numérique

Nous allons maintenant voir comment extraire la cinétique d'insertion apparente des simulations afin de les comparer à la cinétique théorique. Le courant imposé  $I_{\text{imp}}$  est égal à un facteur : la

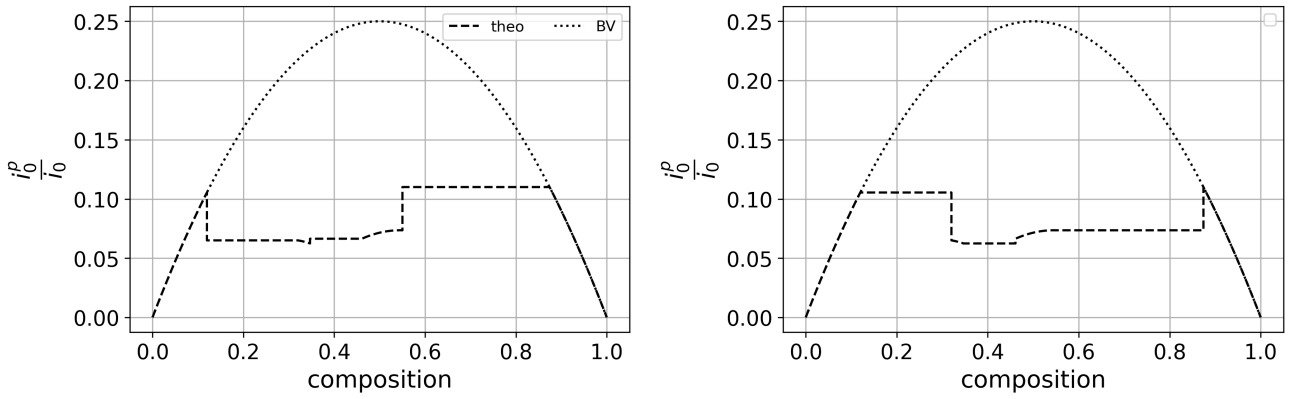


FIGURE 4.7 – En pointillés, parabole de la cinétique d’insertion apparente pour un Butler-Volmer classique sans transition de phase. En tirets, cinétique d’insertion apparente théorique avec les transitions de phases. Insertion à gauche, désinsertion à droite

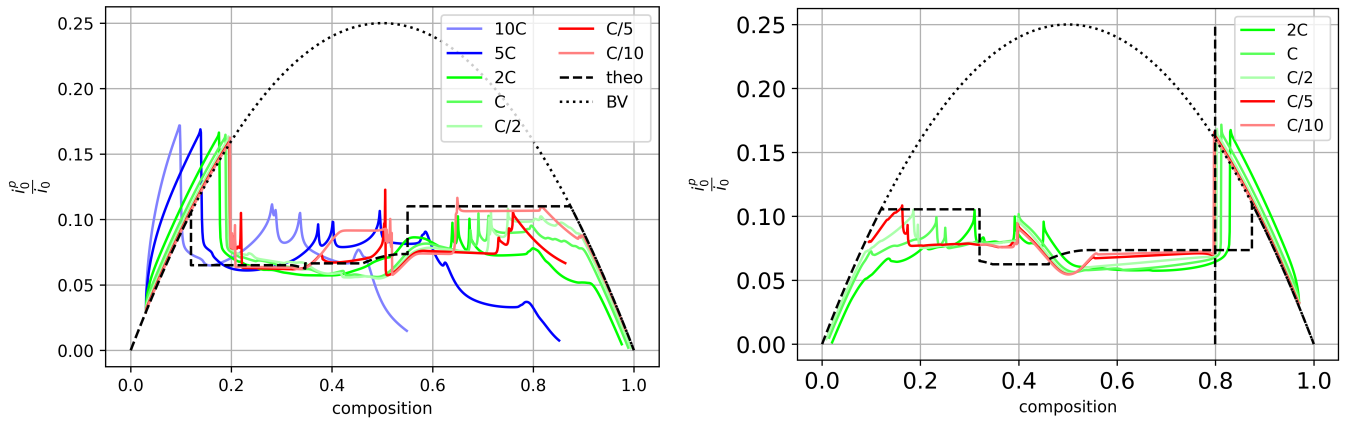


FIGURE 4.8 – Cinétique d’insertion apparente pour différents régimes de charge et de décharge. Les différents régimes sont représentés en couleurs de bleu à rouge. La parabole d’un Butler-Volmer classique est représentée en pointillés et la cinétique d’insertion apparente théorique est en tirets.

cinétique apparente dépendante de la composition, multiplié par la surtension.

$$I_{\text{imp}} = i_{\text{app}} \left( \mu_{\text{el}} - \frac{1}{N_z} \sum_{i=1}^{N_z} \mu_i \right).$$

Et en résolvant pour  $i_{\text{app}}$  il vient

$$i_{\text{app}} = \frac{I_{\text{imp}}}{\mu_{\text{el}} - \sum_{i=0}^{N_z} \mu_i}. \quad (4.9)$$

Les résultats du calcul de cette cinétique d’insertion apparente numérique sont également montrés dans la figure 4.8 à gauche pour l’insertion et à droite pour la désinsertion. Les résultats pour différents régimes sont représentés avec des couleurs différentes.

Ces figures montrent que pour tous les régimes, la première chute de cinétique d'insertion se fait à la première décomposition spinodale quand le stade 1' est devenu instable (ou le stade 1 pour la désinsertion). Cette décomposition s'effectue de plus en plus tard alors que le régime diminue et pour les régimes les plus lents (en rouge), elle se fait au moment de la décomposition spinodale théorique (quand  $\Gamma_2(\bar{c}) = 0$ , voir figure 3.5 à droite). Les pointillés sur chaque graphe montrent ce que serait la cinétique d'insertion s'il n'y avait pas de transition de phase, si la composition augmentait dans toute la particule de manière homogène. Pour les stades homogènes (1' et 1) aux extrémités, pour des compositions inférieures à 0.2 et supérieures à 0.8, les deux courbes se confondent. Nous pouvons remarquer que pour tous les régimes, la densité de courant d'échange prend des valeurs plus plate que cette parabole, tout comme la cinétique théorique.

Pour tous les régimes, les courbes présentent des pics ou autres changements brusques. En comparant avec les diagrammes spatiotemporels, nous pouvons conclure que certains de ces pics sont dus à des changements de stade à l'entrée. Par exemple comme dit juste avant, la première chute correspond à la décomposition depuis le stade homogène. Pour le régime  $C/5$ , la cinétique fait une marche à la composition moyenne 0.2. Cela vient du fait que la première décomposition à ce régime-là se fait d'abord vers un stade 2 (en cohérence avec l'ASL) puis le stade 3 s'installe directement après. Il y a cependant plus de pics que de changements de stades. Certains de ces pics correspondent à des changements d'organisation de la composition à l'entrée imperceptibles par la transformée de Fourier discrète.

Pour les régimes intermédiaires et lents, la cinétique numérique se rapproche de la cinétique théorique dans un premier temps pour la première moitié de la plage de composition, aussi bien en insertion (en partant de la gauche) qu'en désinsertion (en partant de la droite). Les diagrammes spatiotemporels montrent pourtant que pour des régimes supérieurs à  $C/5$ , il n'y a pas de stade 3 à l'entrée. Cela peut indiquer que les compositions des domaines condensés et dilués des stades 2 et 3 ne sont pas si différentes. Pour ce qui est de la seconde moitié, les courbes numériques sont généralement un peu plus éloignées des courbes théoriques. Les diagrammes spatiotemporels montrent que le stade homogène en insertion apparaît généralement plus au milieu de la particule,

à l'interface entre les domaines, plutôt qu'à l'entrée. Cela permet de ne pas ajouter de domaine et donc de ne pas augmenter l'énergie via le terme de gradient en ajoutant une interface.

## 4.5 Hétérogénéités

Le dernier point abordé pour ce modèle est celui des hétérogénéités de composition au sein de la particule. Les stades et la répartition du lithium en domaines de forte et faible composition font apparaître une hétérogénéité locale évidente. Nous allons cependant étudier les hétérogénéités qui peuvent apparaître plus globalement. La quantification des hétérogénéités à l'échelle d'une électrode peut se faire avec un marqueur appelé le NAAD (Normalized Absolute Averaged Deviation) calculée avec la formule

$$\text{NAAD}(\langle x_{\text{Li}} \rangle_z) = \frac{1}{L_e} \int_{z=0}^{z=L_e} \frac{|x_{\text{Li}}(z) - \langle x_{\text{Li}} \rangle_z|}{\langle x_{\text{Li}} \rangle_z} dz. \quad (4.10)$$

Avec  $x_{\text{Li}}(z)$  la composition en lithium de l'électrode en fonction de sa profondeur  $z \in [0, L_e]$  et  $\langle x_{\text{Li}} \rangle_z$  est la moyenne dans cette direction, c'est cette grandeur qui a été étudiée dans des travaux précédents [104, 105, 9]. La grandeur  $L_e$  est l'épaisseur de l'électrode, à distinguer de  $L$  la taille de notre système. De même,  $z$  est la coordonnée suivant cette profondeur. Ces notations ne seront plus utilisées ensuite, cette formule est simplement une référence. Dans ce travail, nous n'étudions pas une électrode complète mais simplement une particule de matière active seule. Néanmoins, l'étude de ces hétérogénéités de lithiation intra-particule reste très intéressante. La figure 4.9 rappelle la différence entre les hétérogénéités de composition dans la particule (b) par rapport à celles dans l'électrode (a). La réalité se situe dans une combinaison des deux. La figure 4.10 est une figure tirée de [8] qui montre les hétérogénéités de composition au sein de l'électrode. La partie droite contient les hétérogénéités au sein des particules de graphite pour différentes particules. Les particules ont un écart de composition selon leur position dans l'électrode mais les particules elles-mêmes présentent des hétérogénéités de composition selon la profondeur.

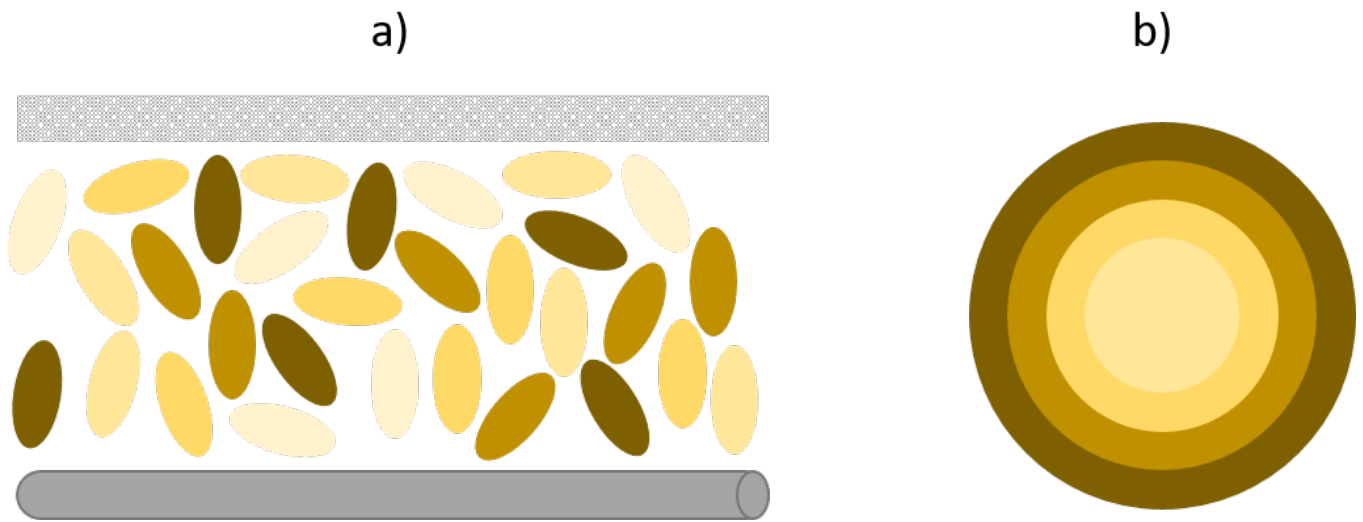


FIGURE 4.9 – Schéma des hétérogénéités dans l'électrode (a) et au sein de la particule (b). La partie (a) schématise très grossièrement une électrode avec le séparateur en haut et le collecteur de courant en bas.

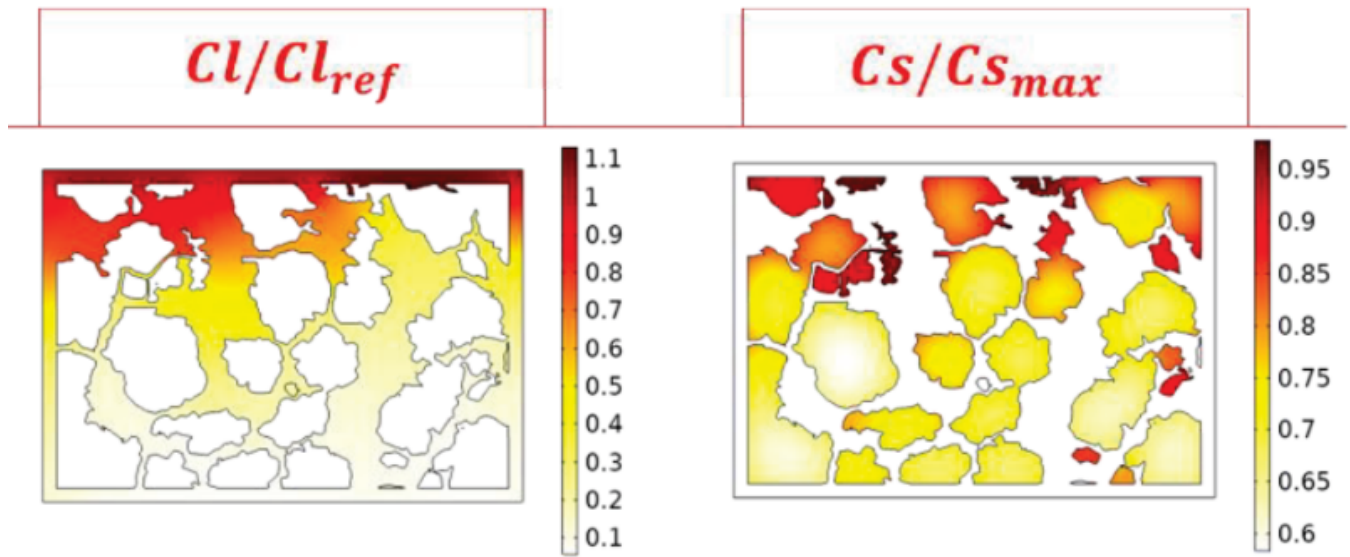


FIGURE 4.10 – Hétérogénéités de composition au sein de l'électrolyte (gauche) et dans les particules de graphite (droite) au sein d'une électrode. Image prise des travaux de Youcef Kerdja [8].

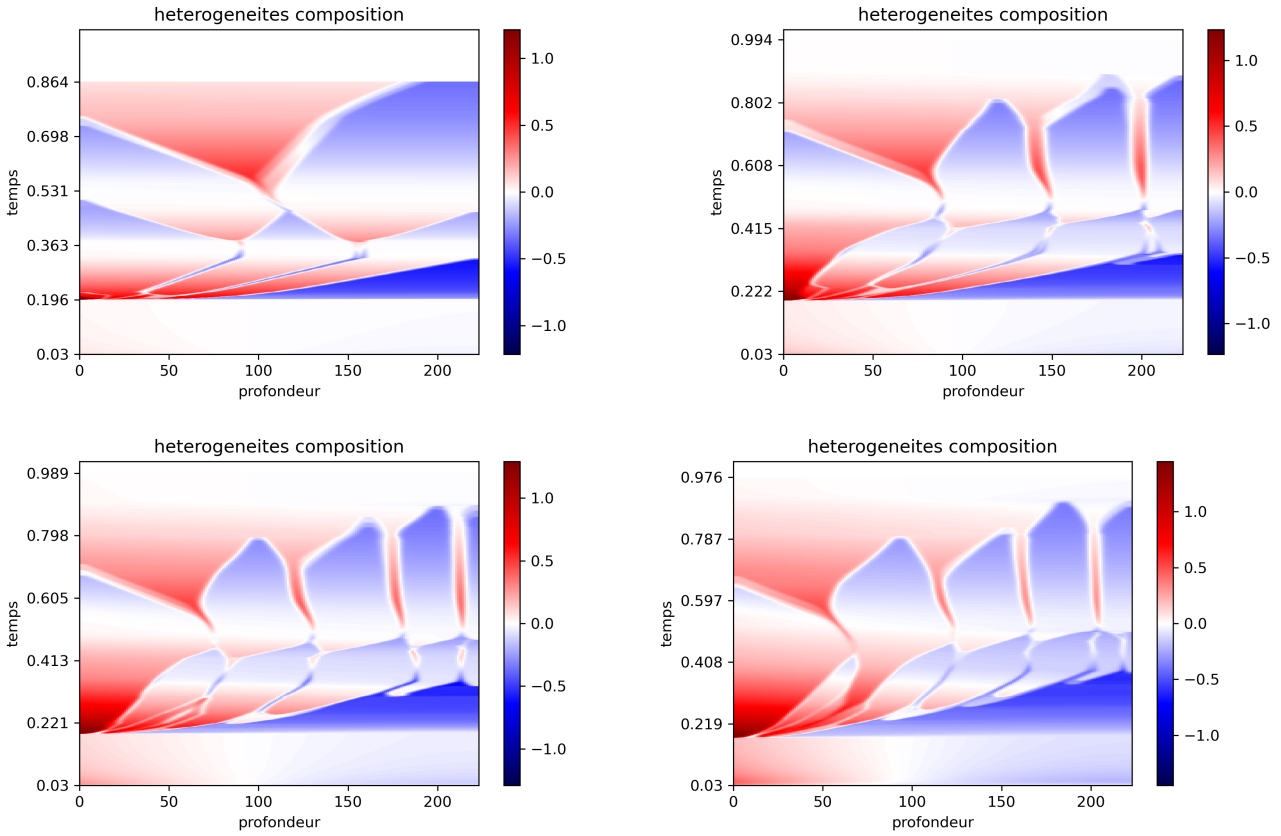


FIGURE 4.11 – Hétérogénéités de composition représentées dans un diagramme spatiotemporel pour différents régimes. En rouge, la composition moyenne locale est supérieure à la composition moyenne globale. En bleu, elle est inférieure. Les diagrammes sont calculés avec la formule 4.11.

#### 4.5.1 Hétérogénéités dans l'espace

Une façon de calculer les hétérogénéités serait d'utiliser la formule

$$\sigma(\bar{c}(t)) = \frac{c(x, t) - \bar{c}(t)}{\bar{c}(t)}, \quad (4.11)$$

où  $\bar{c}(t)$  est la composition moyenne globale dans toute la particule au temps  $t$  et  $\bar{c}(x, t)$  est la composition locale moyenne au temps  $t$  et à la position  $x$  définie par  $\bar{c}(x, t) = \sum_{i=1}^{N_z} c_i(x, t)$ .

La figure 4.11 montre les hétérogénéités de composition dans la particule en fonction de la profondeur dans la particule et du temps, c'est à dire sous la forme d'un diagramme spatiotemporel. Les parties en rouge ont une composition moyenne locale plus élevée que la composition moyenne globale, le contraire pour les parties en bleu. Il y a des figures pour plusieurs régimes. La comparaison

de ces figures aux diagrammes spatiotemporels représentant la répartition des stades (4.3) montre que, lorsque la particule est monophasique, il n’y a pas d’hétérogénéités (bande blanche horizontale). Une autre remarque concerne les interfaces entre domaines qui sont clairement visibles sur ces figures. Si la composition moyenne globale (qui représente le temps) est inférieure à 0.5, elles ont une composition moyenne globale plus faible que la composition moyenne globale. C’est le contraire quand la particule est remplie plus qu’à moitié.

Le plus important à retenir est simplement qu’il y a une variation verticale et horizontale du bleu (plus dilué que la moyenne) et du rouge (plus concentré) donc des fortes hétérogénéités de composition, mais également des périodes d’homogénéisation (bandes blanches). S’il n’y avait pas de transition de phase, le lithium s’insérerait de manière homogène. Dans ce cas-là, il y aurait plus de lithium à l’entrée et moins au centre avec la moyenne au milieu. La différence de lithium entre l’entrée et le centre dépendrait de la diffusion. Une figure d’hétérogénéités comme celles en figure 4.11 aurait simplement du rouge à gauche et du bleu à droite.

### 4.5.2 Hétérogénéités dans le temps

Nous voulons maintenant comparer les hétérogénéités des simulations avec celles calculées de manière expérimentale. Encore une fois, nous pouvons le faire avec un calcul théorique et avec les simulations des résultats précédents.

Pour cela, nous allons utiliser la règle des leviers couplée à la formule (4.11). La règle des leviers indique que lorsqu’il y a une coexistence entre deux phases, la proportion de chaque phase évolue linéairement avec le paramètre d’ordre. Dans notre cas, les phases sont les stades et le paramètre d’ordre sera la composition moyenne globale. Ainsi par exemple, soient  $\eta_{(3)}$  et  $\eta_{(2)}$  les proportions respectives des stades 3 et 2. La composition moyenne locale est égale à la somme des compositions moyennes locales des deux stades pondérées par leur proportion.

$$\bar{c} = \eta_{(2)}c^{(2)} + (1 - \eta_{(2)})c^{(3)-(2)}$$



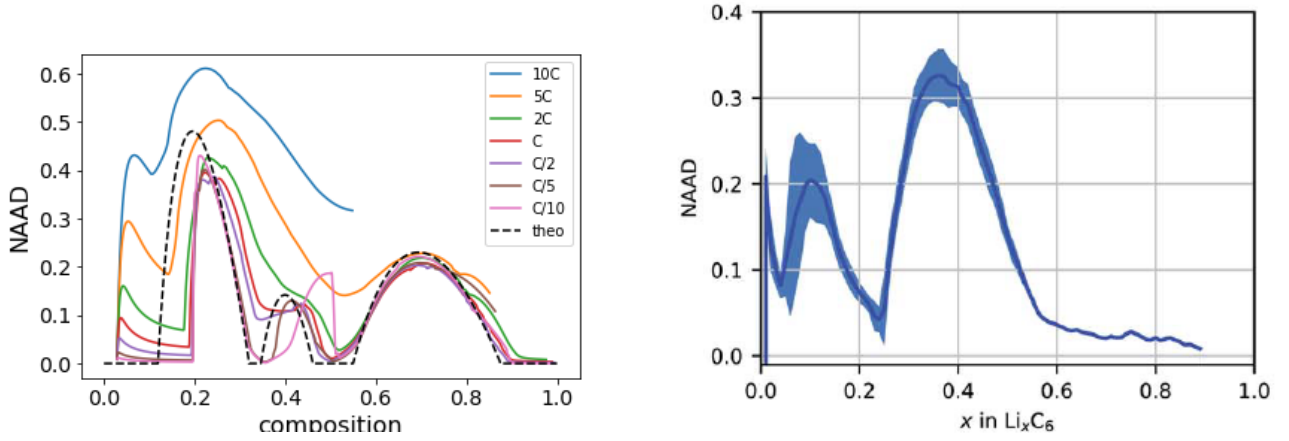


FIGURE 4.12 – Hétérogénéités de composition dans le graphite. Gauche : Hétérogénéités intraparticulaires calculées à partir des simulations pour différents régimes. Les hétérogénéités théoriques sont représentées avec la courbe en tirets noirs. Droite : Hétérogénéité à un régime de  $D/5$  dans toute l'électrode mesurée par DRX operando, issues de [9].

Pour  $\bar{c} \in [c^{(3)-(2)}, c^{(2)}]$  et avec  $c^{(2)} = \frac{c_+^{(2)} + c_-^{(2)}}{2}$  et  $c^{(3)} = \frac{c_+^{(3)-(2)} + 2c_-^{(3)-(2)}}{3}$ . Dans ce cas, le  $\text{NAAD}(\bar{c})$  au sein de la particule entière se calcule ainsi

$$\text{NAAD}_{\text{theo}}(\bar{c}) = \frac{\eta_{(2)}|c^{(2)} - \bar{c}| + (1 - \eta_{(2)})|c^{(3)-(2)} - \bar{c}|}{\bar{c}} \quad (4.12)$$

Ce calcul peut être fait pour tous les stades et les coexistences de stades. Il est alors simple de noter que lorsque la particule est dans un état monophasique, le NAAD théorique est nul. Il est tracé en tirets noirs sur la figure 4.12 à gauche. Cette courbe comporte 3 paraboles qui correspondent aux 3 coexistences de stades de notre modèle alors que quand la courbe est plate, les stades sont présents seuls.

Pour le NAAD issu des simulations numériques, il suffit de reprendre l'écart à la moyenne  $\sigma(\bar{c}(t))$  calculé dans l'équation (4.11) et de faire la moyenne de la valeur absolue, c'est à dire l'intégrer sur l'ensemble de la particule.

$$\text{NAAD}_{\text{num}}(\bar{c}(t)) = \frac{1}{L} \int_{x=0}^{x=L} |\sigma(\bar{c}(t))| dx \quad (4.13)$$

Bien sûr, comme la simulation est discrète, l'intégrale devient une somme.

Toutes les courbes numériques (colorées) sur la figure 4.12 à gauche montrent un pic d'hétérogénéité élevée à très faible composition ( $\bar{c} < 0.1$ ). Nous pensons que cela est dû au fait que le NAAD est normalisé par rapport à la composition moyenne. Cela fait que même s'il y a très peu de fluctuations, elles sont amplifiées sur cette figure car la composition moyenne globale est très faible. Les hétérogénéités expérimentales dans l'électrode montrées dans la partie droite de la figure 4.12 sont également fortes à faible taux de lithiation. La formule utilisée étant également normalisée avec la composition moyenne, cela pourrait être dû à la même cause.

Les hétérogénéités numériques à très fort régime ( $10C$ ) ne collent pas du tout aux hétérogénéités théoriques. Hormis le pic à très faible composition, il n'y a qu'un seul pic puis la simulation s'arrête (car l'entrée de la particule est obstruée). Le diagramme spatiotemporel (figure 4.3) pour ce régime montre qu'à partir d'une composition moyenne globale d'environ 0.37, tous les stades sont présents en même temps dans la particule. Cela explique pourquoi il n'y a pas plusieurs paraboles, une pour chaque coexistence de stade, il n'y a qu'une seule grande. Pour les autres régimes, il y en a d'autres qui ont une coexistence entre plus de 2 stades. C'est le cas notamment du régime  $5C$  où il y a une coexistence entre les stades  $1'$ ,  $3$  et  $2$  puis une seconde entre les stades  $2$  et  $1$ . La courbe correspondante ne montre donc que deux paraboles. Alors que le régime diminue, cela s'atténue et les 3 paraboles pour les courbes numériques deviennent plus distinctes.

La première parabole pour les courbes numériques commence souvent bien après celle pour la courbe théorique. Comme précédemment, c'est parce que la première décomposition ne se fait pas à la composition moyenne globale d'équilibre mais à la spinodale. Les courbes numériques rattrapent cependant la courbe théorique et pour la coexistence entre les stades  $2$  et  $1$ , la correspondance est très bonne.

Au régime le plus lent ( $C/10$ ), il se passe un phénomène dont je n'ai pas parlé précédemment : lorsque la transition de phase entre le stade  $3$  et le stade  $2$  doit s'effectuer, les interfaces des domaines en stade  $3$  s'épaississent. Elles font apparaître le stade  $3/2$  qui va ensuite rapidement s'effacer pour laisser apparaître le stade  $2$ . Les diagrammes spatiotemporels de la figure 4.3 ne permettent pas de voir ce phénomène car le stade  $3/2$  n'est pas différent du stade  $3$  selon une transformée de Fourier

discrète car ils ont la même périodicité. Nous ne savons pas avec certitude pourquoi ce stade continue d'apparaître malgré l'écrantage dans l'interaction aux seconds voisins. La meilleure explication est que la répartition du lithium en stade 3 est trop parfaite et le stade 2 n'a pas d'endroit favorisé où apparaître. Une solution à ce problème serait d'avoir un système plus grand (plus de couches, plus de points de discrétisation et énergie de gradient  $\kappa$  plus faible, ...).

Comme précédemment, un résultat essentiel est la présence même des hétérogénéités. Encore une fois, si les atomes de lithium s'inséraient de manière homogène tout du long, la courbe théorique sur la figure 4.12 à gauche serait plate à une valeur de 0. Cependant en regardant des résultats expérimentaux (à droite), il semble vraiment y avoir des hétérogénéités. Il faut quand même préciser que les hétérogénéités mesurées dans [9] sont à l'échelle de l'électrode donc à la fois à l'intérieur même des particules mais également entre les différentes particules. Il devient donc difficile de comparer les deux figures. Les différentes particules de l'électrode pourraient avoir des taux de lithiation différents. Les particules elles-mêmes peuvent avoir des hétérogénéités comme le montrent nos résultats. Malgré cela, le NAAD expérimental comporte quand même des bosses comme celles mesurées numériquement dans les simulations. Les bosses expérimentales ne correspondent pas tout à fait aux bosses numériques. Les différences notées précédemment jouent un certain rôle dans cet effet.

## 4.6 Conclusion

Nous avons pu voir que le modèle multi-couches proposé permet de simuler la cinétique de charge et décharge à partir de principes thermodynamiques simples et qu'il capture des propriétés importantes. Nous avons pu montrer que les plateaux de coexistence de phase disparaissent alors que le régime augmente. Cela est dû à des stades qui disparaissent et à des coexistence de plus de deux stades en même temps. À des régimes plus lents, si le potentiel (adimensionné, chimique ou électrique) se rapproche du potentiel d'équilibre il y a quand même une hystérèse au niveau de la coexistence entre le stade 2 et le stade 3. Nous avons également vu l'influence du régime sur la présence des différents stades. Le stade 2 est très résilient et il prend de plus en plus de place quand

le régime augmente, au détriment du stade 3. Ce résultat est en accord partiel avec les résultats expérimentaux, ceux-ci prennent en compte le stade  $2L$  que ce modèle ne permet pas d'étudier.

La suite de la thèse est dédiée à explorer les différentes améliorations qui peuvent être apportées au modèle afin de le rendre plus complet et capturer au mieux la physique des transitions de phases. Les deux phénomènes qui nous intéressent sont la présence de stades avec des domaines de composition intermédiaire et le décalage des plans de graphène. Le premier phénomène changerait le diagramme de phase avec notamment le stade  $1'$  qui se décompose pour des compositions moyennes globales plus faibles. Le second pourrait tout simplement être nécessaire pour expliquer le premier.

Un autre phénomène que nous avons voulu étudier est la diffusion du lithium dans la particule en fonction des stades. Une façon de faire serait de mettre d'abord la particule dans un stade monophasique, par exemple en réalisant une décomposition spinodale à une composition initiale prédéfinie. Une fois la décomposition terminée et la particule à l'équilibre, il faudrait commencer à faire rentrer du lithium par la gauche et sortir par la droite avec les mêmes conditions aux bords. Après un temps suffisamment long, la différence de composition entre l'entrée et la sortie devraient donner une idée de la diffusion effective pour le stade en question. Le code permettant de réaliser de telles simulations est terminé et les simulations pour les stades 3 et 2 sont terminées mais la thèse touche à sa fin. Je n'aurai pas le temps d'analyser les résultats pour obtenir une idée satisfaisante de la diffusion apparente.

# Chapitre 5

## Vers un nouveau modèle : Stœchiométrie

Les résultats présentés jusqu'à présent ont été obtenus avec un modèle simplifié. À la suite de la présentation du modèle, nous avons vu qu'une analyse à l'équilibre pouvait nous donner des propriétés très utiles telles que le diagramme de phase et le potentiel à l'équilibre. L'analyse de stabilité linéaire nous a ensuite permis d'étudier le système hors équilibre à la suite d'une décomposition spinodale et les résultats complétaient l'analyse à l'équilibre. Nous avons terminé par l'étude de la cinétique des stades avec des simulations de charge et décharge de la particule. Les résultats de ces simulations ont été comparés à l'équilibre et nous avons également pu voir l'impact des taux de croissance des différents modes sur ces simulations.

La succession des stades telle que discutée précédemment était une version trop simpliste. Le modèle que nous avons analysé jusqu'alors était en mesure de capturer et modéliser les stades 1', 3, 2 et 1. Par rapport à la succession observée dans les expériences, présentée dans l'introduction, le remplissage partiel en lithium des couches à certains taux de lithiation, faisant apparaître les stades  $2L$  et  $3L$  est absent. C'est aussi le cas du décalage des plans de graphène ( $AA$  et  $AB$ ) qui modifient la structure cristallographique du graphène.

Un article sur des travaux effectués avant que je commence ma thèse est paru en 2022 [106], présentant un modèle qui cherche à palier ces manques dans le modèle simplifié. Si les résultats obtenus par ce modèle sont très encourageants, ils sont basés sur une approche assez phénoménologique. Dans les deux prochains chapitre, je vais montrer comment je me suis attaqué à ces deux problèmes

et les pistes que nous avons pour créer un modèle au plus proche de la physique, en se basant sur des interactions microscopiques.

À la suite de ces deux chapitres, je ne présenterai pas de théorie unifiée. Ce sont des résultats partiels mais qui nous semblent très prometteurs que je donnerai. Nous espérons que dans le futur, ils permettront ou aideront à l'obtention d'un modèle complet permettant de simuler l'ensemble de ces transitions de phases. Je vais dans un premier temps aborder le sujet du remplissage partiel.

Tous les stades présentés dans les chapitres précédents ont en commun de n'avoir que des compositions locales proches de 0 et 1. Les expériences montrent qu'en vérité, la succession des stades est bien différente. Si les stades 1, 2 et 1' sont bien physiques, ceux qui se trouvent entre le 2 et le 1' sont assez différents. Une principale différence est la composition locale dans les domaines concentrés dans le stade 3 et même peut-être dans le stade 4. Cette composition locale devrait en vérité être intermédiaire, entre 0.5 et 0.6 selon les publications [30, 44, 34, 107]. De plus, le stade étant composé d'un domaine de composition intermédiaire toutes les 3 couches, les autres ayant des compositions faibles, doit être appelé le stade  $3L$ . Nous allons dans un premier temps développer une représentation du type «gaz sur réseau» avec des interactions supplémentaires qui permettent de retrouver des minima d'énergie qui correspondent aux stades  $2L$ ,  $3L$  ou  $4L$  ordonnés et aux stades 1' et 1 avec une seule couche. Nous verrons ensuite une autre façon plus empirique mais peut être plus efficace pour arriver à un résultat similaire.

## 5.1 Modèle de gaz sur réseau avec des interactions supplémentaires

La raison pour laquelle le stade 3, tout comme les autres stades, ne comportait jusqu'à maintenant que des domaines concentrés et des domaines dilués est expliquée dans la section ???. C'est en grande partie parce que la contribution intra-couche du modèle d'énergie libre comporte deux puits, un proche de 0 et un proche de 1. L'état des domaines semi-concentrés du stade  $3L$  ne fait pas consensus. Si la littérature est majoritairement d'accord pour dire qu'il n'y a pas d'ordre dans

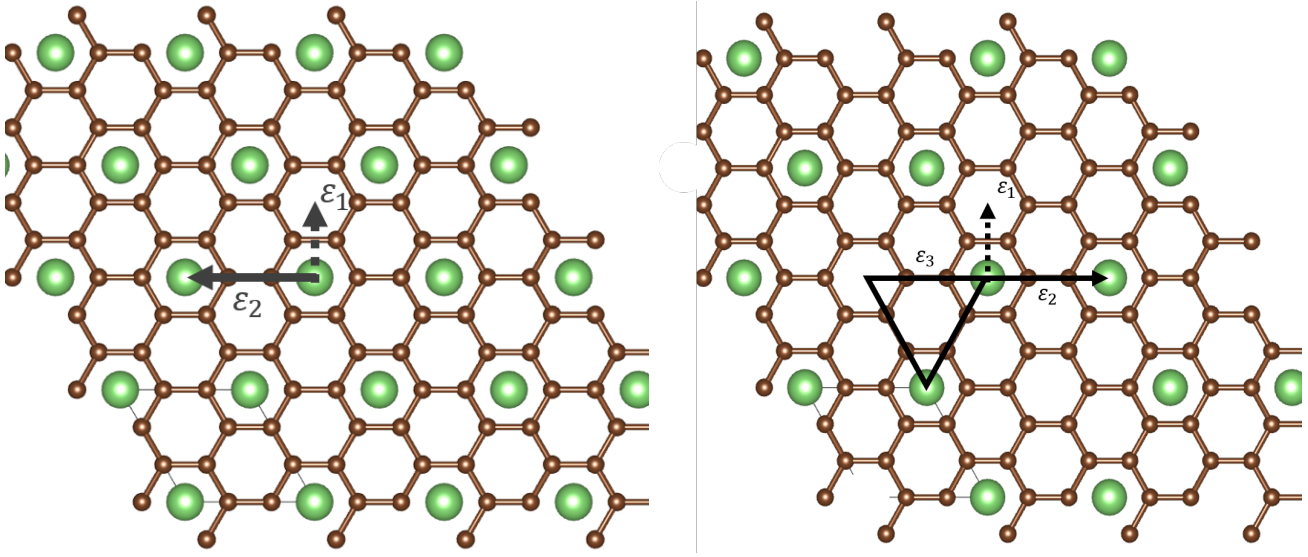


FIGURE 5.1 – Représentation schématique des atomes de lithium sur un réseau de graphène. À gauche représentation pour des domaines condensés, à droite pour des domaines semi-condensés.

la structure du lithium pour ces domaines [30, 43], certaines équipes [44, 107] proposent une structure ordonnée. Cette structure ressemble à la structure présentée dans la figure 2.1 mais avec un atome de lithium sur 3 en moins, de telle sorte que les atomes de lithium n'ont que 3 voisins et non 6 comme avant, comme présenté sur la figure 5.1. Cette structure a précédemment été étudiée et démontrée dans du lithium-pyrographite synthétique par Billaud *et al.* [33]. Quelle que soit l'organisation des atomes de lithium, il semble y avoir une concentration caractéristique intermédiaire qui est sélectionnée par le système. Nous cherchons aussi bien les raisons de cette concentration caractéristique que la modélisation de ce phénomène.

Avec cette organisation, les atomes de lithium ne peuvent pas former de «triangle» de seconds voisins. Une interaction répulsive à 3 corps pourrait empêcher l'apparition de tels triangles. En ajoutant cette interaction, un nouveau hamiltonien peut être défini [108, 109].

$$\mathcal{H} = - \sum_{(i,j) \in V_1} \varepsilon_1 n_i n_j - \sum_{(i,j) \in V_2} \varepsilon_2 n_i n_j - \sum_{(i,j,k) \in V_2} \varepsilon_3 n_i n_j n_k. \quad (5.1)$$

Avec  $\varepsilon_3$  l'intensité de l'interaction à 3 corps. Cette interaction doit être répulsive afin d'empêcher que les sites  $i$ ,  $j$  et  $k$  soient pleins simultanément, c'est à dire  $n_i = n_j = n_k = 1$ . Ce hamiltonien n'est valable que pour les stades ayant des compositions intermédiaires, donc les domaines semi-

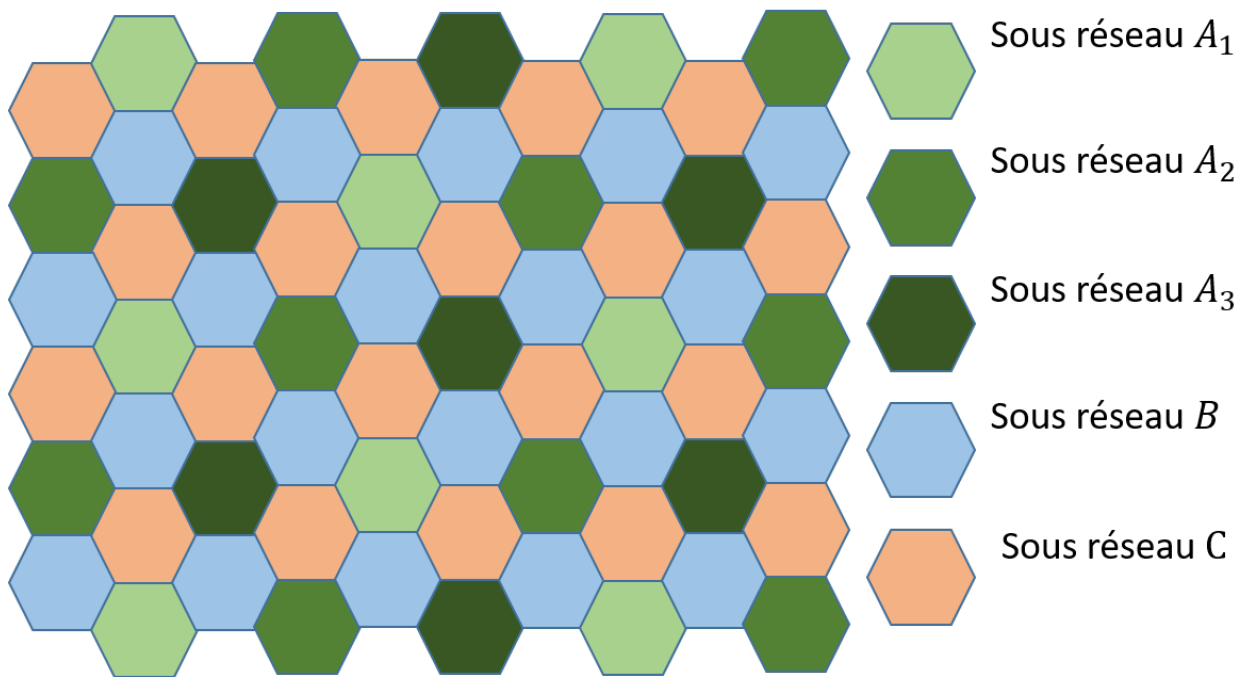


FIGURE 5.2 – Réseau de graphène en nid d’abeille coloré pour faire apparaître des sous réseaux. En bleu et orange les sous réseaux  $B$  et  $C$  qui sont tout le temps vides quel que soit le taux de remplissage. En verts les sous réseaux  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  qui peuvent être pleins ou vides.

condensés des stades  $2L$ ,  $3L$ ,  $4L$  etc... Nous aurons plus tard une réflexion sur comment combiner les différents modèles en un. Nous allons calculer l’énergie libre de ce hamiltonien en fonction du taux de remplissage. Le plan de graphène, sur lequel s’installent les atomes de lithium, doit être divisé en sous réseaux. Quand le taux de lithiation est proche de 1, il y a un atome de lithium tous les 3 sites. Il fait sens qu’il faut diviser le réseau entier en au moins 3 sous réseaux. La figure 5.2 montre la division en sous réseaux avec des couleurs. Les 3 sous réseaux principaux sont appelés  $A$  représenté en vert,  $B$  en bleu et  $C$  en orange. Si ces trois sous-réseaux n’ont, en moyenne, pas la même probabilité de remplissage, il y a une brisure de symétrie. Quitte à renommer les sous réseaux, nommons  $A$  le sous réseau qui peut se remplir et  $B$  et  $C$  les sous réseaux qui sont tout le temps vides quel que soit le taux de lithiation.

Afin d’obtenir l’organisation montrée dans la figure 5.1, il faut qu’un site sur trois dans le sous réseau pouvant être plein (le sous réseau  $A$  en vert) soit vide. Ce sous réseau doit donc être divisé en 3 sous réseaux encore plus petits. Encore une fois, nous allons nommer les sous réseaux en fonction de leurs propriétés quitte à changer leur nom. Le sous réseau  $A$  en vert est donc la combinaison



des sous réseaux  $A_1$  en vert clair,  $A_2$  en vert moyen et  $A_3$  en vert foncé. Disons que le sous réseau  $A_1$  est celui qui est vide à taux de lithiation faible et intermédiaire mais plein à forte composition. Les sous réseaux  $A_2$  et  $A_3$  sont quant à eux également vide à faible composition et pleins à forte composition mais ils sont cependant aussi pleins à taux de lithiation intermédiaire. Les sous réseaux  $B$  et  $C$  pourraient également être séparés en 3 sous réseaux plus petits chacun mais comme ils seraient tous équivalents, il n'est pas utile de les différencier. Il sera quand même important pour la suite de garder en tête que le réseau en nid d'abeille est séparé en 9 sous réseaux.

Chaque sous réseau a sa propre composition moyenne. Les compositions moyennes sont notées  $c_{A_1}$ ,  $c_{A_2}$ ,  $c_{A_3}$ ,  $c_B$  et  $c_C$ , respectivement pour les sous réseaux  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $B$  et  $C$ . En réalisant l'approximation de champ moyen comme dans la section 2.1.2, définissons l'énergie libre

$$F(c_{A_1}, c_{A_2}, c_{A_3}, c_B, c_C) = \langle \mathcal{H} \rangle - TS = U_1 + U_2 + U_3 - TS. \quad (5.2)$$

La contribution de l'entropie n'est pas vraiment impactée par la nouvelle interaction à 3 corps et la découpe en sous réseaux

$$TS = -T \sum_{i \in [A_1, A_2, A_3, B, C]} n_i (c_i \ln(c_i) + (1 - c_i) \ln(1 - c_i)) \quad \text{avec} \quad n_i = \begin{cases} \frac{N}{9} & \text{pour } i \in [A_1, A_2, A_3] \\ \frac{N}{3} & \text{pour } i \in [B, C] \end{cases} \quad (5.3)$$

Où  $N$  est le nombre total de sites. Pour l'énergie interne, je l'ai séparée en 3 termes  $U_1$ ,  $U_2$  et  $U_3$ . Ces trois termes correspondent aux trois sommes de 5.1, avec les trois énergies d'interaction dans le plan : premiers voisins  $\varepsilon_1$ , seconds voisins  $\varepsilon_2$  et seconds voisins à 3 corps  $\varepsilon_3$ . On obtient, en détaillant les sommes selon les sous réseaux et après l'approximation de champ moyen :

$$U_1 = -\frac{\varepsilon_1 N}{3} (c_{A_1} c_B + c_{A_1} c_C + c_{A_2} c_B + c_{A_2} c_C + c_{A_3} c_B + c_{A_3} c_C + 3c_B c_C), \quad (5.4)$$

$$U_2 = -\frac{\varepsilon_2 N}{3} (c_{A_1} c_{A_2} + c_{A_1} c_{A_3} + c_{A_2} c_{A_3} + 3c_B^2 + 3c_C^2), \quad (5.5)$$

$$U_3 = -\frac{2\varepsilon_3 N}{3} (c_{A_1} c_{A_2} c_{A_3} + c_B^3 + c_C^3). \quad (5.6)$$

Si les sous réseaux  $B$  et  $C$  ne sont jamais complètement vides, leur concentration est très faible. Par approximation, nous posons  $c_B = c_C = 0$  ce qui correspondrait à avoir une énergie de répulsion aux premiers voisins infiniment grande  $\varepsilon_1 = -\infty$ . La même hypothèse a été faite dans la section 2.1.2. Enfin, les sous réseaux  $A_2$  et  $A_3$  sont similaires dans le sens où ils doivent être tous les deux être pleins quand la composition moyenne globale est élevée ou intermédiaire (contrairement à  $A_1$  qui serait vide) et vides quand la composition moyenne globale est faible (à l'instar de  $A_1$ ). Ainsi, nous pouvons poser  $c_{A_2} = c_{A_3}$ . Réécrivons donc les équations (5.3) à (5.6) en prenant en compte ces contraintes directement dans les formules

$$U_1 = 0, \quad (5.7)$$

$$U_2 = -\frac{\varepsilon_2 V}{3} (2c_{A_1} c_{A_2} + c_{A_2}^2), \quad (5.8)$$

$$U_3 = -2\frac{\varepsilon_3 N}{3} (c_{A_1} c_{A_2}^2). \quad (5.9)$$

Pour l'entropie,

$$TS = -\frac{Nk_B T}{9} \left( c_{A_1} \ln(c_{A_1}) + (1 - c_{A_1}) \ln(1 - c_{A_1}) + 2c_{A_2} \ln(c_{A_2}) + 2(1 - c_{A_2}) \ln(1 - c_{A_2}) \right) \quad (5.10)$$

Le taux de remplissage des sous réseaux se calcule en faisant la moyenne sur les concentrations de tous les sous réseaux (même  $B$  et  $C$ ). Ce taux de remplissage sera appelé  $x$  et il peut mathématiquement varier de 0 à 1 mais comme  $B$  et  $C$  sont vides,  $x$  ne peut pas dépasser  $1/3$ . Ce  $x$  ne doit pas être confondu avec la composition moyenne totale dans la couche que nous appellerons  $c$  et qui est normalisée par l'état de remplissage maximum avec un atome de lithium tous les 3 sites. La composition moyenne  $c$  prend en compte le fait que seul un site sur 3 est rempli donc  $x = c/3$ . Nous avons donc une contrainte pour la conservation de la masse

$$\frac{1}{9} (c_{A_1} + c_{A_2} + c_{A_3} + 3c_B + 3c_C) = x = \frac{c}{3} \quad (5.11)$$

Mais en prenant en compte les contraintes précédentes, celle-ci devient

$$x = \frac{(c_{A_1} + 2c_{A_2})}{9} \quad (5.12)$$

L'énergie libre  $F$  peut donc être définie en fonction seulement des compositions des sous réseaux  $A_1$  et  $A_2$ . Cependant, en exprimant  $c_{A_1}$  en fonction de  $x$  et  $c_{A_2}$  grâce à (5.12), il est possible d'avoir l'énergie qui ne dépend que de la variable  $c_{A_2}$  et du paramètre  $x$ .

$$c_{A_1} = 9x - 2c_{A_2}$$

Pour minimiser l'énergie libre en fonction de la composition dans les différents sous réseaux, il nous suffit ensuite de résoudre  $\frac{\partial F}{\partial c_{A_2}} = 0$  pour  $c_{A_2}$  pour une valeur de  $x$  donnée (et faire la différence entre les maximums et le minimums). Cela donne

$$-\varepsilon_2(18x - 6c_{A_2}) - 2\varepsilon_3(18c_{A_2}x - 6c_{A_2}^2) = -\frac{2k_B T}{9} \ln \left[ \left( \frac{c_{A_2}}{1 - c_{A_2}} \right) \left( \frac{1 - 9x + 2c_{A_2}}{9x - 2c_{A_2}} \right) \right] \quad (5.13)$$

Les termes polynomiaux ont été placés au membre gauche de l'équation alors que le terme en logarithme est à droite. Cette équation est transcendantale donc elle ne peut pas être résolue analytiquement. J'ai déjà parlé précédemment de la méthode de résolution graphique. Il faut quand même faire attention à l'argument du logarithme. En effet, la fraction doit être positive. C'est le cas pour

$$\begin{aligned} & \left( 0 < x < \frac{1}{9} \text{ ET } x < c_{A_2} < \frac{9x}{2} \right) \text{ OU} \\ & \left( \frac{1}{9} < x < \frac{2}{9} \text{ ET } \frac{1}{2}(9x - 1) < c_{A_2} < \frac{9x}{2} \right) \text{ OU} \\ & \left( \frac{2}{9} < x < \frac{1}{3} \text{ ET } \frac{1}{2}(9x - 1) < c_{A_2} < 1 \right) \end{aligned} \quad (5.14)$$

Pour faire la différence entre les maximums et les minimums, j'utilise le signe de la dérivée

seconde par rapport à  $c_{A_2}$  de l'énergie libre

$$\frac{\partial^2 F}{\partial c_{A_2}^2} = 6\varepsilon_2 - \varepsilon_3(-36 + 24c_{A_2}) - \frac{2k_B T}{9} \left( \frac{1 - 9x + 4c_{A_2}}{c_{A_2}(1 - 9x + 2c_{A_2})} + \frac{-2 - 9x + 4c_{A_2}}{(1 - c_{A_2})(9x - 2c_{A_2})} \right) \quad (5.15)$$

La figure 5.3 montre le résultat de cette minimisation en utilisant les équations (5.13) à (5.15) pour différents rapports entre les énergies  $\varepsilon_2$  et  $\varepsilon_3$ . Les graphiques de gauche montrent la composition  $c_{A_2}$  dans le sous réseau  $A_2$  en fonction du taux de remplissage de tous les sous réseaux  $x$ . Pour la lisibilité, j'ai utilisé des couleurs pour distinguer les différentes possibilités en matière de remplissage. La figure 5.4 donne schématiquement comment le réseau se remplit selon la solution.

En vert, la composition  $c_{A_2}$  augmente linéairement avec  $x$  de telle manière que  $c_{A_2} = 3x = c_{A_1}$ . Une solution est donc que la composition dans les 3 sous réseaux  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  croît de la même manière comme quand nous n'avions pas ajouté l'interaction à 3 corps.

En rouge, la composition  $c_{A_2}$  augmente linéairement dans un premier temps jusqu'à atteindre 1 pour  $x = 2/9$ . Après cela, elle est constante. Dans ce cas là, lorsque  $c_{A_2}$  augmente,  $c_{A_1}$  reste constante et est nulle. C'est seulement lorsque la composition dans le sous réseau  $A_2$  (mais également  $A_3$  car  $A_2 = A_3$ ) atteint 1 que le sous réseau  $A_1$  commence à se remplir. C'est donc une solution très intéressante car cela fait apparaître un remplissage partiel du réseau  $A$ .

Les autres solutions déterminées à la suite du calcul sont représentées en bleu. Ces solutions sont celles qui ne correspondent pas à  $c_{A_2} = 3x$ , à  $c_{A_2} = \frac{9}{2}x$  quand  $x < \frac{2}{9}$  et à  $c_{A_2} = 1$  quand  $x > \frac{2}{9}$ . Je ne suis pas sûr de ce qu'il faut dire de cette troisième solution mais nous allons voir qu'elle n'est de toute façon pas très importante.

Les graphiques de droite montrent pour chacune de ces 3 solutions l'énergie libre en fonction de  $x$ . Nous pourrions faire un diagramme de phase en réalisant l'enveloppe convexe comme dans la section 2.2 mais nous pouvons déjà observer quelle solution a la plus basse énergie en fonction de  $x$ . Pour une faible valeur de  $\varepsilon_3$ , le terme correspondant aux interactions à 3 corps, le vert est presque tout le temps plus faible en énergie (ou égal). Il y aurait donc un remplissage homogène du réseau  $A$ . C'est normal car l'interaction à 3 corps deviendrait négligeable.

Pour une valeur un peu plus grande de  $\varepsilon_3$  (figure 5.3 au milieu), il y a d'abord un remplissage

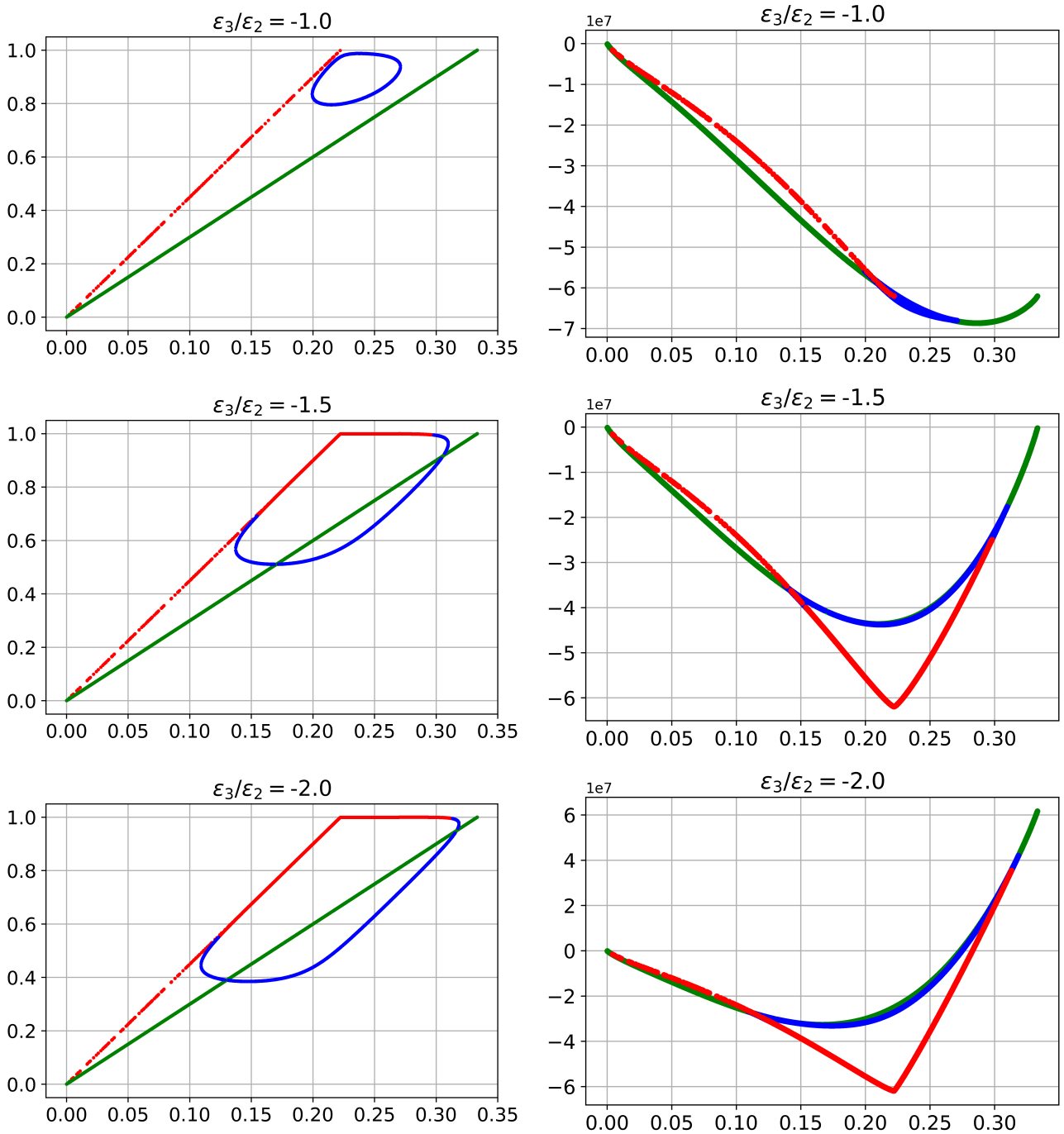


FIGURE 5.3 – À gauche la composition dans le sous réseau  $A_1$  en ordonnée en fonction de la composition dans tous les sous réseaux  $x$  en abscisse. En vert, les sous réseaux  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  se remplissent de manière homogène. En rouge, c'est d'abord  $A_2$  et  $A_3$  puis  $A_1$ . Une autre solution est représentée en bleu. À droite, l'énergie des différentes solutions. Le tout pour différentes valeurs du rapport  $\epsilon_3/\epsilon_2$

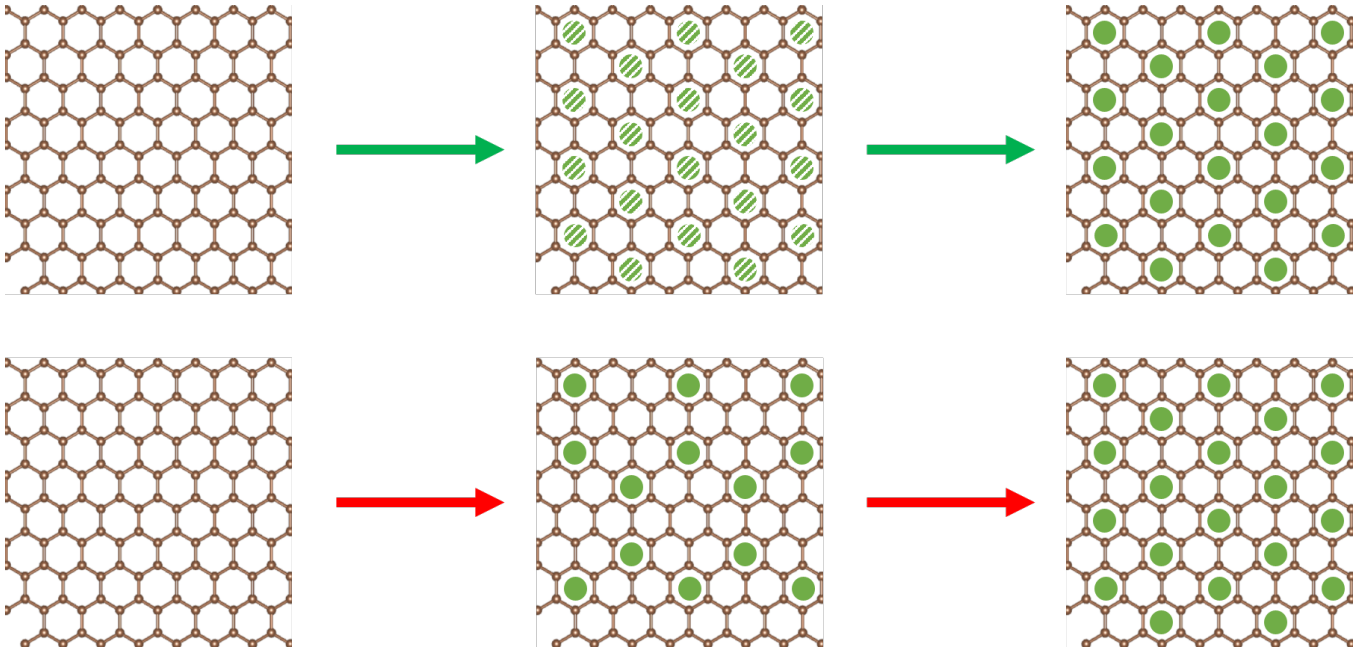


FIGURE 5.4 – Indication de l'ordre de remplissage du sous réseau  $A$  selon la couleur de la courbe dans la figure 5.3.

homogène car le vert a une énergie plus faible. Ensuite, pour un taux de remplissage du réseau  $x \approx 0.13$  ce qui correspondrait à une composition de  $c \approx 0.39$ , le rouge est en dessous avec un minimum au moment où le sous réseau  $A_2$  est plein et  $A_1$  vide. Cela voudrait dire qu'à un moment, le sous réseau  $A_1$  qui s'était jusque-là remplis de la même manière que  $A_2$  se viderait au profit de ce dernier. Cette réorganisation faisant apparaître le remplissage partiel montré dans la figure 5.1. Pour une composition plus élevée, la courbe rouge vient se confondre avec la verte et la bleue et disparaît, il ne reste que la solution où le réseau  $A$  est rempli de manière homogène à haute composition. Le réseau  $A$  passerait donc d'un remplissage homogène à un remplissage ordonné avant de reprendre un remplissage homogène.

Enfin, pour une valeur encore plus grande de  $\varepsilon_3$ , le remplissage partiel ordonné est encore plus énergétiquement favorable. L'ordre de remplissage est cependant le même. Au vu de l'évolution, nous comprenons qu'alors que l'interaction  $\varepsilon_3$  augmente, l'interaction à 3 corps prenant un plus grande importance, elle favorise le remplissage partiel ordonné. Le remplissage homogène pourrait disparaître sauf pour une composition très proche de 1 ( $x$  proche de  $1/3$ ).

Cette interaction à trois corps donne donc des résultats très intéressants pour une évolution du

modèle car elle donne bien la possibilité à un remplissage partiel ordonné d'apparaître. Une étude plus poussée de  $\varepsilon_3$  pourrait être envisagée. En effet, avec une valeur trop faible de  $\varepsilon_3$ , l'interaction à 3 corps n'a aucun effet et le remplissage homogène reste favorable. Si  $\varepsilon_3$  est trop grand au contraire, le remplissage homogène n'a plus sa place. La valeur de  $\varepsilon_3$  pourrait être choisie en fonction du moment où le remplissage partiel ordonné devient favorable par rapport au remplissage homogène mais il faudrait faire un diagramme de phase et pouvoir le comparer avec des expériences pour pouvoir la déterminer.

Cette méthode montre plusieurs problèmes.

- Le modèle à interface diffuse utilisé précédemment ne peut pas être simplement être modifié pour ajouter une interaction à 3 corps. Comme nous avons séparé le réseau en différents sous réseaux, il faudrait ajouter une variable suivant le taux de remplissage dans le sous réseau  $c_{A_2}$  par exemple.
- Une autre chose est que toute la méthode est basée sur l'hypothèse que les domaines semi-concentrés sont ordonnés. Comme dit précédemment, cette hypothèse ne fait pas l'unanimité dans la littérature car s'il y avait un ordre, il y aurait une raie correspondante en diffraction de rayons X, mais comme le contraste entre le lithium et le carbone est mauvais, ce point reste à discuter. Faire des calculs *ab initio* pourrait être une bonne voie pour voir si une telle interaction est possible, mais je n'ai pas pu approfondir cette piste.
- Le modèle ne prend pas en compte les interaction inter-couches. Il est difficile d'anticiper les effets de ceux-ci.
- Un dernier point très important est que l'ordre obtenu (homogène  $\rightarrow$  partiel ordonné  $\rightarrow$  homogène) ne doit être présent que pour certains stades et pas pour tous. Le sous réseau  $A$  des stades 1', 2 et 1 doit être rempli de manière homogène (vide ou plein) sans possibilité d'y avoir un remplissage partiel. C'est pourquoi le modèle est incomplet et il faudrait ajouter un paramètre structurel qui permettrait de différencier ces stades et faire apparaître l'interaction à 3 corps. Le prochain chapitre sera d'ailleurs consacré à la différence de structure entre le graphite lithié et délithié. Nous allons d'abord voir une autre façon, plus simple, de faire

apparaître des domaines de remplissage partiel.

## 5.2 Atténuation de l'attraction

Ajouter une interaction répulsive à 3 corps n'est pas le seul moyen d'obtenir la configuration de la figure 5.1. La répulsion forte  $\varepsilon_1$  est évidemment nécessaire pour éviter qu'il y ait des atomes de lithium sur des sites voisins dans le plan. Si au lieu d'être attractive, l'interaction  $\varepsilon_2$  était répulsive, les atomes de lithium tenteraient d'avoir le moins possible de voisins sur le sous réseau  $A$ . Ainsi, pour un remplissage d'environ  $2/3$  pour ce sous réseau, les atomes de lithium auraient un minimum de 3 voisins. Et le minimum est justement pour cette configuration ordonnée. Il est cependant peu probable que l'interaction  $\varepsilon_2$  (et donc  $\Omega_a$ ) soit répulsive. Les interactions entre atomes de lithium sont généralement modélisées avec un potentiel de Lennard-Jones [110, 111].

L'idée est quand même intéressante. En effet, sans aller jusqu'à changer le signe de  $\Omega_a$ , diminuer son intensité permettrait de favoriser le désordre via la compétition entre entropie et enthalpie. L'enthalpie est à l'origine du fait que des domaines de composition intermédiaire (loin de 0 ou 1) sont instables. Si elle est défavorisée via la valeur de  $\Omega_a$ , de tels domaines pourraient apparaître. Si nous ne considérons qu'une seule couche, cela ne fonctionnerait pas. Si le désordre est favorisé, il n'y a même pas de domaines, seulement une composition homogène dans toute la particule. Pourtant, si nous regardons la formule du taux de croissance pour  $\omega_2$ , nous pouvons nous apercevoir que même si  $\Omega_a = 0$ , ce taux de croissance peut être positif. Il suffit que

$$\Gamma_2 = N_V \left( -\frac{k_B T}{\bar{c}(1-\bar{c})} + 2\Omega_b - 2\Omega_c(\bar{c}+1) \right) > 0 \quad (5.16)$$

Ce qui est vérifié si

$$\Omega_b > \frac{k_B T}{2\bar{c}(1-\bar{c})} + \Omega_c(\bar{c}+1) \quad (5.17)$$

Cette dernière équation nous indique que l'interaction aux seconds voisins d'intensité  $\Omega_b$  doit être assez forte pour pouvoir avoir des domaines et un stade 2 malgré l'absence d'interaction intra-plan. Afin d'étudier cette éventualité, des simulations de décomposition ont été lancées en appliquant



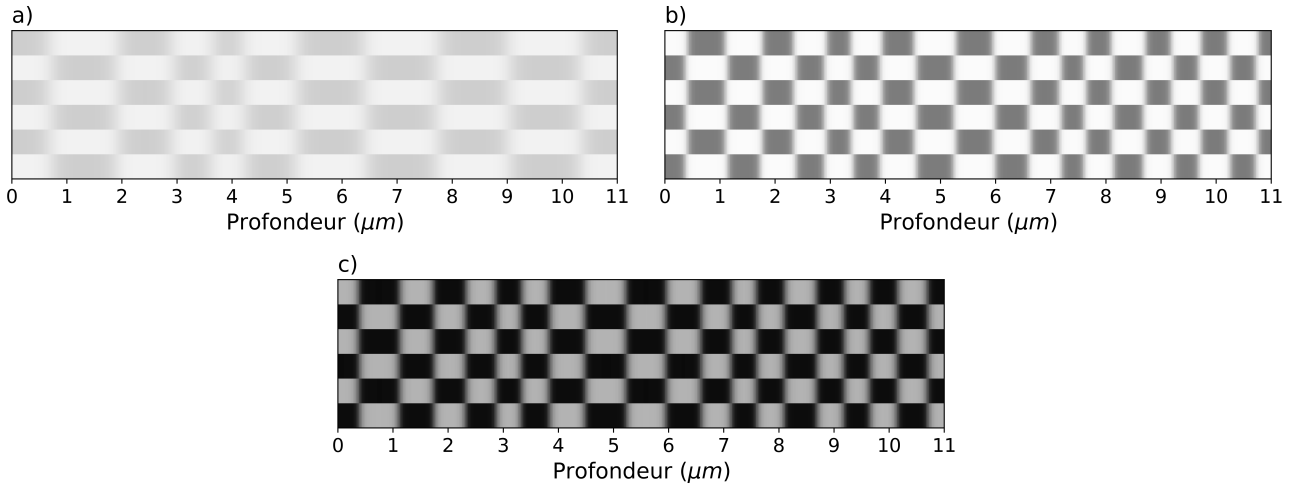


FIGURE 5.5 – Simulations de décomposition spinodale pour des compositions moyennes globales initiales de  $\bar{c} = 0.2$  (a)  $\bar{c} = 0.3$  (b) et  $\bar{c} = 0.7$  (c).

$\Omega_a = 0$ . Les stades qui nous intéressent sont les stades  $2L$  et  $3L$  donc la simulation a une composition moyenne globale de  $\bar{c} = 0.3$ , la même que celle qui a été utilisée dans la figure 3.1. Afin de voir ce qu'il se passerait à une composition globale moyenne plus élevée (où les stades « $L$ » n'existent pas), une simulation de décomposition à  $\bar{c} = 0.7$  a également été lancée. Enfin, les stade « $L$ » apparaissant à des composition moyennes faibles, une simulation de décomposition à  $\bar{c} = 0.2$  a également été effectuée. Selon l'équation 5.17, en gardant la même valeur de  $\Omega_c = 0.16$  que précédemment, il faut que  $\Omega_b > 3.32$  pour  $\bar{c} = 0.2$ ,  $\Omega_b > 2.58$  à  $\bar{c} = 0.3$  et  $\Omega_b > 2.66$  pour la simulation à  $\bar{c} = 0.7$  pour que  $\Gamma_2$  soit positif et que le stade 2 puisse apparaître. La figure 5.5 montre les trois simulations en question. Elles ont donc été faites pour une valeur choisie  $\Omega_b = 3.5$ . Les images (a), (b) et (c) de cette figure montrent les simulations pour  $\bar{c} = 0.2$ ,  $\bar{c} = 0.3$  et  $\bar{c} = 0.7$  respectivement longtemps après la décomposition.

À  $\bar{c} = 0.3$  (b), le seul stade présent est le stade  $2L$ , c'est à dire un stade 2 mais avec des domaines de composition intermédiaire à la place des domaines de forte composition. Les domaines condensés ont une composition d'environ  $c_i \approx 0.6$ . Cela montre bien que la méthode peut donner des domaines de composition intermédiaire donc qu'elle devrait pouvoir modéliser les stades « $L$ ». Pour cette composition, nous pourrions nous attendre à avoir effectivement le stade  $2L$  majoritairement. Il semble cependant que le stade  $2L$  soit le seul qui puisse être modélisé avec cette méthode. À

$\bar{c} = 0.2$ , il y a des domaines très dilués et des domaines très légèrement concentrés. Les domaines plus dilués sont à  $c_i \approx 0.11$  tandis que les domaines plus concentrés à  $c_i \approx 0.3$ . Pour cette composition moyenne globale, nous aurions plutôt dû voir le stade  $3L$  [30, 44] si nous comparons nos résultats avec l'expérimental. Plus étrange encore, à  $\bar{c} = 0.7$ , la particule serait effectivement en stade 2 selon une transformée de Fourier discrète. Cette fois-ci les domaines de composition intermédiaire sont bien présents et avec une composition locale  $c_i \approx 0.4$  mais ils coexistent avec des domaines très concentrés.

Comme nous aurions pu nous y attendre, supprimer l'interaction aux seconds voisins en intracouches ( $\Omega_a$ ) favorise effectivement l'entropie et donc le désordre. Il devient alors possible pour toutes les compositions locales d'apparaître. L'interaction intra-plan est généralement ce qui permet d'obtenir des domaines de forte et faible composition mais l'ASL suivie des simulations ont permis de montrer que les interactions inter-plan pouvaient également remplir ce rôle. Cette solution a l'avantage d'être très simple à implémenter mais elle a également ses inconvénients. Si elle permet l'apparition de domaines de composition intermédiaire, nous n'avons pas réussi à obtenir un autre stade que le stade  $2L$ . De plus, ce n'est pas physique de simplement supprimer l'attraction aux seconds voisins intra-plan car c'est de là que découle le terme de gradient. S'il n'y a pas de terme de gradient, les taux de croissance  $\omega$  ne sont pas des polynômes d'ordre 4 mais des polynômes d'ordre 2. Cela implique que si un mode est croissant, les longueurs d'ondes qui tendent vers 0 (les nombres d'onde qui tendent vers  $\infty$ ) ont une croissance infiniment rapide. Plutôt que de vraiment supprimer  $\Omega_a$ , une solution serait probablement de réduire son influence sous certaines conditions via une force qui agirait dans un sens opposé. Ces conditions feraient en sorte qu'à composition élevée ( $\bar{c} > 0.5$ ),  $\Omega_a$  a une pleine influence alors qu'à plus faible composition, l'interaction attractive est écrantée. Il faut aussi permettre l'apparition du stade  $3L$  et peut-être même  $4L$ . Comme pour la section précédente, coupler cette méthode avec un paramètre structurel pourrait être la solution [106].

## 5.3 Conclusion

Nous avons dans ce chapitre proposé deux pistes pour traiter la problématique des domaines semi-concentrés que le modèle dans les chapitres précédents ne peut pas modéliser. Ces deux solutions concernent la modification des interactions intra-couches entre les atomes de lithium. La première consiste en l'ajout d'une interaction à 3 corps à l'état microscopique entre les atomes de lithium voisins tandis que la seconde propose une approche empirique directement à l'échelle mésoscopique afin d'atténuer l'attraction déjà présente.

Les calculs d'énergie libre réalisés pour la première méthode nous permettent de dire qu'il est tout à fait possible d'obtenir des domaines semi-denses ordonnés en ajoutant une répulsion à 3 corps. En ajustant l'intensité de cette répulsion, il est possible de contrôler l'apparition de ces domaines en fonction de la composition moyenne. Il est cependant difficile de l'intégrer au modèle précédent afin de réaliser des simulations mais il suffirait d'ajouter un paramètre d'ordre pour le taux de remplissage du sous-réseau en question.

Les simulations réalisées pour la seconde méthode montrent également qu'il est possible d'obtenir le stade  $2L$  très simplement. Le problème est alors que d'autres stades qui ne sont pas observés expérimentalement apparaissent si on se contente uniquement de supprimer le terme d'interaction attractive entre les atomes de lithium au sein d'une couche.

Ces deux méthodes sont cependant incomplètes. Le terme de gradient  $\kappa$  vient justement des interactions, notamment attractives, entre atomes de lithium. Modifier ces interactions en ajoutant une répulsion ou en atténuant l'attraction devrait modifier ce terme. Cela n'a pas du tout été pris en compte ici. Il manque également un paramètre supposé relativiser ces changements. En effet, si l'atténuation de  $\Omega_a$  permet de faire apparaître les domaines semi-condensés, ces domaines ne doivent plus apparaître quand le taux de lithiation est supérieur à environ 0.5. La même observation peut être faite pour la répulsion à 3 corps. Il faut donc un paramètre dépendant de la composition moyenne qui puisse annuler ces changements. Le glissement des plans de graphène pourrait justement remplir ce rôle.

Le prochain chapitre sera donc consacré au glissement des plans de graphène pendant la lithia-

tion. Nous allons tenter de comprendre comment l'insertion de lithium induit des changements de structure du graphite et comment ces changements impactent à leur tour l'organisation du lithium.

## Chapitre 6

# Vers un nouveau modèle : Décalage des plans de graphène

En plus de la composition intermédiaire, il y a un autre phénomène qui intervient lors de l'intercalation du lithium dans le graphite : le décalage des plans de graphène. Le principe est simple, il suffit de s'intéresser à la structure cristallographique du graphite lithié. Le graphène a une structure en rayon de miel ou nid d'abeille, c'est à dire que les atomes de carbone s'organisent en hexagones sur un plan. Le graphite est un empilement de plans de graphènes. Lorsqu'il n'y a pas de lithium, les atomes de carbone ne sont pas alignés d'un plan au suivant : un atome de carbone se retrouve en face du centre d'un hexagone. Le graphite pur peut avoir deux empilement, l'empilement  $2H$  ( $ABABAB$ ) et l'empilement  $3R$  ( $ABCABC$ ), ces empilements sont schématisés dans la figure 6.1 prise de [10]. La configuration  $2H$  est plus stable que le  $3R$  donc c'est celle que nous étudions. À l'inverse, lorsqu'il y a des atomes de lithium entre deux feuilles de graphène, les atomes de carbone s'alignent et se retrouvent les uns au dessus des autres.

La figure 6.2 montre la succession des stades en lithiation (flèches vertes en haut) et délithiation (en bas). Pour simplifier, les stades ont sur la figure la représentation dite de Rudorff-Hofmann [35], c'est à dire que le stade fait toute la couche. Comme je le montre sur cette figure, la succession des stades est ainsi

— Lors de l'insertion :

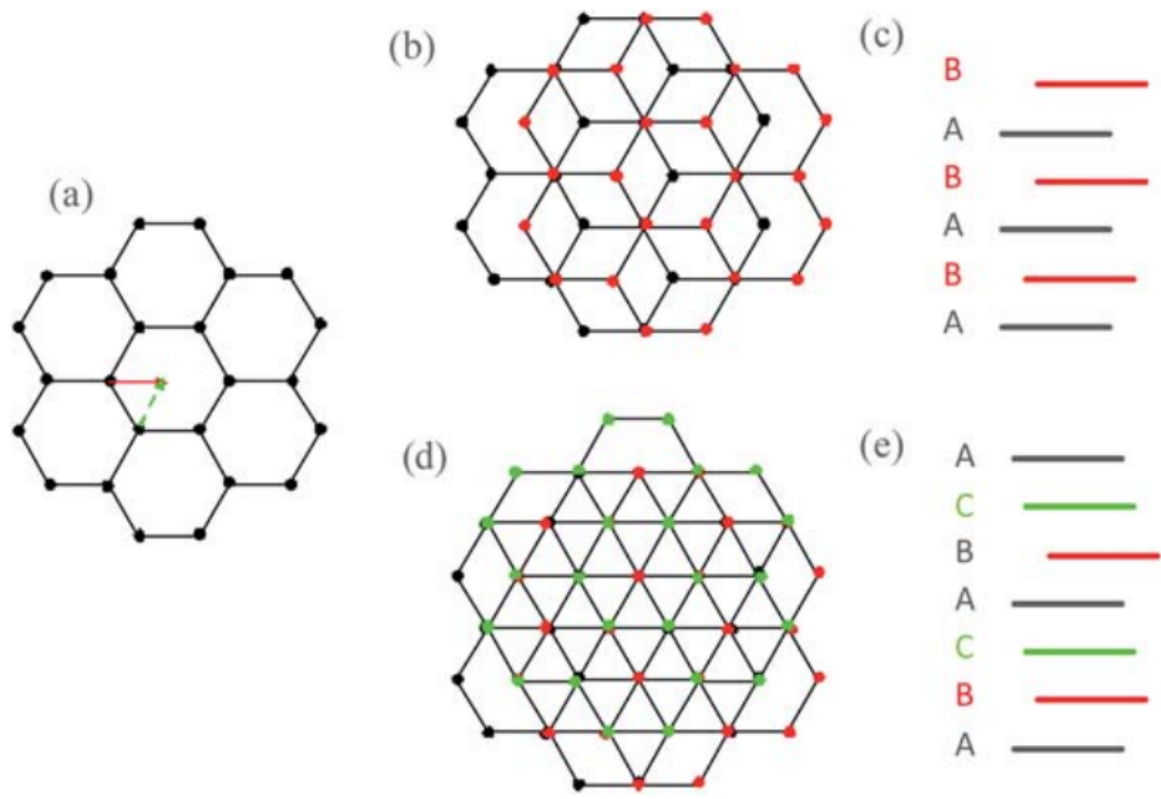


FIGURE 6.1 – Schéma montrant les différences d'empilement entre le graphite  $2H$  (b et c) et le graphite  $3R$ (d et e) pris de  $[10]$ . En (a), vue du dessus des plans de graphène face à face. La ligne pleine rouge et la ligne en tirets verte indiquent deux directions possible pour le décalage. En (b) et (d), vue du dessus des différents plans de graphène. Il y a deux positions, A et B, pour (b) et trois, A, B et C, pour (d). Les points noirs sont en A, les points rouges en B et les points verts en C. Sur (c) et (e), vue en coupe des plans.

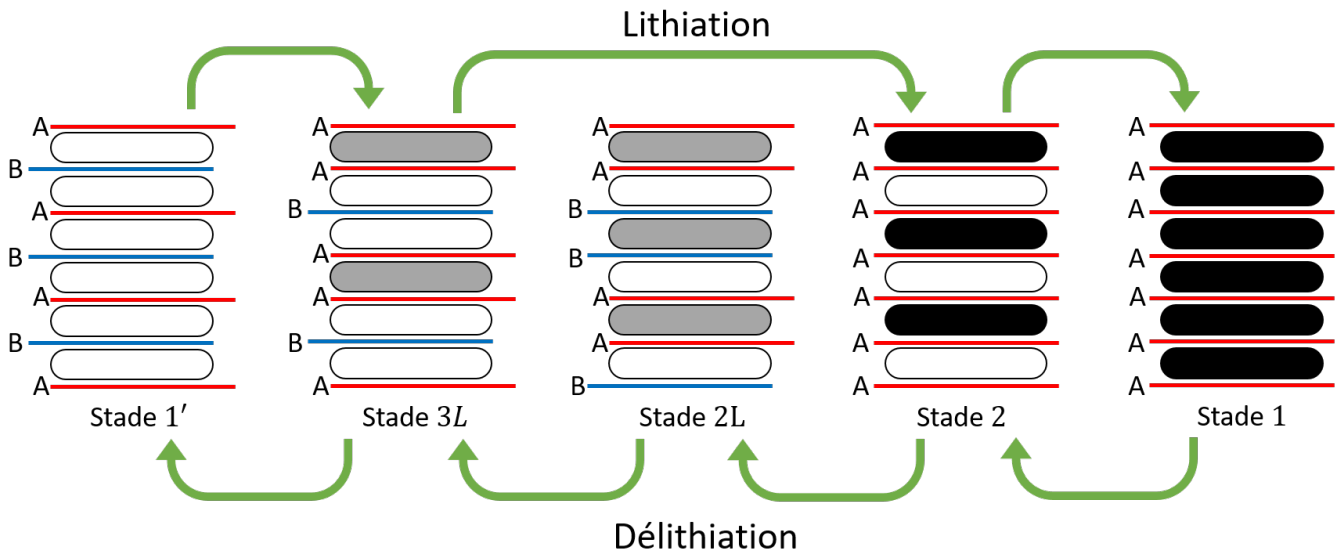


FIGURE 6.2 – Succession des stades en prenant en compte le décalage des plans de graphène et le remplissage partiel. Les feuillets en rouge sont tous en face (placement A) et ceux en bleu aussi mais pas en face des rouges (placement B). Les flèches vertes indiquent l'ordre si c'est une lithiation ou une délithiation.

- Stade 1', le stade homogène dilué. Les plans de graphène voisins sont décalés les uns par rapport aux autres
- Stade 3L, un stade 3 avec des domaines dilués et des domaines de composition intermédiaire. Les plans de graphène sont décalés lorsqu'ils entourent un domaine dilué et en face lorsqu'ils entourent un domaine de composition intermédiaire.
- Stade 2 avec un domaine concentré 1 couche sur 2. Les plans de graphène sont tous en face, aussi bien autour des domaines concentrés que des domaines dilués.
- Stade 1, homogène plein. Tous les plans de graphène sont en face, comme pour le stade 2.
- Lors de la désinsertion :
  - Stade 1.
  - Stade 2.
  - Stade 2L, un stade 2 avec des domaines dilués et des domaines de composition intermédiaire. Comme le stade 3L, les plans de graphène sont en face autour des domaines semi concentrés et décalés autour des domaines dilués. Ce stade ressemble donc au stade

Paramètre	Valeur
$N_z$	6 [-]
$T = T_{\text{ref}}$	298 [K]
$\Omega_a$	2.5 [-]
$\Omega_b$	0.9 [-]
$\Omega_c$	0.16 [-]
$\kappa$	$6 \cdot 10^{-7}$ [J · m <sup>-1</sup> ]
$L$	$1.1 \cdot 10^{-5}$ [m]
$c_{\text{max}}$	$3 \cdot 10^4$ [mol · m <sup>-3</sup> ]
$D$	$1.25 \cdot 10^{-12}$ [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]
$A$	$1.2 \cdot 10^7$ J · m <sup>-3</sup>

TABLE 6.1 – Paramètres pour les simulations avec décalage des plans

2 mais avec des différences flagrantes. Il n’apparaît que brièvement et uniquement lors de la désinsertion. Ce stade est donc source d’hystérèse, une asymétrie entre charge et décharge.

— Stade  $3L$ .

— Stade  $1'$ .

La problématique des domaines semi-concentrés a été étudiée dans le chapitre précédent, nous allons maintenant nous intéresser aux décalage des feuillets de graphène. Il y a deux principaux phénomènes que nous avons tenté de comprendre à ce sujet. S’il est évident que les atomes de lithium ont une influence sur l’évolution du décalage des plans, il faut aussi prendre en compte que le décalage des plans peut avoir une rétroaction sur les interactions entre les atomes de lithium. Nous allons donc chercher un moyen de coupler au mieux le décalage des plans et le lithium inséré. Le second concerne la cohérence de ces décalages. La figure 6.2 ne montre pas les domaines mais une question se pose sur la transition entre la configuration  $A$  et  $B$  au sein d’un même feuillet. En effet comme le stade  $3L$  comporte des domaines, il y a un endroit où il y a une transition entre un domaine semi-concentré et un domaine dilué sur la même couche. Les feuillets de graphène passeront donc de la configuration  $AA$  (ou  $BB$ ) à  $AB$ . Pour que cela soit possible, il faudrait inclure des distorsions élastiques dans le plan.

Le tableau 6.1 répertorie les paramètres qui seront utilisés et leurs valeurs. Sauf mention du contraire, tous les paramètres auront les valeurs notées dans ce tableau.



## 6.1 Modèle de décalage des plans

Nous allons dans un premier temps introduire des variables pour caractériser les déplacements. La composition  $c_i$  est placée entre les plans de graphène, sur la couche  $i$ . Pour les feuillets de graphène, j'utiliserai l'indice  $i + \frac{1}{2}$ . Les feuillets ont une position initiale de base  $P_{i+\frac{1}{2}}$ . Lorsqu'ils bougent, ils se retrouvent dans la position  $p_{i+\frac{1}{2}} = P_{i+\frac{1}{2}} + u_{i+\frac{1}{2}}$  avec  $u_{i+\frac{1}{2}}$  le déplacement du feuillet en question. Nous pouvons donc utiliser la variable  $u_{i+\frac{1}{2}}(x, t)$  pour suivre les déplacements locaux de chaque feuillet. Il y a une autre notion qui, au lieu de suivre le déplacement de chaque plan indépendamment, décrit la différence de déplacement entre deux feuilles de graphène. Ce terme est généralement appelé «shift» ou «sliding» qu'en français j'appellerai glissement. Le glissement étant une différence entre deux feuillets, il est défini entre les feuillets comme la composition

$$\phi_i(x, t) = \frac{u_{i+\frac{1}{2}}(x, t) - u_{i-\frac{1}{2}}(x, t)}{a}. \quad (6.1)$$

Où  $a$  est la longueur caractéristique entre deux atomes qui permet d'adimensionner  $\phi_i$  si  $u_{i+\frac{1}{2}}$  est une longueur. Selon la direction du déplacement, cela peut correspondre au paramètre de maille. L'énergie libre introduite dans la section 2.1.2 peut encore être utilisée mais il faut ajouter un potentiel correspondant à l'interaction entre les plans de graphène et les atomes de lithium. Ce potentiel peut avoir plusieurs formes.

Nous avons d'abord essayé un modèle générique qui pourrait correspondre à un réseau rectangulaire. Dans ce modèle, un atome de carbone formant le réseau de graphène peut se décaler d'une demi distance inter atomique.

$$V_1(c_i, \phi_i) = A \left( \frac{c}{c_{tr}} - 1 \right) [\cos(2\pi\phi) - 1] \quad (6.2)$$

avec  $c_{tr}$  la composition de transition, la composition en dessous de laquelle, l'empilement AB est favorable et au dessus de laquelle AA est favorable. Ici,  $c_{tr} = 0.25$ . Ce potentiel prend la forme d'une onde avec  $A$  comme amplitude. Si nous avons laissé ce paramètre avec une valeur de 1 dans un premier temps en adimensionné, nous avons pris ceux de [112] et [113] pour les simulations.

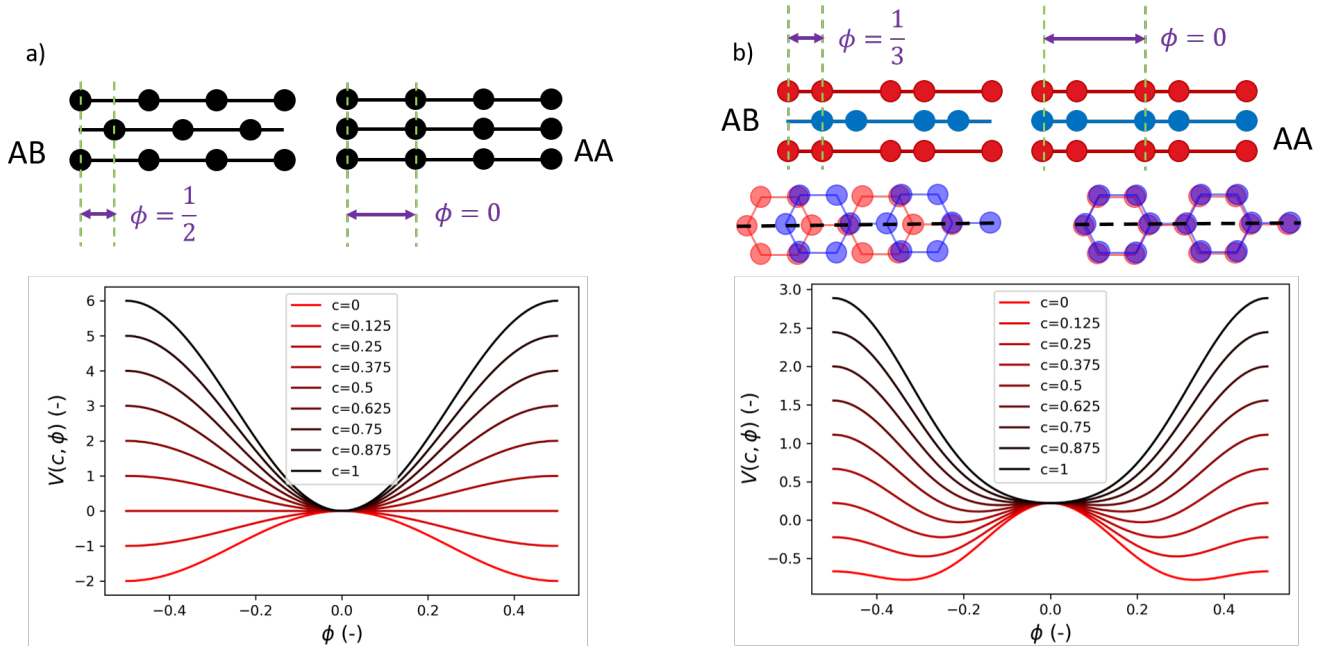


FIGURE 6.3 – Représentation schématique des configurations modélisées par les potentiels  $V_1$  (a) et  $V_2$  (b). Les potentiels sont tracés en fonction du glissement  $\phi_i$  pour différentes compositions de 0 à 1.

Nous avons choisi de prendre l'empilement  $AA$  comme référence pour  $\phi_i = 0$ . Bien que ce ne soit pas l'empilement de base du graphite pur, les atomes de carbone sont alignés. Dans la formule de  $V_1$ , lorsqu'il n'y a pas de déplacement ( $\phi_i = 0$ ),  $V(c_i, 0) = 0$ . Quand il y a un déplacement dans les deux sens ( $\phi$  positif ou négatif), l'énergie va évoluer. La composition  $c_{tr}$  est la composition de transition, celle à laquelle il est favorable énergétiquement pour le système de passer de  $AB$  à  $AA$ . Quand la composition est faible (inférieure à  $c_{tr}$ , la configuration optimale doit être  $AB$  (voir figure 6.2) donc le minimum doit être obtenu pour  $\phi = 0.5$ . Lorsque la composition est supérieure à  $c_{tr}$ , la configuration optimale est  $AA$  donc le minimum est obtenu pour  $\phi = 0$ . La figure 6.3 a) montre une représentation schématique des feuillets dans une direction où les atomes sont équidistants. Le tracé de  $V_1(c_i, \phi_i)$  montre bien le minimum à  $\phi_i = 0.5$  pour  $c_i$  petit (clair) et à  $\phi_i = 0$  pour  $c_i$  grand (foncé).

Dans un article en 2013, Alden *et al.* [112] montrent le paysage énergétique de deux couches de graphène superposées en fonction du glissement dans les différentes directions. Leur paysage peut

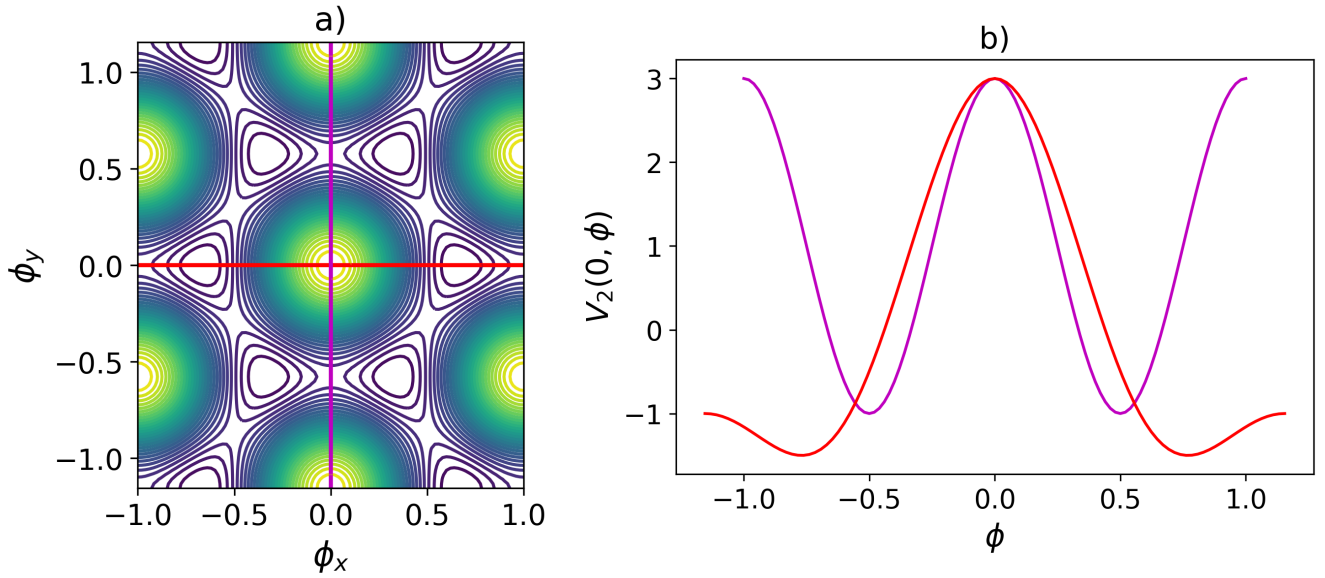


FIGURE 6.4 – Paysage énergétique calculé avec l'équation 6.3. Les lignes rouge et magenta montrent deux directions caractéristiques.

s'écrire avec la fonction

$$V(c_i, \vec{\phi}_i) = A \left( \frac{c_i}{c_{tr}} - 1 \right) \sum_{l=1}^3 \cos(2\pi \vec{k}_l \cdot \vec{\phi}_i / a) \quad (6.3)$$

Qui dépend des glissements sous forme de vecteurs. Les vecteurs  $\vec{k}_l$  sont donnés par

$$\begin{aligned} k_1 &= (1, 0), \\ k_2 &= (-1/2, \sqrt{(3)}/2), \\ k_3 &= (-1/2, -\sqrt{(3)}/2). \end{aligned} \quad (6.4)$$

La figure 6.4 montre le paysage énergétique en contours calculé avec l'équation 6.3. Nous pouvons voir que selon la direction du déplacement selon l'axe  $x$  ou l'axe  $y$ , le profil n'est pas exactement le même. C'est normal étant donné la structure «triangulaire» du réseau hexagonal des atomes de carbone au sein du graphène. Les courbes en rouge et bleu sur la figure 6.3 montrent qu'en vérité, pour le graphite, le décalage peut être de  $1/3$  ou  $-1/3$ . Les deux décalages ne forment pas la même configuration contrairement au cas où nous avons considéré un décalage d'une demi période.

Lorsqu'il y a du lithium, il doit y avoir un minimum quand les atomes de carbone sont en face ( $AA$ ) et un maximum lorsque la liaison entre deux atomes de carbone est en face d'un hexagone ( $SP$  selon [112]) où est censé se trouver un atome de lithium). Cela correspond à la courbe en magenta sur la figure 6.4. Lorsqu'il n'y a pas de lithium, il y a un maximum lorsque les atomes de carbone sont face à face ( $AA$ ). Il y a des minimums lorsque qu'un atome de carbone est exactement en face d'un hexagone ( $AB$  ou  $BA$ ). Ces minimums sont séparés dans un sens par le maximum en  $AA$  mais aussi dans l'autre par le maximum en  $SP$ . La courbe en rouge sur 6.4 montre ce profil énergétique. Un potentiel permettant de reproduire ce profil énergétique est une somme de cosinus pondérés par une fonction dépendant de la composition.

$$V_2(c_i, \phi_i) = A \left[ \cos(4\pi\phi_i) + 2 \left( 1 + \frac{c_i}{c_{tr}} \right) (\cos(2\pi\phi_i) - 1) \right] \quad (6.5)$$

Dans la prochaine section, nous allons reprendre le premier potentiel (figure 6.3 a)) et tenter de l'inclure au modèle d'énergie. Cela nous permettra comme dans les sections 2.2.2 et 5.1 de calculer l'énergie libre pour les différents stades qui vont apparaître.

## 6.2 Énergie libre avec glissements

Pour faire un parallèle avec la section 2.2.2 et la figure 2.2.2, la figure 6.5 montre la succession des stades mais avec les variables  $c_i$  et  $\phi_i$  placées en fonction de la couche.

Nous allons utiliser le potentiel  $V_1$  présenté dans l'équation 6.2. La nouvelle énergie s'obtient en ajoutant l'énergie libre  $G$  montrée dans l'équation 2.5 et le potentiel d'interaction entre carbone et lithium  $V_1$

$$G^* = G + \int \int \sum_{i=1}^{N_z} V_1(c_i, \phi_i) dV \quad (6.6)$$

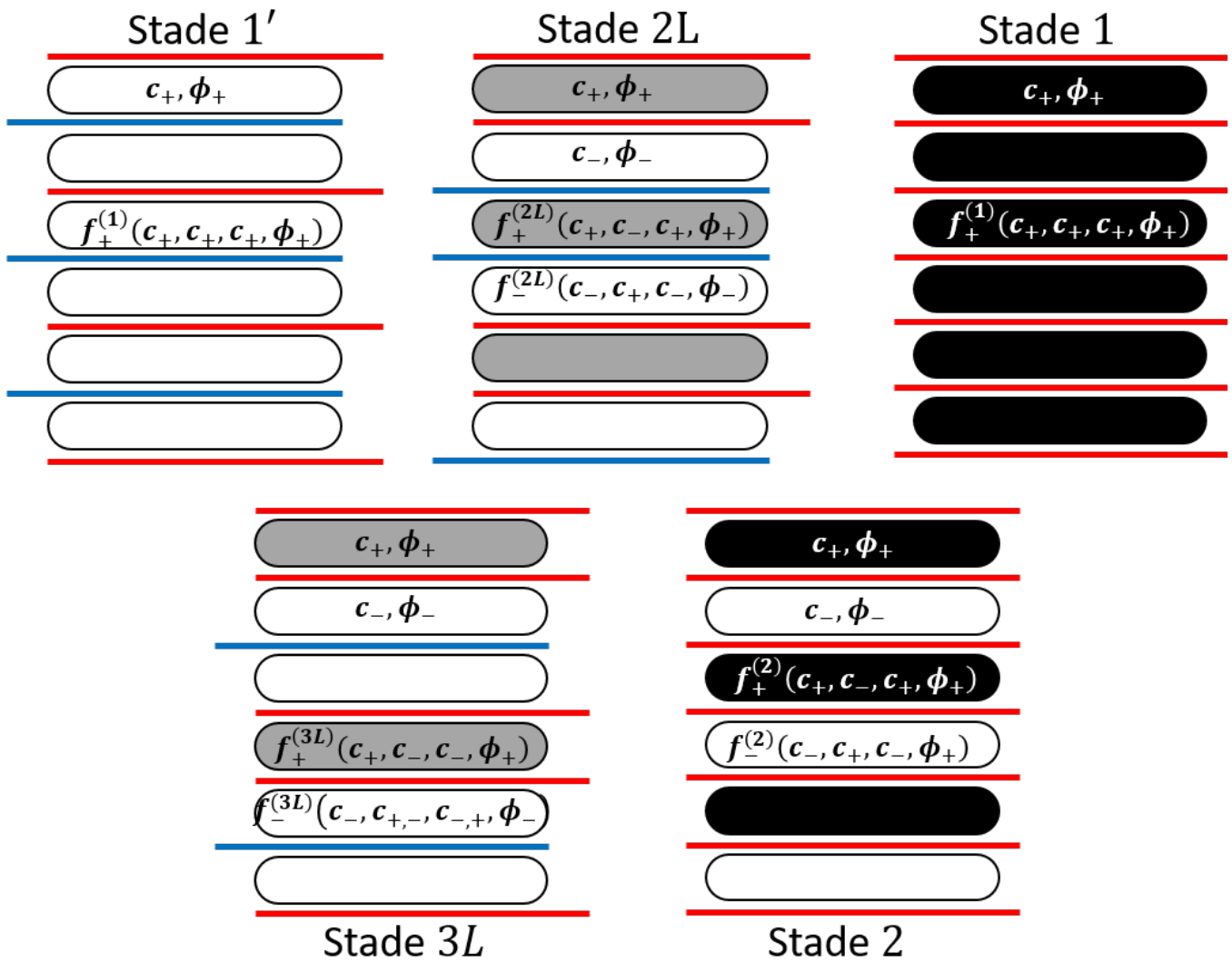


FIGURE 6.5 – Succession des stades et paramètres en fonction de la couche.

Et la densité d'énergie devient donc

$$\begin{aligned}
f(c_i, c_{i\pm 1}, c_{i\pm 2}, \phi_i) = & N_V k_B T_{ref} \left( \frac{T}{T_{ref}} [c_i \ln(c_i) + (1 - c_i) \ln(1 - c_i)] + \Omega_a c_i (1 - c_i) \right. \\
& + \frac{\Omega_b}{2} c_i (c_{i+1} + c_{i-1}) + \frac{\Omega_c}{2} c_i [c_{i+2} (1 - c_{i+1}) + c_{i-2} (1 - c_{i-1})] \left. \right) \\
& + A \left( \frac{c}{c_{tr}} - 1 \right) [\cos(2\pi\phi_i) - 1]
\end{aligned} \tag{6.7}$$

Comme avant, nous allons distinguer les différents stades et leur configuration selon la composition dans les couches mais aussi maintenant selon les glissements.

Les stades homogènes 1' et 1 ont la même composition  $c_+$  et le même glissement  $\phi_+$  partout. La densité d'énergie libre dans toutes les couches est donc  $f_+^{(1)}(c_+, c_+, c_+, \phi_+)$ .

Le stade 3L a une couche sur 3 avec une composition  $c_+$  et un glissement  $\phi_+$  et les autres couches avec une composition  $c_-$  et un glissement  $\phi_-$ . Les couches semi pleines ont une densité d'énergie de  $f_+^{(3L)}(c_+, c_-, c_-, \phi_+)$ . Les couches vides ont une énergie de  $f_-^{(3L)}(c_-, c_{+,-}, c_{-,+}, \phi_-)$  où  $c_{+,-}$  désigne les couches au dessus et en dessous simultanément.

Le stade 2L a une couche sur deux avec  $c_+$  et  $\phi_+$  comme composition et glissement et  $c_-$  et  $\phi_-$  pour les autres. La densité d'énergie est  $f_+^{(2L)}(c_+, c_-, c_+, \phi_+)$  pour les couches semi-condensées et  $f_+^{(2L)}(c_-, c_+, c_-, \phi_-)$  pour les vides.

Le stade 2 est comme le stade 2L au niveau de la composition mais le glissement est le même,  $\phi_+$  partout.

Afin de réaliser les minimisations, j'ai réutilisé la substitution qui exprime  $c_-$  en fonction de  $c_+$  et de  $\bar{c}$ . Pour le stade 2 par exemple, il faudrait normalement calculer à la fois

$$\frac{\partial(f_+^{(2)}(c_+, \bar{c}, \phi_+) + f_-^{(2)}(c_+, \bar{c}, \phi_+))}{\partial c_+} = 0 \text{ et } \frac{\partial(f_+^{(2)}(c_+, \bar{c}, \phi_+) + f_-^{(2)}(c_+, \bar{c}, \phi_+))}{\partial \phi_+} = 0$$

. Il n'est pas nécessaire de résoudre ces équations pour toutes les valeurs de  $\phi_+$  et  $\phi_-$ . L'énergie n'est minimale que si  $\phi_+$  et  $\phi_-$  valent 0 ou  $\frac{1}{2}$ . Pour les stades homogènes, il y a donc deux possibilités :  $\phi_+ = 0$  et  $\phi_+ = 1/2$ . C'est pareil pour le stade 2 qui a la même succession de glissements que le

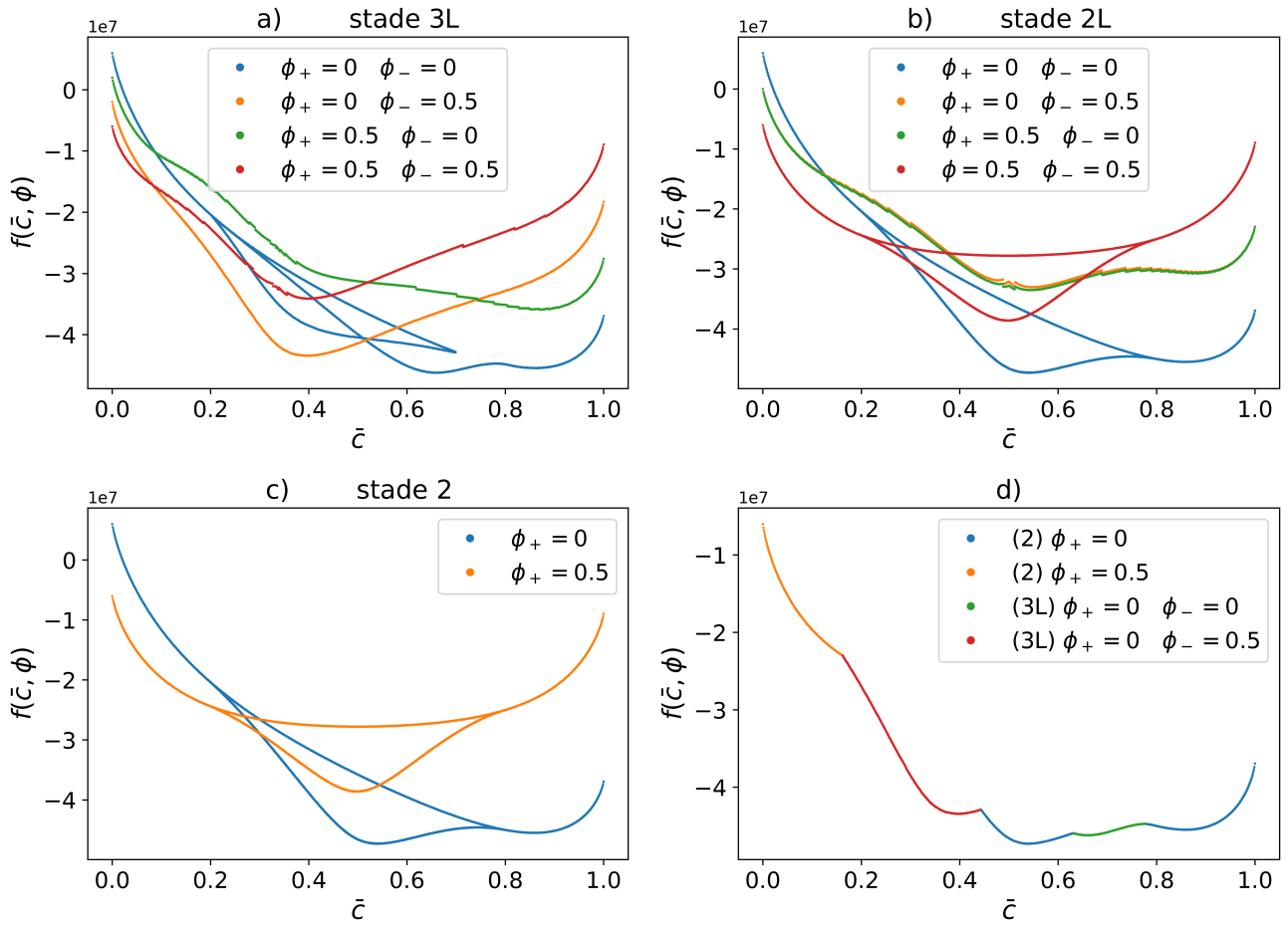


FIGURE 6.6 – Densité d'énergie libre des différentes configurations pour les stades  $3L$  (a),  $2L$  (b) et  $2$  (c) en fonction de la composition moyenne. La courbe (d) résume en montrant pour chaque valeur de la composition quelle configuration a l'énergie la plus faible parmi toutes.

stade 1. Pour le stade  $3L$ , il y a 4 possibilités :  $\phi_+ = 0$  et  $\phi_+ = 0$ ,  $\phi_+ = 0$  et  $\phi_+ = 1/2$ ,  $\phi_+ = 1/2$  et  $\phi_+ = 0$  et enfin  $\phi_+ = 1/2$  et  $\phi_+ = 1/2$ . C'est pareil pour le stade  $2L$  qui a aussi 4 possibilités. Il suffit donc de minimiser l'énergie pour les 12 cas.

Les résultats de ce calcul sont présentés sur la figure 6.6. L'image (a) montre les densités d'énergie libre du stade  $3L$  pour les 4 différentes configurations. Nous pouvons observer quelle configuration est la plus faible en énergie en fonction de la composition moyenne. Pour une très faible composition, la configuration où toutes les couches sont décalées d'une demi période (rouge) est favorable. Cela correspond au stade  $1'$  car pour cette composition-là, il n'y a pas de séparation de phase pour faire des domaines de forte et faible composition. Alors que la composition augmente et jusqu'à  $\bar{c} \approx 0.5$ , c'est la courbe orange, pour laquelle  $\phi_+ = 0$  et  $\phi_- = 0.5$ . C'est à dire que les couches entre lesquelles

la composition est faible sont décalées et les pleines sont en face. C'est la définition du stade  $3L$  dans le sens où les couches pleines sont en face et les vides sont décalées. Enfin, à partir de  $\bar{c} \approx 0.5$ , la courbe bleue est en dessous, elle indique que toutes les couches sont en face et à partir de  $\bar{c} \approx 0.8$  il n'y a plus de domaines de faible composition, cela correspond au stade 1.

L'image (b) montre les densités pour le stade  $2L$ . Sur ce graphique, les seules courbes qui sont les plus faibles en énergie sont celles où les couches sont toutes décalées ou toutes en face. À faible composition, les couches sont toutes décalées et à plus forte composition, elles sont toutes en face. Les configurations où les domaines pleins sont dans des couches en face ( $\phi_+ = 0$ ) et les domaines vides sur des couches décalées ( $\phi_- = 0.5$ ) sont représentées en orange (où  $c_+$  sont les composition fortes) et vert (où  $c_-$  sont les compositions fortes). L'image (c) est pour le stade 2 qui est finalement identique au stade  $2L$  si  $\phi_+ = \phi_-$ . Le stade  $2L$  avec une alternance de glissements n'est donc pas favorable en énergie selon cette représentation.

L'image (d) reprend toutes les courbes précédentes mais en ne gardant pour chaque valeur de  $\bar{c}$  que la courbe avec la plus faible énergie parmi les 10 précédentes. Cette courbe montre qu'à faible composition, un stade 2 avec toutes les couches décalées est favorable. Étant donné que c'est pour  $\bar{c} < 0.2$ , cela correspondrait plutôt au stade  $1'$  car il n'y a pas encore de décomposition pour ces compositions-là. Le stade favorable ensuite est le stade  $3L$  avec les couches pleines en face et les vides décalées (comme il est défini). Il y a ensuite le stade 2 avec toutes les couches en face. Il est suivi d'un stade  $3L$  pour lequel toutes les couches sont en face mais ce stade n'apparaît pas. En effet, nous traçons la double tangente entre les deux courbes bleues, la ligne ne passe pas par la courbe verte. En dernier, le stade 2 tout en face revient mais comme pour les faibles compositions, ici pour  $\bar{c} > 0.8$ , c'est le stade 1.

Si nous traçons l'enveloppe convexe, la succession en ce qui concerne les décalages serait comme suit :

- Stade  $1'$  seul,
- Stade  $1'$  + stade  $3L$ ,
- Stade  $3L$  seul,



- Stade  $3L$  + stade 2,
- Stade 2 seul,
- Stade 2 + stade 1,
- Stade 1 seul.

Ce qui est bien la succession montrée en figure 6.2 au niveau des glissements. Le remplissage partiel comme présenté au chapitre précédent donc les domaines condensés du stade  $3L$  dans les résultats de ce chapitre sont denses et pas seulement semi denses. Les résultats sont quand même très bons avec le potentiel ajouté  $V_1$ . Le minimum du potentiel  $V_1$  montré en 6.3 a) pour des fortes compositions ( $c_i > c_{tr}$ ) est obtenu pour des atomes de carbone en face ( $\phi_i = 0$ ), donc une configuration  $AA$ . Quand il y a des faibles compositions ( $c_i < c_{tr}$ ), le minimum est pour  $\phi_i = \pm 0.5$  donc des atomes décalés. Il y a donc une transition discrète brusque entre  $c_i < c_{tr}$  et  $c_i > c_{tr}$ . Le minimum du potentiel  $V_2$  en revanche dépend de la composition de manière continue. Cela implique qu'il peut également y avoir des interfaces avec une épaisseur non nulle entre les endroits en  $AA$  et les endroits en  $AB$ . La minimisation d'énergie sera donc bien plus difficile car il y a une infinité de combinaison et le glissement favorable est un degré de liberté à part entière plutôt que simplement un paramètre comme pour  $V_1$ .

Nous avons étudié des potentiels qui peuvent être ajoutés au modèle pour obtenir les glissements et déterminé un potentiel qui semble donner de bons résultats ou au moins la bonne succession des stades. Ces modèles seuls ne suffisent pas car ils ne résolvent pas le problème de stœchiométrie, c'est à dire qu'ils ne permettent pas l'apparition de domaines de composition intermédiaire. Combiner ces potentiels avec une méthode pour la stœchiométrie vue précédemment pourrait fonctionner pour donner un modèle ayant à la fois les domaines semi condensés et les glissements. Cette piste avait été explorée de façon phénoménologique avant ma thèse [106]. Nous allons dans une dernière partie voir brièvement comment inclure les potentiels pour le décalage des couches dans le modèle d'énergie libre dans le but de faire des simulations d'insertion et de décomposition. Nous allons aussi essayer de voir comment prendre en compte l'élasticité des plans de graphène.

### 6.3 Modèle avec élasticité

Afin d'implémenter les glissements dans le modèle, il faut dans un premier temps l'inclure dans l'énergie libre comme cela a été fait juste avant. Nous pouvons choisir de suivre la variable des déplacements  $u_{i+\frac{1}{2}}$  ou des glissements  $\phi_i$ . Popov *et al.* [113] utilisent un modèle de Frenkel-Kontorova pour modéliser deux feuillets de graphène qui interagissent entre eux. Les atomes de carbone sont comme reliés entre eux par des ressorts qui ont une certaine rigidité. Cette rigidité peut être prise en compte dans l'énergie libre. Nous utilisons une énergie de déformation pour faire un terme d'interface similaire à celui pour la composition.

L'énergie libre est la suivante

$$G^*(c_i, u_{i+\frac{1}{2}}, u_{i-\frac{1}{2}}) = G + \int \int \sum_{i=1}^{N_z} V_2(c_i, u_{i+\frac{1}{2}}, u_{i-\frac{1}{2}}) + K(\nabla u_{i+\frac{1}{2}})^2 dV \quad (6.8)$$

où  $K$  représente la rigidité du matériau, dans notre cas, ce serait le module d'Young du graphène. Ayant ajouté une variable, nous devons ajouter une équation. Contrairement à la composition, les déplacements des couches de graphène ne sont pas une quantité conservée. Nous allons donc utiliser un modèle d'interface diffuse avec une quantité non conservée. Si le graphène est très rigide, nous pouvons utiliser une équation qui calcule directement le déplacement pour une énergie minimum

$$\frac{\delta G^*}{\delta u_{i+\frac{1}{2}}} = 0. \quad (6.9)$$

Nous utiliserons une équation de relaxation avec un temps de relaxation court pour que la résolution soit plus simple.

$$\partial_t u_{i+\frac{1}{2}} = -M_{el} \frac{\delta G}{\delta u_{i+\frac{1}{2}}} \quad (6.10)$$

Avec  $M_{el}$  une mobilité équivalent de la diffusion pour le lithium.

Je pense n'avoir pas encore trouvé la méthode optimale pour implémenter le modèle. L'élasticité via le terme  $K(\nabla u_{i+\frac{1}{2}})^2$  semble rendre la résolution très difficile. Les seules simulations que je peux montrer sont des simulations de décomposition avec une élasticité nulle ( $K = 0$ ). La simulation

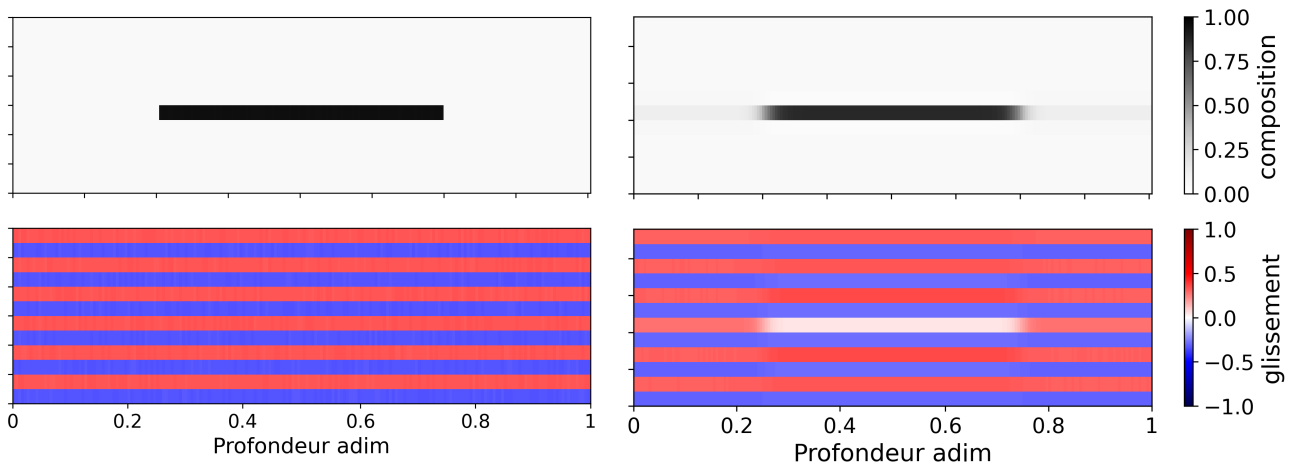


FIGURE 6.7 – Premier (gauche) et dernier (droite) instants d’une simulation à composition moyenne globale constante. Les couches de graphène sont initialement décalées.

que je vais montrer représente une situation irréaliste mais qui permet de voir si le modèle peut fonctionner. Nous partons d’une particule essentiellement vide, avec une composition locale presque partout égale à 0.05. Il y a juste un îlot au centre de la particule entre  $x = 0.25$  et  $x = 0.75$  avec une composition de 0.95. Pour ce qui est des couches de graphène, elles sont dans un premier temps toutes décalées.

La figure 6.7 montre la première (à gauche) et dernière (à droite) prise de cette simulation. Les glissements représentés en bas sont en alternance de bleu et rouge. Si le rouge est la configuration  $AB$  alors le bleu est la configuration  $BA$  (et inversement). Hormis au niveau de l’îlot de composition, les glissements non nuls sont initialement en accord avec la composition qui est faible. Sur le dernier instant de la simulation, la composition s’est lissée sur la couche qui comportait l’îlot et les interfaces se sont épaissies. Pour ce qui est des glissements, les petites fluctuations ont disparu mais les plans de graphène se sont mis en face autour de l’îlot de forte composition. Ce décalage a eu des répercussions sur les couches adjacentes. Les glissements sur la première image sont d’environ 0.33 en valeur absolue. Sur la seconde, en dehors de la profondeur où il y a l’îlot, ils sont d’environ 0.32. Aux profondeurs où il y a l’îlot, hormis autour de l’îlot lui-même où ils sont d’environ 0.03, mais sur les autres couches, les glissements sont égaux à 0.29 ou 0.35. La somme des glissements sur toutes les couches doit rester à 0 comme c’était le cas en condition initiale à cause de la périodicité. Si une couche voit ses glissements décalés, les autres doivent s’ajuster pour que la somme reste 0.

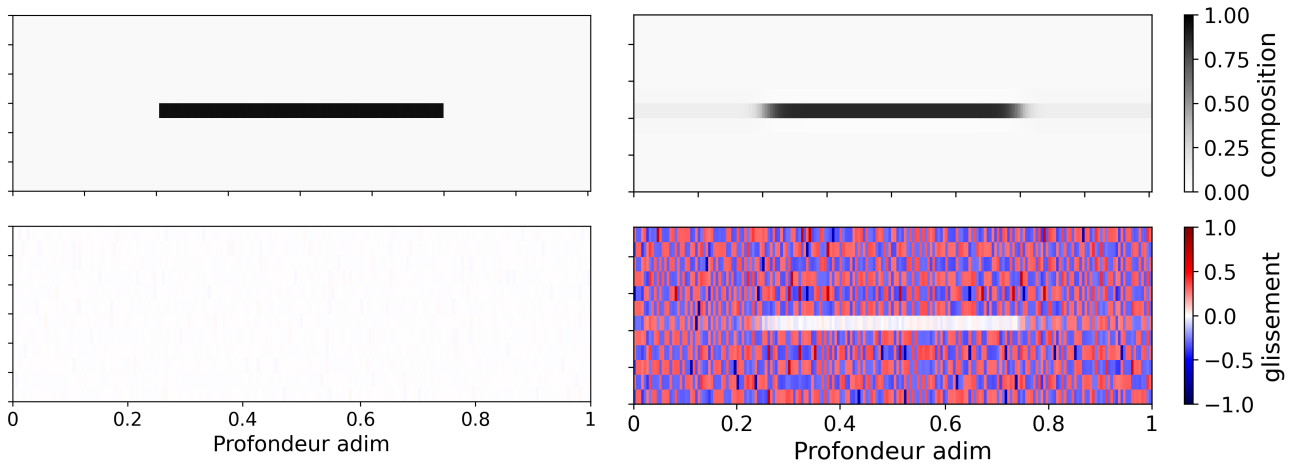


FIGURE 6.8 – Premier (gauche) et dernier (droite) instants d’une simulation à composition moyenne globale constante. Les couches de graphène sont initialement en face.

La figure 6.8 montre une simulation similaire sauf que cette fois-ci, les plans de graphène sont initialement tous en face. Il n’y a pas de différence par rapport à la simulation précédente pour ce qui est de la composition. Il y a cependant une différence majeure au niveau des glissements. Les couches, plutôt que d’être dans la même configuration sur toute la profondeur, présentent une alternance entre  $AB$  et  $BA$  de nombreuses fois tout le long de la particule. Les interfaces où la configuration change sont très fines, elles font seulement 1 pas de discrétisation, autant dire qu’il n’y a pas d’interface. Alden *et al.* [112] montrent qu’il peut y avoir des changements de configuration au entre deux couches de graphène seules. Les défauts qu’ils observent (c’est à dire les épaisseurs d’interface) font environ 13 espaces interatomiques. La distance entre deux atomes de lithium fait  $1.42 \text{ \AA}$  donc la taille de l’interface devrait faire environ 2 nm. Dans la simulation sur la figure 6.8, la particule fait  $11 \mu\text{m}$  discrétisée en 201 points dans la direction  $x$ . La taille du pas en espace est donc d’environ 55 nm, c’est à dire bien plus grande que la taille du défaut. Pour espérer capturer les interfaces entre les changements de configuration, il nous faudrait multiplier le nombre de points de maillage par presque 30. Nous pourrions tenter comme pour la composition d’avoir des interfaces plus épaisses que dans la réalité en jouant sur le paramètre  $K$  mais je ne suis pas parvenu à trouver un jeu de paramètres qui permette de faire tourner des simulations.

# Conclusion

Cette thèse portait sur la compréhension des transitions de phases du graphite lors de sa lithiation. Ces transitions ont un impact sur le potentiel de la particule, sur sa cinétique d'intercalation ou encore sur la diffusion du lithium au sein de celle-ci. Nous avons réalisé cette étude par modélisation avec une approche de type champs de phases, une approche qui permet d'une part de correctement capturer la dynamique de ces transitions de phases tout en simulant des temps assez long, nécessaire pour étudier une charge ou décharge complète.

Nous avons d'abord présenté en détails un modèle numérique capable de capturer une version simplifiée des stades observés lors de la lithiation du graphite. En effet, par construction, cette version du modèle ne permet pas de faire la différence entre les stades  $2$  et  $2L$ , et capture donc uniquement les stades  $1'$ ,  $3$ ,  $2$  et  $1$ . Ce modèle de Cahn-Hilliard multi-couches est constitué d'équations aux dérivées partielles dans chacune des couches pour suivre l'évolution spatio-temporelle du lithium et d'un modèle d'énergie libre. C'est un modèle phénoménologique issu d'un modèle de gaz sur réseau en intra-couche avec des interactions répulsives inter-couches dont nous avons étudié les différentes contributions.

Une analyse à l'équilibre de ce modèle simplifié permet d'obtenir des propriétés à l'équilibre, en particulier le diagramme de phase et le potentiel d'équilibre. Ces résultats se sont révélés utiles par la suite lors de l'étude des hétérogénéités de composition et la cinétique d'insertion à l'équilibre. Cette analyse à l'équilibre a été réalisée grâce à deux méthodes. Une est plus directe et efficace et l'autre est plus détaillée et permet de visualiser via les courbes enveloppes les concepts physiques derrière le calcul d'équilibre entre les différents stades. Cette dernière méthode permet ainsi d'obtenir les énergies libres des différents stades en fonction de la composition moyenne de la particule, elle a

donc été très utile ensuite lorsque nous avons voulu modifier l'énergie libre du système pour étudier les stades de type « $L$ ».

Une fois l'équilibre étudié, nous avons vu grâce à des simulations de décomposition spinodale que le système ne se comporte pas comme le prédit le diagramme de phase à temps court. En particulier, le stade 2 apparaît en premier lors d'une décomposition à une certaine composition initiale avant de laisser place au stade 3 lorsque le diagramme de phase indique que seul le stade 3 devrait être présent pour cette composition moyenne. Une analyse de stabilité linéaire nous a permis de déterminer les taux de croissance des différents stades et donc d'expliquer ce phénomène. Cette analyse nous fournit également des informations comme les temps caractéristiques de décomposition ou les longueurs caractéristiques des domaines à temps court en fonction des énergies d'interactions du modèle d'énergie libre et de l'énergie du gradient. Le principal résultat reste le fait que le stade 2 est toujours privilégié lorsqu'une transition de phase depuis l'état homogène s'effectue pour ce système, même lors de simulations avec insertion.

Les simulations avec insertions sont la finalité de l'étude de ce modèle. Elles permettent d'étudier les propriétés cinétiques du modèle telles que la cinétique d'insertion, les hétérogénéités ou la diffusion apparente. Grâce à une transformée de Fourier discrète, nous avons pu suivre le taux de présence de chaque stade au cours de la charge ou décharge en fonction du régime et comparer ces résultats avec des expériences. Notre modèle montre que des stades disparaissent à fort régime, en particulier le stade 3 au profit du stade 2. Le stade 2 apparaît toujours en surface de la particule à temps très courts lors de la première décomposition comme prédit par l'analyse de stabilité linéaire et il est plus ou moins résilient selon le régime. Les expériences montrent aussi que des stades disparaissent mais cette fois-ci au profit de stades dilués que le modèle présenté jusqu'alors ne peut pas capturer.

Les deux derniers chapitres sont justement consacrés à la détermination d'un modèle permettant de capturer des stades plus proches de ce qui est observé expérimentalement. Les deux phénomènes en cause, le remplissage partiel des domaines et le décalage des plans de graphène, sont abordés dans deux chapitres différents bien qu'ils soient certainement très liés. Pour le remplissage partiel, nous

avons étudié deux pistes, toutes les deux venant des interactions entre atomes de lithium à l'état microscopique. C'est là que nous reprenons la méthode d'analyse à l'équilibre pour une des pistes et nous avons réalisé des simulations pour l'autre. Pour le décalage des plans de graphène, nous avons proposé une interaction entre les atomes de lithium et les atomes de carbone des feuillets. La méthode pour l'analyse à l'équilibre a encore une fois été utile et nous avons pu montrer que notre formulation pouvait permettre d'obtenir le décalage des plans observé expérimentalement. Les deux phénomènes devraient être couplés mais pour des raisons de manque de temps, nous n'avons pas pu obtenir un modèle unifié qui prenne en compte le remplissage partiel, le décalage des plans de graphène et leur déformation élastique.

Nous avons identifié d'autres pistes de perspective. Le passage en 3 dimensions, avec une description des plans de graphène en 2 dimensions au lieu d'une, pourrait être très intéressant. En effet, le passage en 2D dans le plan donnerait une autre dynamique au transport des ions lithium au sein des couches de graphène. Et au delà, les décalages des plans en particulier prendraient une tout autre dimension étant donné que la structure en hexagone du graphène apporte des symétries bien particulières au problème. Les déplacements des atomes de carbone devenant vectoriels, les déformations du graphène seraient plus riches.

Il pourrait également être utile de pouvoir étendre ce modèle à d'autres matériaux lamellaires, en particulier les oxydes de métaux de transition de la famille des NMC [114] (cobalt [115, 116], nickel-cobalt, NMC). Ces matériaux ont eux aussi une structure lamellaire. Ils ont une bonne capacité. D'un point de vue industriel l'enjeu actuellement est de réduire leur contenu en cobalt (pour des raisons, de coût, de toxicité et aussi géopolitique d'accès au cobalt), et en quelques années, ces matériaux ont évolué de composition  $1/3 - 1/3 - 1/3$  à des compositions très riches en Nickel (plus de 90% de nickel) [117]. Ces changements sont encore mal compris, en particulier pour les matériaux avec 100% de Nickel ( $\text{LiNiO}_2$ ) qui présentent des transitions de phases [48, 118, 119] qui sont à l'origine de dégradations à faible taux de lithiation [120]. Les matériaux actifs  $\text{LiNiO}_2$  et  $\text{LiCoO}_2$  ont des plateaux à très faible régime. Pour le NMC, lorsqu'il y a une répartition égale de nickel, manganèse et cobalt (111), les plateaux disparaissent. Ces plateaux réapparaissent en

augmentant la quantité de nickel.

En collaborant avec des spécialistes des la DFT, nous pourrions utiliser notre modèle pour modéliser ces matériaux. Par exemple en déterminant les énergies d'interaction, aussi bien intra-que inter-plan pour le lithium mais aussi avec le matériau actif. Le terme de gradient a une influence importante sur les tailles et les énergies d'interface et il serait important d'en connaître les valeurs pour différents matériaux.



# Annexe A

## Implémentation

Il y a différentes façons d'implémenter le modèle. On peut utiliser des logiciels payants ou autres boîtes noires telles que les fonctions de résolutions d'équations aux dérivées partielles sur Matlab. Une autre solution serait de programmer son propre code de résolution. La solution choisie ici sera un mélange des deux, ce sera expliqué plus tard. Si nous n'avons eu le temps d'étudier que le cas où les couches de graphène sont des lignes donc en 1 dimension, il est clair qu'avoir ces couches en 2 dimensions permettrait de mieux comprendre le modèle ainsi que les phénomènes d'intercalation et de transitions de phases. La discrétisation dans ces deux cas sera donc expliquée.

### A.1 Cas 1D

#### A.1.1 Discrétisation :

La variable d'espace  $x$  est approchée par  $N_x + 1$  valeurs entre 0 et  $x_{max}$  avec un pas  $\delta x$  constant. Ainsi,  $x_j = j\delta x$  pour  $j \in [0, N_x]$ . Sur ces points seront calculés les variables contenant les valeurs de la composition et du potentiel chimique. Le flux représentant un mouvement allant d'une case à l'autre, il sera calculé entre ces points.

La variable de temps  $t$  évoluera avec un pas de temps  $\delta t$ . Ainsi  $t_n = n\delta t$  pour  $n \geq 0$ . Le pas de temps pourra être variable selon la méthode de résolution.

Pour les fonctions :

$$c_i(t_n = n\delta t, x_j = j\delta x) = c_{i,j}^n, \quad i \in [1, N_z], \quad j \in [0, N_x] \quad \text{et} \quad n \geq 0$$

$$\mu_i(t_n = n\delta t, x_j = j\delta x) = \mu_{i,j}^n, \quad i \in [1, N_z], \quad j \in [0, N_x] \quad \text{et} \quad n \geq 0$$

$$J_i \left( t_n = n\delta t, x_{j-\frac{1}{2}} = \left( j - \frac{1}{2} \right) \delta x \right) = J_{i,j-\frac{1}{2}}^n, \quad i \in [1, N_z], \quad j \in [0, N_x + 1] \quad \text{et} \quad n \geq 0$$

### A.1.2 Schémas :

La composition peut être résolue avec un schéma explicite ou implicite. Dans le premier cas, il faut faire attention aux conditions de stabilité qui peuvent être contraignantes et forcer à prendre un pas de temps très faible car le système d'équations est d'ordre 4 en espace. Dans le cas des schémas implicites, il faudra prendre un algorithme de résolution non linéaire.

$$\text{Explicite :} \quad \frac{1}{\delta t} (c_{i,j}^{n+1} - c_{i,j}^n) = \frac{1}{\delta x} \left( J_{i,j-\frac{1}{2}}^n - J_{i,j+\frac{1}{2}}^n \right)$$

$$\text{Implicite :} \quad \frac{1}{\delta t} (c_{i,j}^{n+1} - c_{i,j}^n) = \frac{1}{\delta x} \left( J_{i,j-\frac{1}{2}}^{n+1} - J_{i,j+\frac{1}{2}}^{n+1} \right)$$

$$\text{Flux :} \quad J_{i,j+\frac{1}{2}}^n = - \left( 1 - \frac{c_{i,j}^n + c_{i,j+1}^n}{2} \right) \left( \frac{c_{i,j}^n + c_{i,j+1}^n}{2} \right) \left( \frac{\mu_{i,j+1}^n - \mu_{i,j}^n}{\delta x} \right)$$

### A.1.3 Condition initiale et à l'entrée :

Il doit y avoir une condition initiale sur la composition. Il y a plusieurs choix possibles selon l'intérêt de la simulation, cela sera adressé plus tard. Les conditions aux bords ont été abordées pour les 4 côtés. Je ne rappelle pas ici les conditions périodiques pour la direction  $z$  ni le gradient de

composition nul pour la direction  $x$  et la condition zéro flux au centre de la particule en  $x = x_{max}$ .

En entrée, il suffit de discrétiser les équations (2.28) et (2.29)

$$J_{i,-\frac{1}{2}}^n = \frac{T_{ref}}{T} = \frac{i_0 L}{D c_{max} F} c_{i,0}^n (1 - c_{i,0}^n) (\mu_{el}^n - \mu_{i,0}^n)$$

$$\text{Avec } \mu_{el}^n = \frac{N_z \frac{T_{ref}}{T} \frac{I_{imp}}{i_0} + \sum_{i=1}^{N_z} c_{i,0}^n (1 - c_{i,0}^n) \mu_{i,0}^n}{\sum_{i=1}^n c_{i,0}^n (1 - c_{i,0}^n)}$$

## A.2 Cas 2D

### A.2.1 Discrétisation :

En reprenant la discrétisation du cas 1D, il suffit d'ajouter une dimensions. La seconde variable d'espace  $y$  peut être approchée par  $N_y$  valeurs entre 0 et  $y_{max}$  avec un pas  $\delta y$ . Dans ce cas,  $x_k = k\delta y$  pour  $k \in [0, N_y]$ . La composition et le potentiel seront toujours calculés au centre des mailles tandis que le flux doit être séparé en deux, un flux dans la direction  $x$  et un flux dans la direction  $y$ .

$$c_i(t_n = n\delta t, x_j = j\delta x, y_k = k\delta y) = c_{i,j,k}^n, \quad i \in [1, N_z], \quad j \in [0, N_x], \quad k \in [0, N_y] \quad \text{et } n \geq 0$$

$$\mu_i(t_n = n\delta t, x_j = j\delta x, y_k = k\delta y) = \mu_{i,j,k}^n, \quad i \in [1, N_z], \quad j \in [0, N_x], \quad k \in [0, N_y] \quad \text{et } n \geq 0$$

$$Jx_i \left( t_n = n\delta t, x_{j-\frac{1}{2}} = \left( j - \frac{1}{2} \right) \delta x, y_k = k\delta y \right) = Jx_{i,j-\frac{1}{2}}^n, \quad i \in [1, N_z], \quad j \in [0, N_x+1], \quad k \in [0, N_y]$$

$$Jy_i \left( t_n = n\delta t, x_j = j\delta x, y_{k-\frac{1}{2}} = \left( k - \frac{1}{2} \right) \delta y \right) = Jy_{i,j,k-\frac{1}{2}}^n, \quad i \in [1, N_z], \quad j \in [0, N_x], \quad k \in [0, N_y+1]$$

## A.2.2 Schémas :

Le schéma ne change pas par rapport au cas 1D hormis que le flux est maintenant un vecteur.

$$\text{Explicite :} \quad \frac{1}{\delta t} (c_{i,j,k}^{n+1} - c_{i,j,k}^n) = \frac{1}{\delta x} \left( Jx_{i,j-\frac{1}{2},k}^n - Jx_{i,j+\frac{1}{2},k}^n \right) + \frac{1}{\delta y} \left( Jy_{i,j,k-\frac{1}{2}}^n - Jy_{i,j,k+\frac{1}{2}}^n \right)$$

$$\text{Implicite :} \quad \frac{1}{\delta t} (c_{i,j,k}^{n+1} - c_{i,j,k}^n) = \frac{1}{\delta x} \left( Jx_{i,j-\frac{1}{2},k}^{n+1} - Jx_{i,j+\frac{1}{2},k}^{n+1} \right) + \frac{1}{\delta y} \left( Jy_{i,j,k-\frac{1}{2}}^{n+1} - Jy_{i,j,k+\frac{1}{2}}^{n+1} \right)$$

$$\text{Flux } x : \quad Jx_{i,j+\frac{1}{2},k}^n = - \left( 1 - \frac{c_{i,j,k}^n + c_{i,j+1,k}^n}{2} \right) \left( \frac{c_{i,j,k}^n + c_{i,j+1,k}^n}{2} \right) \left( \frac{\mu_{i,j+1,k}^n - \mu_{i,j,k}^n}{\delta x} \right)$$

$$\text{Flux } y : \quad Jy_{i,j,k+\frac{1}{2}}^n = - \left( 1 - \frac{c_{i,j,k}^n + c_{i,j,k+1}^n}{2} \right) \left( \frac{c_{i,j,k}^n + c_{i,j,k+1}^n}{2} \right) \left( \frac{\mu_{i,j,k+1}^n - \mu_{i,j,k}^n}{\delta x} \right)$$

# Bibliographie

- [1] Jimena Castro-Gutiérrez, Alain Celzard, and Vanessa Fierro. Energy storage in supercapacitors : focus on tannin-derived carbon electrodes. *Frontiers in Materials*, 7, 2020.
- [2] Inamudin, Mohammad Faraz Ahmer, Abdullah M. Asiri, and Sadaf Zaidi. *Electrochemical Capacitors : Theory, Materials and Applications*. Material Research Forum LLC, 2018.
- [3] Bruce Dunn, Haresh Kamath, and Jean-Marie Tarascon. Electrical energy storage for the grid : A battery of choices. *Science*, 334 :928–935, 2011.
- [4] Office of Basic Energy Science. Basic research needs for electrical energy storage. Technical report, Department of Energy, jul 2007.
- [5] D. D. L. Chung. Review graphite. *Journal of Material Science*, 37, 2002.
- [6] Ahmad Pesaran, Gi-Heon Kim, Kandler Smith, Kyu-Jin Lee, and Shriram Santhanagopalam. Computer-aided engineering of batteries for designing better li-ion batteries. Technical report, National Renewable Energy Laboratory, 2012.
- [7] Thibaut Jousseau. *Lithium intercalation mechanisms and heterogeneities : influences of chemical composition, kinetics and length scale unraveled by synchrotron X-ray diffraction*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2023.
- [8] Youcef Kerdja. *Caractérisation 3D et modélisation multi-échelle des matériaux actifs de batteries*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2020.
- [9] Samuel Tardif, Nicolas Dufour, Jean-François Colin, Gérard Gébel, Manfred Burghammer, Andreas Johannes, Sandrine Lyonnard, and Marion Chandesris. Combining operando x-ray

- experiments and modelling to understand the heterogeneous lithiation of graphite electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(7) :4281–4290, 2021.
- [10] Zonghai Chen, Yan Qin, Yan Ren, Wenquan Lu, Christopher Orendorff, Peter E. Roth, and Khalil Amine. Multi-scale study of thermal stability of lithiated graphite. *Energy and Environmental Science*, 2011.
- [11] Ministère de la Transition Écologique et de la Cohésion des Territoires. Se déplacer en voiture : seul, à plusieurs ou en covoiturage ?
- [12] Agence de la Transition Écologique (ADEME). Car labelling véhicules particuliers neufs : chiffres clés.
- [13] Ministère de l’Intérieur et des Outre-Mer. Le bilan définitif de l’accidentalité routière en 2022 : La mortalité routière en France en 2022 avoisine celle d’avant la crise sanitaire.
- [14] European Commission. Road safety statistics 2022 in more details.
- [15] United States Department of Transportation. Fatal analysis reporting system.
- [16] Ministère de l’Intérieur et des Outre-Mer. Les homicides en France de 2016 à 2021 - interstats analyse n°47.
- [17] Zachary P. Cano, Dustin Banham, Siyu Ye, Andreas Hintennach, Jun Lu, Michael Fowler, and Zhongwei Chen. Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets. *Nature Energy*, 3 :279–289, 2018.
- [18] D. Bresser, A. Moretti, A. Varzi, and S. Passerini. *The role of batteries for the successful transition to renewable energy sources*. Encyclopedia of Electrochemistry, 2020.
- [19] M. Armand and J. M. Tarascon. Building better batteries. *Nature*, 451 :652–657, 2008.
- [20] Bruno Scrosati and Jürgen Garche. Lithium batteries : Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195 :2419–2430, 2010.
- [21] Notre-environnement.gouv.fr. Les émissions de gaz à effet de serre du secteur des transports.
- [22] Stéphane Amant, Clément Mallet, Nicolas Meunier, Julienne Sorret, and Marion Subtil. Les idées reçues sur la voiture électrique.

- [23] Martin Winter and Ralph J. Brodd. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical reviews*, 104(10) :4245–4269, 2004.
- [24] Jakob Asenbauer, Tobias Eisenmann, Matthias Kuenzel, Arefeh Kazzazi, Zhen Chen, and Dominic Bresser. The success story of graphite as a lithium-ion anode material - fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustainable Energy and Fuel*, 4 :5387–5416, 2020.
- [25] Henrik Lyder Andersen, Lisa Djuandhi, Uttam Mittal, and Neeraj Sharma. Strategies for the analysis of graphite electrode function. *Advanced Energy Materials*, 11(48) :2102693, 2021.
- [26] Hao Zhang, Yang Yang, Dongsheng Ren, Li Wang, and Xiangming He. Graphite as anode materials : Fundamental mechanism, recent progress and advances. *Energy Storage Materials*, 36 :147,170, 2021.
- [27] Ya-Tao Liu, Sheng Liu, Guo-Ran Li, and Xue-Ping Gao. Strategy of enhancing the volumetric energy density for lithium-sulfur batteries. *Advanced materials*, 2020.
- [28] François Ozanam and Michel Rosso. Silicon as anode material for li-ion batteries. *Material Science and Engineering : B*, 213, 2016.
- [29] D. Guerard and A. Herold. Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon*, 13 :337–345, 1975.
- [30] J. R. Dahn. Phase diagram of  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . *Phys. Rev. B*, 44 :9170–9177, 1991.
- [31] Tsutomu Ohzuku, Yasunobu Iwakoshi, and Keijiro Sawai. Formation of lithium-graphite intercalation compounds in nonaqueous electrolytes and their application as a negative electrode for a lithium ion (shuttlecock) cell. *J. Electrochem. Soc.*, 140(9) :2490, 1993.
- [32] Sumit Konar, Ulrich Häusserman, and Gunnar Svensson. Intercalation compounds from lih and graphite : Relative stability of metastable stages and thermodynamic stability of dilute stage id. *Chemistry of Materials*, 27(7) :2566–2575, 2015.
- [33] D. Billaud, E. McRae, J. F. Mareche, and A. Hérold. New results concerning the lithium-pyrographite system. *Synthetic Metals*, 3 :21–26, 1981.

- [34] Christophe Didier, Wei Kong Pang, Zaiping Guo, Siegbert Schmid, and Vanessa K. Peterson. Phase evolution and intermittent disorder in electrochemically lithiated graphite determined using in operando neutron diffraction. *Chemistry of Materials*, 32(6) :2518–2531, 2020.
- [35] W. Rüdorff and U. Hofmann. Über graphitsalze. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, 238(1) :1–50, 1938.
- [36] N. Daumas and A. Herold. Sur les relations entre la notion de stade et les mécanismes réactionnels dans les composés d’insertion du graphite. *Comptes Rendus de l’Academie des Sciences de Paris*, 268(373-375), 1969.
- [37] Mee Kyung Song, Seung Do Hong, and Kyoung Tai No. The structure of lithium intercalated graphite using an effective atomic charge of lithium. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001.
- [38] Na Li, Ming-Zi Sun, Sooyeon Hwang, Shuang Li, Hong-Yang Zhao, Ya-Ping Du, Bo-Long Huang, and Dong Su. Non-equilibrium insertion of lithium ions into graphite. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(20) :12080–12086, 2021.
- [39] Suting Weng, Siyuan Wu, Zepeng Liu, Gaojing Yang, Xiaozhi Liu, Xiao Zhang, Chu Zhang, Qiuyan Liu, Yao Huang, Yejing Li, Mehmet N. Ateş, Dong Su, Lin Gu, Hong Li, Liquan Chen, Ruijuan Xiao, Zhaoxiang Wang, and Xuefeng Wang. Localized-domains staging structure and evolution in lithiated graphite. *Carbon Energy*, jun 2022.
- [40] Tao Zheng, J.N. Reimers, and J.R. Dahn. Effect of turbostratic disorder in graphitic carbon hosts on the intercalation of lithium. *PHYSICAL REVIEW 8 VOLUME 51, NUMBER 2*, 51(2) :734–741, January 1995.
- [41] Sou Taminato, Masao Yonemura, Shinya Shiotani, Takashi Kamiyama, Shuki Torii, Miki Nagao, Yoshihisa Ishikawa, Kazuhiro Mori, Toshiharu Fukunaga, Yohei Onodera, Takahiro Naka, Makoto Morishima, Yoshio Ukyo, Dyah Sulistyanintuas Adipranoto, Hajime Arai, Yoshiharu Uchimoto, Zempachi Ogumi, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, and Ryoji Kanno. Real-time observations of lithium battery reactions - operando neutron diffraction analysis during practical operation. *Scientific reports*, 2016.



- [42] Michael Peter Mercer, Chao Peng, Cindy Soares, Harry Ernst Hoster, and Denis Kramer. Voltage hysteresis during lithiation/delithiation of graphite associated with meta-stable carbon stackings. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(1) :492–504, 2021.
- [43] A. Missyul, I. Bolshakov, and R. Shpanchenko. Xrd study of phase transformations in lithiated graphite anodes by rietveld method. *Powder Diffraction*, 32 :S56–S62, 2017.
- [44] D. Billaud, F. X. Henry, M. Lelaurain, and P. Willmann. Revisited structures of dense and dilute stage ii lithium-graphite intercalation compounds. *J. Phys. Chem. Solids*, 57 :775–781, 1996.
- [45] Jette K. Mathiesen, Rune E. Johnsen, Ane S. Blennow, and Poul Norby. Understanding the structural changes in lithiated graphite through high-resolution operando powder x-ray diffraction. *Carbon*, 153 :347–354, nov 2019.
- [46] Christina Schmitt, Alexander Kube, Norbert Wagner, and K. Andreas Friedrich. Understanding the influence of temperature on phase evolution during lithium-graphite (de-)intercalation processes : An operando x-ray diffraction study. *ChemElectroChem*, 9(2), nov 2021.
- [47] Jan N. Reimers and J. R. Dahn. Electrochemical and in situ x-ray diffraction studies of lithium intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . *Journal of the Electrochemical Society*, 139, 1992.
- [48] Kyoungmin Min, Kihong Kim, Changhoon Jung, Seung-Woo Seo, You Young Song, Hyo Sug Lee, Jaikwang Shin, and Eunseog Cho. A comparative study of structural changes in lithium nickel cobalt manganese oxide as a function of ni content during delithiation process. *Journal of Power Sources*, 315, 2016.
- [49] Stephen J. Harris, Adam Timmons, Daniel R. Baker, and Charles Monroe. Direct in situ measurements of li transport in li-ion battery negative electrodes. *Chemical Physics Letters*, 485(4-6) :265–274, jan 2010.
- [50] Stephen J. Harris, Ehsan Kabiri Rahani, and Vivek B. Shenoy. Direct in situ observation and numerical simulations of non-shrinking-core behavior in an mcmb graphite composite electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012.

- [51] Todd R. Ferguson and Martin Z. Bazant. Phase transformation dynamics in porous battery electrodes. *Electrochimica Acta*, 146 :89–97, nov 2014.
- [52] Yinsheng Guo, Raymond B. Smith, Zhonghua Yu, Dmitri K. Efetov, Junpu Wang, Philip Kim, Martin Z. Bazant, and Louis E. Brus. Li intercalation into graphite : Direct optical imaging and cahn–hilliard reaction dynamics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(11) :2151–2156, 2016.
- [53] A. Senyshyn, O. Dolotko, M. J. Mühlbauer, K. Nikolowski, H. Fuess, and H. Ehrenberg. Lithium intercalation into graphitic carbons revisited : Experimental evidence for twisted bilayer behavior. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(5) :A3198–A3205, 2013.
- [54] A. Senyshyn, M.J. Mühlbauer, O. Dolotko, and H. Ehrenberg. Low-temperature performance of li-ion batteries : The behavior of lithiated graphite. *Journal of Power Sources*, 282 :235 – 240, 2015.
- [55] S. B. DiCenzo, S. Basu, and G. K. Wertheim. In-plane ordering in stage two lithium-graphite. *Synthetic Metals*, 3 :139–145, 1981.
- [56] Madeleine Ecker, Thi Kim Dung Tran, Philipp Dechent, Stefan Kabitz, Alexander Warnecke, and Dirk Uwe Sauer. Parameterization of a physico-chemical model of a lithium-ion battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 162, 2015.
- [57] Oumaima Chaouchi, Jean-Michel Réty, Sylvie Génies, Marion Chandesris, and Yann Bultel. Experimental and theoretical investigation of li-ion battery active materials properties : Application to a graphite/ $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  system. *Electrochimica Acta*, 366, 2021.
- [58] Alejandro A. Franco. Multiscale modelling and numerical simulation of rechargeable lithium ion batteries : concepts, methods and challenges. *The Royal Society of Chemistry*, 3 :13027–13058, 2013.
- [59] Alejandro A. Franco, Alexis Rucci, Daniel Brandell, Christine Frayret, Miran Gaberscek, Piotr Jankowski, and Patrik Johansson. Boosting rechargeable batteries r&d by multiscale modeling : Myth or reality? *Chemical Reviews*, 119, 2019.

- [60] Jiale Xing, Stoyan Bliznakov, Leonard Bonville, Miodrag Oljaca, and Radenka Maric. A review of nonaqueous electrolytes, binders and separators for lithium-ion batteries. *Electrochemical Energy Reviews*, 5(14), 2022.
- [61] Aiping Wang, Sanket Kadam, Hong Li, Siqi Shi, and Yue Qi. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (sei) for lithium-ion batteries. *NPJ Computational Materials*, 4(15), 2018.
- [62] Vincent Meunier, Jeremy Kephart, Christopher Roland, and Jerry Bernholc. Ab Initio Investigations of lithium diffusion in carbon nanotube systems. *Physical Review Letters*, 88(7), feb 2002.
- [63] Fei Yao, Fethullah Güneş, Huy Quang Ta, Seung Mi Lee, Seung Jin Chae, Kyeu Yoon Sheem, Costel Sorin Cojocaru, Si Shen Xie, and Young Hee Lee. Diffusion mechanism of lithium ion through basal plane of layered graphene. *Journal of the American Chemical Society*, 134(20) :8646–8654, may 2012.
- [64] Kristin Persson, Vijay A. Sethuraman, Laurence J. Hardwick, Yoyo Hinuma, Ying Shirley Meng, Anton van der Ven, Venkat Srinivasan, Robert Kostecki, and Gerbrand Ceder. Lithium diffusion in graphitic carbon. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010.
- [65] Ying Shirley Meng and M. Elena Arroyo de Dompablo. First principles computational materials design for energy storage materials in lithium ion batteries. *Energy and Environmental Science*, 2 :589–609, 2009.
- [66] Anubhav Jain, Yongwoo Shin, and Kristin A. Persson. Computational predictions of energy materials using density functional theory. *Nature Reviews Materials*, 1(15004), 2016.
- [67] S. Krishnan, G. Brenet, E. Machado-Charry, D. Caliste, L. Genovese, T. Deutsch, and P. Pochet. Revisiting the domain model for lithium intercalated graphite. *Appl. Phys. Letter*, 103 :251904, 2013.
- [68] E. M. Gavilán Arriazu, B. A. López de Mishima, O. A. Oviedo, E. P. M. Leiva, and O. A. Pinto. Criticality of the phase transition on stage two in a lattice-gas model of a graphite anode in a lithium-ion battery. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 :23138–23145, 2017.

- [69] E.M. Gavilán-Arriazu, O.A. Pinto, B.A. López de Mishima, D.E. Barraco, O.A. Oviedo, and E.P.M. Leiva. The kinetic origin of the daumas-hérolld model for the li-ion/graphite intercalation system. *Electrochemistry Communications*, 93 :133 – 137, 2018.
- [70] Kristin Persson, Yoyo Hinuma, Ying Shirley Meng, Anton Van der Ven, and Gerbrand Ceder. Thermodynamic and kinetic properties of the li-graphite system from first-principles calculations. *Physical Review B*, 82, 2010.
- [71] A. Van der Ven, M. K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse, and J. Hafner. First-principles investigation of phase stability in  $\text{li}_x\text{coo}_2$ . *Physical Review B*, 58, 1998.
- [72] M. E. Arroyo y de Dompablo, A. Van der Ven, and G. Ceder. First-principles calculations of lithium ordering and phase stability on  $\text{li}_x\text{nio}_2$ . *Physical Review B*, 66, 2002.
- [73] Marc Doyle, Thomas F. Fuller, and John Newmann. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 140 :1526–1533, 1993.
- [74] Yang Bai, Ying Zhao, and Bai-Xiang Xu. Two-level modeling of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 422 :92–103, 2019.
- [75] S. A. Safran and D. R. Hamann. Long-range elastic interactions and staging in graphie intercalation coumpounds. *Physical Review Letters*, 42, may 1979.
- [76] R. Clarke, N. Wada, and S. A. Solin. Pressure-induced staging transition in  $\text{KC}_{24}$ . *Physical Review Letter*, 44, jun 24.
- [77] G. Kirczenow. Interference phenomena in the theory of daumas-hérolld domain walls. *Physical Review Letters*, 49, dec 1982.
- [78] S. Flandrois, J.-M. Masson, J.-C Gaultier, and C. Hauw. Intercalation compounds of graphite with nickel chloride : synthesis, structure, and mechanism of intercalation. *Synthetic Metals*, 3 :1–13, 1981.
- [79] P. C. Hohenberg and B. I. Halperin. Theory of dynamic critical phenomena. *Review of Modern Physics*, 49(3) :436, jul 1977.

- [80] S. A. Safran. Cooperative effects and staging in graphite intercalation compounds. *Synthetic Metals*, 2, 1980.
- [81] S. E. Millman and G. Kirczenow. Origin of simple staging in graphite intercalation compounds. *Physical Review B*, 26, 1982.
- [82] S. E. Millman and G. Kirczenow. Study of the phase diagrams of graphite intercalation compounds. *Physical Review B*, 28, 1983.
- [83] P. Hawrylak and K. R. Subbaswamy. Kinetic model of stage transformation and intercalation in graphite. *Physical Review Letters*, 53(22) :2098–2101, 1984.
- [84] R. B. Smith, E. Khoo, and M. Z. Bazant. Intercalation kinetics in multiphase layered materials. *J. Phys. Chem. C*, 121(23) :12505–12523, 2017.
- [85] M. Chandesris, D. Caliste, D. Jamet, and P. Pochet. Thermodynamics and related kinetics of staging intercalation compounds. *The Journal of Physical Chemistry*, 123 :23711–23720, 2019.
- [86] J. W. Cahn and J. E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. i. interfacial free energy. *The Journal of Physical Chemistry*, 123 :23711–23720, 2019.
- [87] International Labour Organization. Fiches internationales de sécurité chimique : Graphite (naturel).
- [88] K. Kumaresan, G. Sikha, and R. E. White. Thermal model for a li-ion cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 155 :A164, 2008.
- [89] G. Kim, K. Smith, K. Lee, S. Santhanagopalan, and A. Pesaran. Multi-domain modeling of lithium-ion batteries encompassing multi-physics in varied length scales. *Journal of The Electrochemical Society*, 158 :A955, 2011.
- [90] B. C. Han, A. Van der Ven, D. Morgan, and D. Ceder. Electrochemical modeling of intercalation processes with phase field models. *Electrochimica Acta*, 49 :4691–4699, 2004.
- [91] P. A. Derosa and P. B. Balbuena. A lattice-gas model study of lithium intercalation in graphite. *J. Electrochem. Soc.*, 146(10) :3630–3638, 1999.

- [92] R. Nassif, Y. Boughaleb, A. Hekkouri, J. F. Gouyet, and M. Kolb. Ionic diffusion on a lattice : Effect of the order-disorder transition on the dynamics of a non-equilibrium systems. *Eur. Phys J. B*, 1 :453–464, 1998.
- [93] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods : Fundamentals and applications*. John Wiley and Sons, Inc, 2000.
- [94] J.S. Langer. *Solids Far from Equilibrium*, chapter An introduction of the kinetics of first-order phase transition, pages 297–363. Cambridge University Press, 1992.
- [95] Peter N. Brown and Youcef Saad. Hybrid krylov methods for nonlinear systems of equations. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 11(3) :450–481, 1990.
- [96] R Choquet and J. Erhel. Newton-gmres algorithm applied to compressible flows. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 23(2) :177–190, 1996.
- [97] D. Jamet. Diffuse interface models in fluid mechanics. Semantic Scholar, Corpus Id : 18437499, 2005.
- [98] Chaoyue Liu, Teo Lombardo, Jiahui Xu, Alain C. Ngandjong, and Alejandro A. Franco. An experimentally-validated 3d electrochemical model revealing electrode manufacturing parameters’ effects on battery performance. *Energy Storage Materials*, 54, 2023.
- [99] Michael Heß and Petr Novák. Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 106, 2013.
- [100] Martin Z. Bazant. Thermodynamic stability of driven open systems and control of phase separation by electro-autocatalysis. *The Royal Society of Chemistry*, 199 :423–463, 2017.
- [101] Kevin G. Gallagher, Dennis W. Dees, Andrew N. Jansen, Daniel P. Abraham, and Sun-Ho Kang. A volume averaged approach to the numerical modeling of phase-transition intercalation electrodes presented for  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . *Journal of the Electrochemical Society*, 159, 2012.
- [102] Dimitrios Fraggedakis, Neel Nadkarni, Tao Gao, Tingtao Zhou, Yirui Zhang, Yu Han, Ryan M. Stephens, Yang Shao-Horn, and Martin Z. Bazant. A scaling law to determine phase morphologies durin ion intercalation. *Energy and Environmental Science*, 13, 2020.

- [103] John Newmann and Karen E. Thomas-ALyea. *Electrochemical Systems*. John Wiley and Sons, Inc, 2004.
- [104] H. Gu. Mathematical analysis of a zn/nicooh cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 130 :1459–1464, 1983.
- [105] N. Dufour. *Modélisation multi-physique de l'électrode de graphite au sein d'une batterie lithium-ion : Etude des hétérogénéités et des mécanismes de vieillissement*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2019.
- [106] M. Rykner and M. Chandesris. Free energy model for lithium intercalation in graphite : focusing on the coupling with graphene stacking sequence. *J. Phys. Chem. C*, 126 :5457–5472, 2022.
- [107] Hiroyuki Fujimoto, Takahiro Yamaki, Keiji Shimoda, So Fujinami, Tomotaka Nakatani, Gentaro Kano, Mitsuo Kawazaki, Zenpachi Ogumi, and Takeshi Abe. Phase diagram of li-graphite intercalation compound formed by the charge/discharge reaction in li-ion battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 169, 2022.
- [108] K. Binder and D.P. Landau. Square lattice gases with two- and three-body interactions : a model for the adsobtion of hydrogen on pd(100). *Surface Science*, 108, 1981.
- [109] H. Ennamiri, R. Nassif, Y. Boughaleb, and J. F. Gouyet. Order-disorder transitions in the intercalation compounds with repulsive interactions : application to  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  battery. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9, 1997.
- [110] Ta-Ryeong Park and Soonil Lee. The elastic interactions between the intercalants in layered intercalation compounds. *Solid State Communications*, 100 :275–261, 1996.
- [111] E. M. Gavilán-Arriazu, J. M. Hümöller, O. A. Pinto, B. A. López de Mishima, E. P. M. Leiva, and O. A Oviedo. Fractional and integer stages of lithium ion-graphite systems : the role of electrostatic and elastic contributions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22 :16174–16183, 2020.
- [112] Jonathan S. Alden, Adam W. Tsen, Pinshane Y. Huang, Robert Hovden, Lola Brown, Jiwoong Park, David A. Muller, and Paul L. McEuen. Strain solitons and topological defects in bilayer

- graphene. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(28) :11256–11260, 2013.
- [113] Andrey M. Popov, Irina V. Lebedeva, Andrey A. Knizhnik, Yurii E. Lozovik, and Boris V. Potapkin. Commensurate-incommensurate phase transition in bilayer graphene. *Physical Review B*, 84(4), jul 2011.
- [114] Maxwell D. Radin, Sunny Hy, Mahsa Sina, Chengcheng Fang, Haodong Liu, Julija Vinckeviciute, Minghao Zhang, M. Stanley Whittingham, Y. Shirley Meng, and Anton Van der Ven. Narrowing the gap between theoretical and practical capacities in li-ion layered oxide cathode materials. *Advanced Energy Materials*, 2017.
- [115] T. Motohashi, T. Ono, Y. Sugimoto, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, R. Kanno, M. Karppinen, and H. Yamauchi. Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ). *Physical Review B*, 80, 2009.
- [116] Taichi Abe and Toshiyuki Koyama. Thermodynamic modeling of the  $\text{LiCoO}_2 - \text{CoO}_2$  pseudo-binary system. *CALPHAD : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 35, 2011.
- [117] Hyung-Joo Noh, Sungjune Youn, Chong Seung Yoon, and Yang-Kook Sun. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  ( $x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.85$ ) cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 233, 2013.
- [118] Lea De Biasi, Alexander Schiele, Maria Roca-Ayats, Grecia Garcia, Torsten Brezesinski, Pascal Hartmann, and Jürgen Janek. Phase transformation behavior and stability of  $\text{LiNiO}_2$  cathode material for li-ion batteries obtained from in situ gaz analysis and operando x-ray diffraction. *Chemistry Sustainability Energy Materials*, 12, 2019.
- [119] Chao Xu, Philip J. Reeves, Quentin Jacquet, and Clare P. Grey. Phase behavior during electrochemical cycling of ni-rich cathode materials for li-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2021.



- [120] Edgar Bautista Quisbert, François Fauth, Artem M. Abakumov, Maxime Blangero, Marie Guignard, and Claude Delmas. Understanding the high voltage behavior of  $\text{LiNiO}_2$  through the electrochemical properties of the surface layer. *Small*, 19, 2023.



**Titre :** Modélisation des transitions de phases dans les matériaux de batterie lamellaire

**Mots clés :** Graphite, Batteries Li-ion, Modèles à Interface Diffuse, Transition de Phases

**Résumé :** Cette thèse porte sur la modélisation des transitions de phase dans les matériaux lamellaires pour électrodes de batteries. À l'électrode négative, un matériau très utilisé est le graphite qui est composé de feuillets de graphène empilés les uns sur les autres. Le lithium s'insère entre les feuillets de graphène (intercalation) lors de la charge de la batterie. Il cause alors des changements de structure cristalline du graphite et s'organise en îlots concentrés. Les îlots sont situés périodiquement dans une couche sur  $n$ , formant un graphite dans une configuration appelée stade  $n$  (stage en anglais). Lors de la lithiation du graphite, la succession simplifiée des stades peut se réduire à : 1', 3, 2 et 1.

Ces stades ont un impact important sur les propriétés du graphite telles que son potentiel électrique, sa diffusivité apparente, sa cinétique d'insertion, ses hétérogénéités de concentration... L'objectif de la thèse est d'utiliser des méthodes de modélisation pour étudier les stades et les transitions de phases ainsi que leurs impacts sur ces propriétés. Afin de capturer les transitions de phases durant la lithiation complète d'un système (qui peut durer plusieurs heures), en un temps de simulation raisonnable, nous utilisons un modèle à l'échelle mésoscopique : un

modèle de Cahn-Hilliard multi-couches.

Cette thèse commence par la présentation d'un premier système d'équations qui permet de modéliser les stades et son analyse à l'équilibre afin de déterminer le potentiel d'équilibre et le diagramme de phase. Des simulations de décomposition associées à une analyse de stabilité linéaire donnent des informations sur les propriétés hors équilibre du modèle. Un résultat important est que, le stade 2 croît toujours le plus vite à temps courts, même quand le diagramme de phase montre que le stade 3 devrait être favorisé à l'équilibre. Ensuite, des simulations détaillées du processus de lithiation-délithiation montrent l'intérêt du modèle par rapport à un modèle de diffusion Fickienne.

Les deux derniers chapitres présentent les pistes explorées pour créer un nouveau modèle plus complet qui permettrait de mieux comprendre la physique des transitions de phases lors de la lithiation/delithiation du graphite, ainsi que leurs impacts. L'ajout de nouveaux éléments, comme une interaction à l'échelle microscopique ou l'interaction entre le décalage des plans de graphène avec le lithium sont prometteuses, mais ne permettent pour l'instant pas de créer un modèle fonctionnel pour une lithiation complète.

**Title :** Modeling phase transitions in battery lamellar materials

**Keywords :** Graphite, Li-Ion Batteries, Diffuse Interface Models, Phase Transitions

**Abstract :** This PhD thesis concerns the modelling the phase transitions in lamellar materials for electrodes of Li-ion batteries. At the negative electrode, a frequently used material is graphite that is made of graphene sheets stacked on top of each other. The lithium intercalates between the graphene sheets during the charging process. It then causes crystalline structure changes to the graphite and organises itself into concentrated islands. The islands are periodically located in one layer out of  $n$  forming a graphite in a configuration called stage  $n$ . For a lithiation, the stages follow this simplified order: 1', 3, 2 and 1.

These stages have a strong influence on the graphite properties such as its electrical potential, its observable diffusivity, its insertion kinetics, the heterogeneities... This PhD aims to use modelling methods to study these stages and phase transitions and their impact on the properties. In order to capture the phase transition occurring during the lithiation of the whole system (that can last several hours) in a reasonable time, we use a mesoscopic scale model: the multi-

layer Cahn-Hilliard model.

This thesis starts with the presentation of a first equation system that allows the modeling of the stages. The equilibrium potential and phase diagrams are computed with an equilibrium analysis. Decomposition simulations coupled with a linear stability analysis give information about the properties of the model out of equilibrium. An important result is that stage 2 always grows the fastest at short times, even when the phase diagram shows that stage 3 should be favorable at equilibrium. Next, rigorous simulations of the lithiation-delithiation process show the benefits of this model compared to a Fickian diffusion model.

The last two chapters present attempts to create a new, more complete model. Adding new elements, such as a microscopic scale interaction or the interaction between the sliding of the graphene sheets are promising ways but for now, it does not allow the creation of a model viable for complete lithiation simulations.