



HAL
open science

Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes

Xavier Rocquefelte

► **To cite this version:**

Xavier Rocquefelte. Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes. Matériaux. Université de Nantes, 2001. Français. NNT: . tel-00003977

HAL Id: tel-00003977

<https://theses.hal.science/tel-00003977>

Submitted on 15 Dec 2003

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.

UNIVERSITE DE NANTES
ÉCOLE DOCTORALE
SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE L'INFORMATION ET DES MATERIAUX

Année : 2001

Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes

Spécialité : SCIENCES DES MATERIAUX

Option : PHYSICOCHIMIE DU SOLIDE

Présentée et soutenue publiquement par

Xavier ROCQUEFELTE

le 2 octobre 2001

à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel - NANTES

**Modélisation du comportement électrochimique de matériaux
pour batteries au lithium à partir de
calculs de premiers principes**

Jury

- Rapporteurs : M. ETOURNEAU Jean, professeur • ICMCB – Université de Bordeaux I
M. PASTUREL Alain, directeur de recherche CNRS • LPMMC - Grenoble
- Examineurs : M. BOUCHER Florent, chargé de recherche • IMN – Nantes
M. BROUSSELY Michel, conseiller scientifique • Société SAFT - Poitiers
M. GOURIER Didier, professeur • ENSCP – Paris VI
M. GRESSIER Pascal, professeur • IMN - Université de Nantes
M. OUVRARD Guy, professeur • IMN - Université de Nantes
M. SCHWARZ Karlheinz, professeur • Université de Technologie de Vienne

Directeur de Thèse : Pascal GRESSIER

Laboratoire : Laboratoire de Chimie du Solide (IMN)

Co-encadrant : Florent Boucher

Laboratoire : Laboratoire de Chimie du Solide (IMN)

Composante de rattachement du directeur de thèse : Faculté des Sciences et des Techniques

A ma femme Stéphanie, qui m'a soutenu tout au long de ma formation universitaire.

Sans elle je n'aurais certainement pas choisi la chimie comme objet de réflexion.

A ma famille, qui n'a eu de cesse de favoriser au mieux mon épanouissement.

A ma belle-famille, qui m'a toujours encouragé à travers des gestes simples.

Ce travail de recherche a été effectué au Laboratoire de Chimie des Solides de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. Je tiens ici à rendre hommage au Professeur Jean Rouxel qui, au-delà de son œuvre, a su offrir aux générations suivantes un cadre très privilégié pour s'épanouir dans la Recherche.

J'exprime toute ma gratitude à messieurs Jean Etourneau, Professeur à l'université de Bordeaux, et Alain Pasturel, Directeur de recherche au CNRS à Grenoble, pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Pascal Gressier, mon directeur de DEA et de thèse, qui m'a accueilli à ses côtés et m'a permis d'évoluer dans la plus totale liberté. Je tiens également à le remercier pour m'avoir offert l'opportunité de m'exprimer au sein de divers congrès français et internationaux.

J'adresse mes remerciements à Florent Boucher, qui à travers ses multiples compétences scientifiques a contribué à l'élaboration de ce projet. Son savoir en cristallographie et ses compétences en informatique sont des atouts qui se sont avérés essentiels.

J'exprime tout ma gratitude à Guy Ouvrard, qui au-delà de ses fonctions de directeur a su fortement contribuer à cette étude. A travers nos rendez-vous matinaux, il a souvent pris le temps de m'écouter pour mieux me conseiller.

Mes remerciement vont aussi aux personnes qui à différents moments de cette thèse m'ont accordé un peu de leur temps. Je pense tout particulièrement au trio de choc Raymond Brec, Stéphane Jobic et Philippe Deniard. Chacun a su, à travers nos nombreuses discussions, me guider dans mes réflexions.

Je tiens également à remercier Dominique Guyomard, qui m'a fait profiter de ses connaissances dans le domaine des batteries au lithium. Il nous est arrivé à plusieurs reprises de nous arrêter un instant sur un problème donné, afin de définir clairement les questions auxquelles il nous fallait répondre.

Merci également à toutes les personnes qui se sont penchées sur la correction de mon manuscrit de thèse : Pascal Gressier, Florent Boucher, Fabrice Goubin, Michel Broussely, Dominique Guyomard, Philippe Deniard et Yves Piffard. Chacun d'entre eux, par leur simplicité, leur disponibilité, leur écoute mais aussi leur différence a contribué à l'élaboration

d'un manuscrit fidèle à l'idée que je m'en faisais (fortement influencé par toutes mes rencontres).

La rencontre principale est celle de Peter Blaha et de Karlheinz Schwarz. Tous deux m'ont transmis leur passion de la chimie théorique. Je profite de cette occasion pour leur adresser toute ma reconnaissance pour ces moments privilégiés que j'ai pu passer à leur côté.

Une autre rencontre plus tardive, mais tout aussi importante, est celle de Michel Broussely, conseiller scientifique à la société SAFT. L'entretien qu'il m'a accordé a joué le rôle d'un véritable tremplin au niveau de la rédaction de mon manuscrit. Il a en effet confirmé en moi le besoin de rédiger un cinquième chapitre de discussion.

Je veux également remercier les permanents et les étudiants de l'institut, pour leur aide au quotidien, leur sympathie et leur amitié : Michel Evain pour être à l'origine d'une vocation, Michel Danot pour sa jovialité, Fabrice Goubin : mon plus fidèle lecteur « Combien de version as-tu pris la patience de corriger », Séverine Jouanneau, Olivier Leynaud, François-Xavier Lannuzel, Maxence Launay... sans oublier ma collègue de bureau : Servane Coste.

Je tiens à remercier tout particulièrement Alain Pasturel, qui depuis notre première rencontre n'a cessé de m'encourager et de me guider dans mes choix.

Mes remerciements vont également aux informaticiens, sans qui une telle étude aurait été beaucoup plus complexe à mettre en œuvre : Didier Guillot, Jean-Charles Ricquier et Michel Maisonneuve.

Je conclurais en remerciant le personnel technique et les secrétaires qui par leur efficacité et leur sympathie ont facilité mes démarches.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE 1

LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE : FORMALISME, METHODES ET APPLICATIONS

1. INTRODUCTION	4
2. RESOLUTION DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER (PROCEDURE CLASSIQUE)	5
2.1. IDENTIFICATION DES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS PRESENTES DANS L'HAMILTONIEN	5
2.2. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER	6
2.3. PRINCIPE VARIATIONNEL	6
3. CADRE DE LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE	7
3.1. LA DENSITE ELECTRONIQUE	7
3.2. PREMIER THEOREME DE HOHENBERG-KOHN : PREUVE QUE $E = E[\rho]$	8
3.3. DEUXIEME THEOREME DE HOHENBERG-KOHN : PRINCIPE VARIATIONNEL	10
3.4. EQUATIONS DE KOHN-SHAM : APPROCHE ORBITALAIRE	10
4. TRAITEMENT DE L'ECHANGE ET DE LA CORRELATION	13
4.1. JUSTIFICATION DE L'APPROCHE DE HOHENBERG ET KOHN	13
4.2. TROUS D'ECHANGE ET DE CORRELATION	14
4.3. TRAITEMENT LOCAL : LDA (LOCAL DENSITY APPROXIMATION)	14
4.4. AU-DELA DE L'APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE	15
5. ETAPES ESSENTIELLES D'UN CALCUL DE STRUCTURE ELECTRONIQUE DANS UN SOLIDE	15
5.1. THEOREME DE BLOCH	16
5.2. CYCLE AUTOCOHERENT ELECTRONIQUE	17
5.3. CYCLE AUTOCOHERENT IONIQUE (OPTIMISATION DE GEOMETRIE)	18
6. CHOIX DE LA METHODE, DE LA BASE DES FONCTIONS D'ONDES ET DE LA FORME DU POTENTIEL	19
6.1. LES GRANDS TYPES DE BASE	20

6.1.1.	<i>Base localisée autour d'un site atomique</i>	20
6.1.2.	<i>Base délocalisée</i>	20
6.1.3.	<i>Base mixte</i>	21
6.2.	CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA METHODE FLAPW	21
6.3.	CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA METHODE ONDES PLANES / PSEUDOPOTENTIEL	23
6.4.	BILAN	25
7.	BIBLIOGRAPHIE	27

CHAPITRE 2

LES BATTERIES AU LITHIUM :

DE L'UTILISATION A LA COMPREHENSION DES PHENOMENES MIS EN JEU

1.	INTRODUCTION	30
2.	LE STOCKAGE DE L'ENERGIE VIA UN GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE	30
3.	LES BATTERIES AU LITHIUM	32
3.1.	CRITERES CARACTERISTIQUES D'UNE BATTERIE	32
3.2.	LES GRANDES EVOLUTIONS	33
3.3.	SITUATION ACTUELLE (INDUSTRIEL / FONDAMENTAL).....	35
4.	L'ELECTRODE POSITIVE : COMPOSE D'INTERCALATION	37
4.1.	LES COMPOSES D'INTERCALATION (D'INSERTION).....	37
4.2.	REACTIONS TOPOTACTIQUES / NON-TOPOTACTIQUES	37
5.	LES EFFORTS DE RATIONALISATION	38
5.1.	CLASSIFICATION DES MATERIAUX D'ELECTRODE.....	38
5.2.	ASPECTS THERMODYNAMIQUES	39
5.3.	QUANTIFICATION DE L'EFFET DU METAL, DE L'ANION ET DE LA STRUCTURE SUR LE POTENTIEL	42
6.	APPORT DES CALCULS DE STRUCTURES ELECTRONIQUES	43
6.1.	RELATION ENTRE STRUCTURE ELECTRONIQUE ET POTENTIEL ELECTROCHIMIQUE	43
6.2.	SUCCEES ET LIMITES DU MODELE DE BANDES RIGIDES	44
6.3.	MODELISATION AB INITIO DES PHENOMENES MIS EN JEU AU COURS DE L'INTERCALATION	46
7.	LES OUTILS DE CARACTERISATION DE L'EFFET DU LITHIUM	49
8.	BIBLIOGRAPHIE	50

CHAPITRE 3

EFFET DE L'INSERTION DU LITHIUM DANS UN DICHALCOGENURE : MoS_2

1. INTRODUCTION	53
2. IDEE DE BASE – BIBLIOGRAPHIE	54
2.1. CARACTERISTIQUES STRUCTURALES ET PROPRIETES DE MoS_2	54
2.2. TRAVAUX PRECURSEURS DE PY ET HAERING	54
2.3. PREUVES EXPERIMENTALES DE LA PRESENCE D'UNE SURSTRUCTURE	55
2.4. BILAN DES DONNEES EXPERIMENTALES – DEMARCHE	56
3. ARRANGEMENT ATOMIQUE DU FEUILLET S-MO-S	56
3.1. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE DEPART (NON-DISTORDUE).....	56
3.2. GENERATION DES HYPOTHESES STRUCTURALES	56
3.3. OPTIMISATION DES POSITIONS ATOMIQUES.....	57
3.4. MODELE LE PLUS STABLE	57
3.5. OPTIMISATION DES PARAMETRES DE MAILLE DU MODELE LE PLUS STABLE	57
3.6. COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE (PARAMETRES DE MAILLE ET DISTANCES INTERATOMIQUES)	58
4. ETUDE DE L'EMPILEMENT ANIONIQUE	59
4.1. DESCRIPTION DES DIFFERENTES STRUCTURES SELON LE MODE D'EMPILEMENT ANIONIQUE.....	59
4.2. MODE D'EMPILEMENT LE PLUS STABLE.....	59
4.3. COMPARAISON DES SIMULATIONS DE DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X AVEC L'EXPERIENCE.....	60
5. ORIGINE DE LA STABILITE DE LA STRUCTURE DISTORDUE DE LiMoS_2	61
5.1. EXPLICATION DE LA DISTORSION DANS DES MX_2	61
5.2. TRANSITION METAL-ISOLANT	62
5.3. ETUDE DE LA SURFACE DE FERMI	62
5.4. DIFFERENCE D'ENERGIE DE VALENCE	63
5.5. DISCUSSION SUR L'ONDE DE DENSITE DE CHARGE (ODC).....	64
6. AU-DELA DU MODELE DES BANDES RIGIDES	65
7. CONCLUSION	65
8. BIBLIOGRAPHIE	66

CHAPITRE 4

GENERALISATION A DES COMPOSES

D'INTERET INDUSTRIEL : V_2O_5

1. INTRODUCTION	68
2. ETUDE DE $Li_xV_2O_5$: CLASSIFICATION.....	68
3. $Li_xV_2O_5$ VU DE L'ELECTROCHIMIE	69
3.1. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE DEPART : α - V_2O_5	69
3.2. INTERCALATION REVERSIBLE DE LITHIUM DANS UN HOTE [V_2O_5] DE TYPE α	70
3.3. INTERCALATION REVERSIBLE DE LITHIUM DANS UN HOTE [V_2O_5] DE TYPE γ	71
3.4. INTERCALATION REVERSIBLE DE LITHIUM DANS UN HOTE [V_2O_5] DE TYPE ω	71
3.5. BILAN DES DIFFERENTS COMPORTEMENTS ELECTROCHIMIQUES (α, γ, ω)	72
4. $Li_xV_2O_5$ VU PAR LA SIMULATION DE SON COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE	73
5. OBJET DE L'ETUDE : α-CPD ET γ-CPD	76
6. DEMARCHE SUIVIE.....	78
7. VALIDATION DES PSEUDOPOTENTIELS.....	78
8. ETUDE STRUCTURALE	79
8.1. PREMIERE DECHARGE PARTANT DE α - V_2O_5 (α -CPD).....	80
8.2. PREMIERE DECHARGE PARTANT DE γ (γ -CPD).....	88
9. PRISE EN COMPTE DE LA MISE EN ORDRE MAGNETIQUE	90
9.1. STRUCTURE MAGNETIQUE DE γ - LiV_2O_5	90
9.2. HYPOTHESE DE MISE EN ORDRE MAGNETIQUE POUR ζ - $Li_2V_2O_5$	91
10. SIMULATION DES COURBES DE PREMIERE DECHARGE	92
11. CONCLUSIONS.....	93
12. BIBLIOGRAPHIE	95

CHAPITRE 5

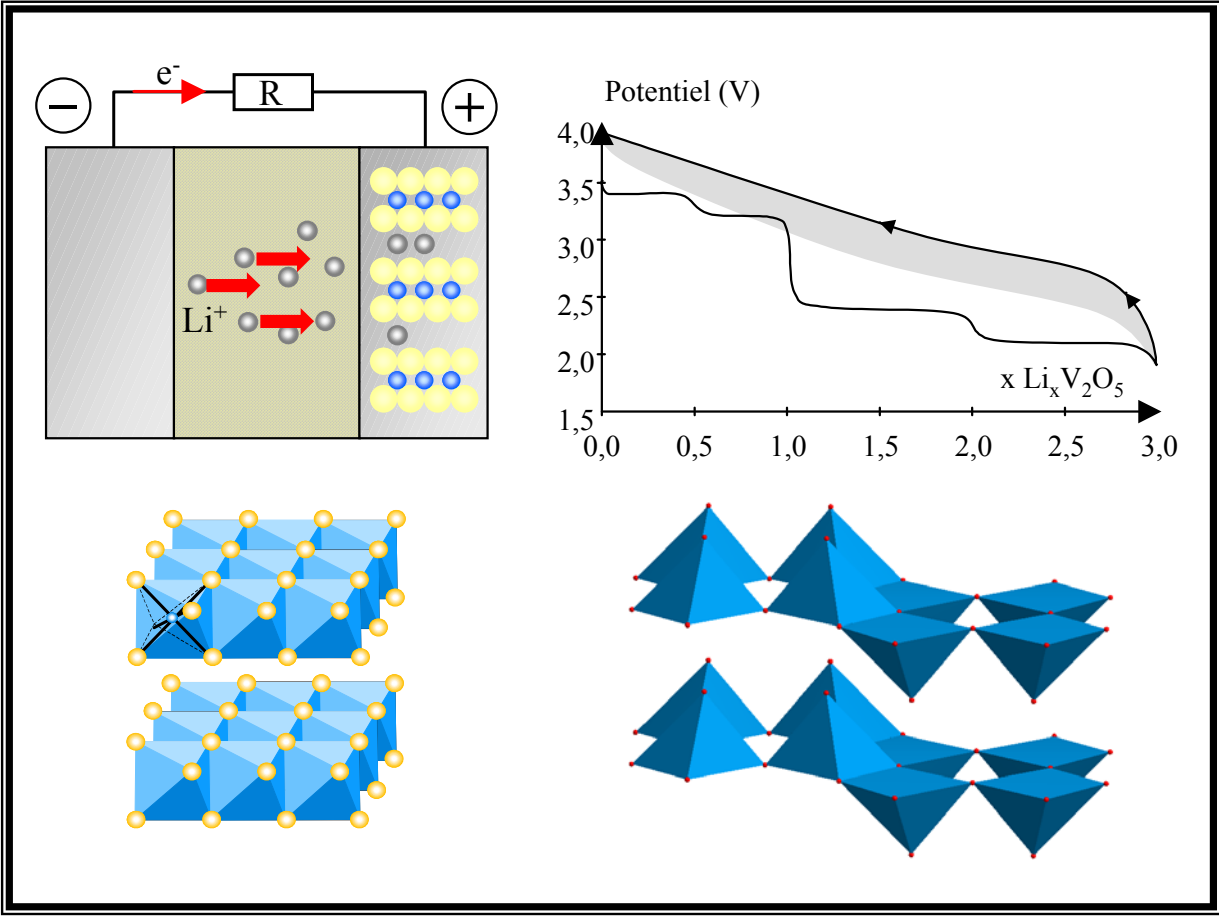
TENTATIVES DE COMPREHENSION

ET DE RATIONALISATION

1. INTRODUCTION	98
2. ANALYSE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$	98
2.1. APPROCHE BASEE SUR LE COUPLE REDOX.....	98
2.2. APPROCHE BASEE SUR L'ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE	100
2.2.1. <i>Relation entre le potentiel électrochimique et les densités d'états</i>	100
2.2.2. <i>Choix d'une référence commune à l'ensemble des densités d'états</i>	103
2.2.3. <i>Représentation graphique</i>	105
2.2.4. <i>Analyse de l'évolution des DOS en fonction du taux d'intercalation</i>	108
2.2.5. <i>Bilan au niveau de la structure électronique</i>	110
2.3. APPROCHE TOPOLOGIQUE.....	111
2.4. BILAN.....	115
3. ETUDE DE MATERIAUX D'ELECTRODE POSITIVE A HAUT POTENTIEL.....	117
3.1. IDEE MAITRESSE	117
3.2. LES PHOSPHATES ET SULFATES DE VANADIUM $\beta\text{-VOPO}_4$ ET $\beta\text{-VOSO}_4$	118
3.3. LE PHOSPHATE DE FER LiFePO_4	119
3.4. BILAN PRELIMINAIRE.....	120
4. CONCLUSION	120
5. BIBLIOGRAPHIE	125

CONCLUSION

Introduction



Le travail de cette thèse est à la frontière entre deux disciplines très différentes dans leur manière d'envisager l'étude de la matière à l'état solide : l'électrochimie et la chimie quantique, cette dernière étant vue de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Au cours des cinquante dernières années, ces deux domaines ont atteint, avec l'expérience, une maturité qui aujourd'hui nous donne la possibilité de les confronter. C'est précisément l'objet de cette thèse que de mettre en dialogue ces deux approches afin de mieux cerner les processus électroniques et structuraux mis en jeu lors de l'intercalation du lithium au sein de composés d'électrodes positives de batteries au lithium.

Pour cette raison, les deux premiers chapitres présentent les concepts propres à la théorie de la fonctionnelle de la densité, puis à l'électrochimie. Un effort particulier a été réalisé afin de rendre la lecture de ces deux chapitres abordables par les deux communautés, car chacune a ses propres concepts et son propre langage. Cependant, des points communs existent. Nous verrons en particulier que, dans les deux cas, le traitement de systèmes en interaction se fait à travers la considération d'un système de particules (ou atomes) indépendantes ressentant localement la résultante des interactions avec leur environnement (approche champ moyen).

Les objectifs que nous nous sommes fixés sont multiples et peuvent être considérés essentiellement sous deux aspects : le développement d'une méthodologie intégrant les calculs de premiers principes dans une démarche de résolution structurale de composés mal cristallisés et l'étude électrochimique et structurale de matériaux d'électrode positive de batteries au lithium.

Les calculs de structure électronique réalisés à l'IMN, et de manière générale en chimie du solide, sont surtout utilisés comme un outil permettant de réaliser une analyse de la liaison chimique et la simulation de comportements expérimentaux, afin de mieux appréhender la nature des propriétés de la matière. Or, l'objectif visé à travers cette thèse est de mettre en place une approche couplant des informations expérimentales, locales (XAS, RMN, RPE, etc) et macroscopiques (Diffraction X, électronique, électrochimie, etc), à ce que les calculateurs appellent "l'optimisation de géométrie". Celle-ci consiste à minimiser l'énergie de réseau d'un système à partir de modèles raisonnables (c'est-à-dire en prenant compte des environnements, des distances, des modes d'empilement probables) d'un composé pour lequel la structure n'est pas connue.

Cette situation se rencontre assez fréquemment dans le cas de composés d'intercalation. En effet, l'insertion de lithium dans une structure hôte conduit souvent à une perte de cristallinité. Dans ces conditions, il est difficile de résoudre la structure du composé intercalé, même en recoupant entre elles les informations issues de plusieurs techniques expérimentales locales et non-locales.

Les composés d'électrode positive de batteries au lithium fonctionnent sur ce principe d'intercalation. Or, l'apparition de modifications structurales au cours de l'insertion du lithium est assez fréquente et souvent de nature non-topotactique. De tels systèmes ont fait l'objet de très peu d'études théoriques. La raison principale réside dans la difficulté d'émettre des hypothèses structurales raisonnables. En effet, la structure finale n'ayant plus de relation topologique avec la structure initiale, il faut, pour générer cette structure, considérer des données expérimentales.

C'est ce type d'approche que nous avons développé et testé au niveau de l'étude structurale de LiMoS_2 . Ce composé présente un double intérêt. Il sert de précurseur à l'obtention de matériaux aux propriétés très variées, obtenus par voie de chimie douce, via l'exfoliation et la recondensation de MoS_2 autour d'une espèce invitée donnée. Il est également l'un des premiers matériaux à avoir été étudié et commercialisé en tant que composé d'électrode positive dans des batteries au lithium. Or, l'obtention de LiMoS_2 par l'insertion d'un atome de lithium dans le disulfure de molybdène, conduit à de profonds changements structuraux, ainsi qu'à une perte de la cristallinité du matériau. Ce composé est donc, de ce point de vue, un candidat idéal pour tester notre approche. A travers son étude, nous avons appréhendé les potentialités de notre approche, en couplant "l'optimisation de géométrie" d'hypothèses structurales aux données expérimentales disponibles.

Ensuite, à travers le chapitre 4, nous exposons les résultats que nous avons obtenus dans le cadre de l'étude du comportement électrochimique du système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Le premier objectif de cette étude est là encore une détermination structurale. En effet, l'arrangement atomique de ce composé d'intérêt industriel subit de profondes modifications au cours de la première décharge. L'accès aux structures des différentes phases formées au cours de l'intercalation du lithium est le point de départ de la compréhension des mécanismes mis en jeu. Ayant accès aux structures de toutes les phases, à travers notre approche, nous avons simulé le comportement électrochimique du système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, afin de mieux comprendre l'origine des

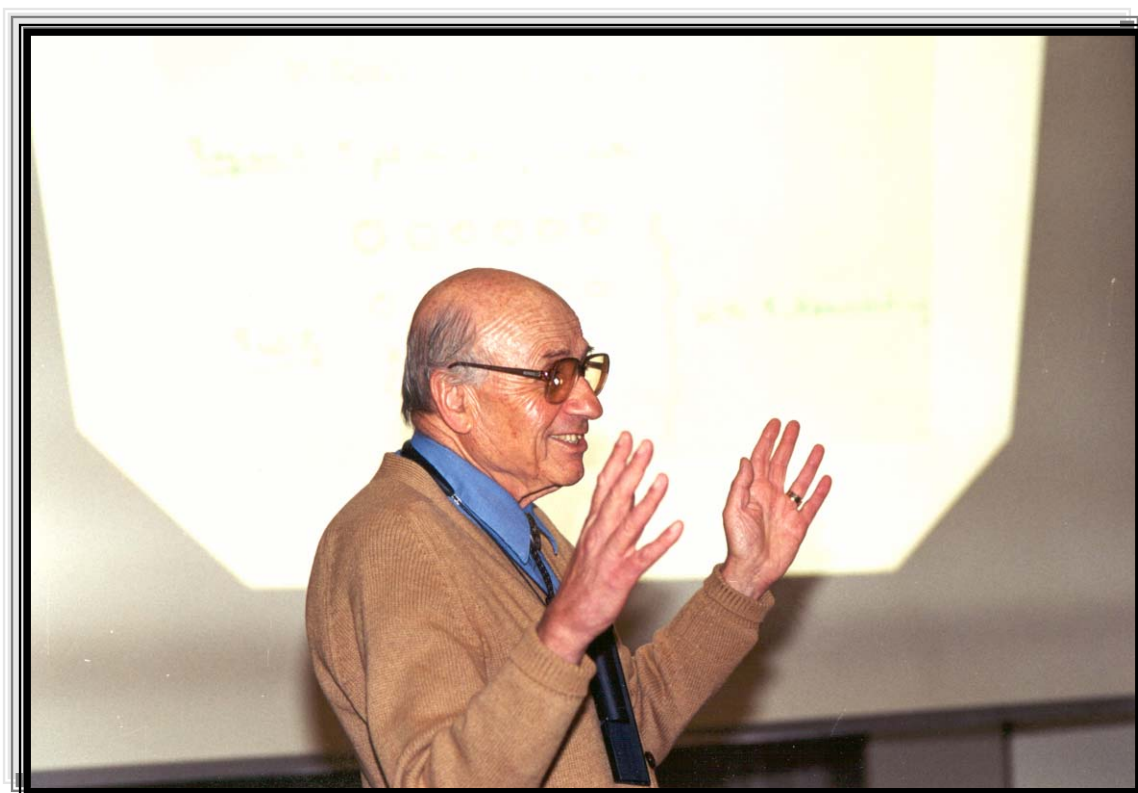
différences de potentiel en fonction du taux d'intercalation. Ce dernier point fait l'objet du chapitre 5, qui est essentiellement tourné vers la discussion et la proposition de mécanismes permettant d'expliquer les différentes transitions de phases observées dans le système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Différents aspects y sont abordés comme : le rôle du couple redox, celui de la structure électronique et celui de l'environnement du lithium (approche topologique).

Finalement, nous discutons brièvement des résultats préliminaires que nous avons obtenus pour l'étude de phosphates et sulfates de vanadium et de fer. L'objectif de cette étude est la comparaison de ces matériaux à haut potentiel avec le système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

L'ensemble de cette étude s'intègre dans une volonté de notre groupe de développer de nouveaux outils aptes à offrir des informations complémentaires à celles fournies par l'expérience. Pour cette raison, nous ferons constamment appel aux données expérimentales aussi bien pour construire nos modèles structuraux que pour valider nos résultats à travers la simulation de diagramme de diffraction X et la simulation de comportements électrochimiques entre autre. De ce point de vue cette thèse aborde les calculs de structure électronique sous un angle différent : "l'optimisation de géométrie" au service de la résolution structurale.

Chapitre 1

La théorie de la fonctionnelle de la densité : formalisme, méthodes et applications



**Applied DFT 2001 – Walter Kohn discutant de la manière de
traiter les interactions de type Van der Waals**

Walter Kohn (Autriche, 1923) – Prix Nobel de chimie 1998 pour le développement de la
théorie de la fonctionnelle de la densité.

TABLE DES MATIERES : CHAPITRE 1

1. INTRODUCTION	4
2. RESOLUTION DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER (PROCEDURE CLASSIQUE)	5
2.1. IDENTIFICATION DES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS PRESENTES DANS L'HAMILTONIEN	5
2.2. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER	6
2.3. PRINCIPE VARIATIONNEL	6
3. CADRE DE LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE	7
3.1. LA DENSITE ELECTRONIQUE	7
3.2. PREMIER THEOREME DE HOHENBERG-KOHN : PREUVE QUE $E = E[\rho]$	8
3.3. DEUXIEME THEOREME DE HOHENBERG-KOHN : PRINCIPE VARIATIONNEL	10
3.4. EQUATIONS DE KOHN-SHAM : APPROCHE ORBITALAIRE	10
4. TRAITEMENT DE L'ECHANGE ET DE LA CORRELATION	13
4.1. JUSTIFICATION DE L'APPROCHE DE HOHENBERG ET KOHN	13
4.2. TROUS D'ECHANGE ET DE CORRELATION	14
4.3. TRAITEMENT LOCAL : LDA (LOCAL DENSITY APPROXIMATION)	14
4.4. AU-DELA DE L'APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE	15
5. ETAPES ESSENTIELLES D'UN CALCUL DE STRUCTURE ELECTRONIQUE DANS UN SOLIDE	15
5.1. THEOREME DE BLOCH	16
5.2. CYCLE AUTOCOHERENT ELECTRONIQUE	17
5.3. CYCLE AUTOCOHERENT IONIQUE (OPTIMISATION DE GEOMETRIE)	18
6. CHOIX DE LA METHODE, DE LA BASE DES FONCTIONS D'ONDES ET DE LA FORME DU POTENTIEL	19
6.1. LES GRANDS TYPES DE BASE	20
6.1.1. <i>Base localisée autour d'un site atomique</i>	20
6.1.2. <i>Base délocalisée</i>	20
6.1.3. <i>Base mixte</i>	21
6.2. CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA METHODE FLAPW	21
6.3. CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA METHODE ONDES PLANES / PSEUDOPOTENTIEL	23
6.4. BILAN	25
7. BIBLIOGRAPHIE	27

1. Introduction

Dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre électrons, la solution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations.

Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles se rencontrent :

- les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock, communes aux chimistes ;
- les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory), plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $H\Psi = E\Psi$, où H est l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie totale du système. Dans le présent chapitre, les effets relativistes seront négligés et par conséquent l'équation de Dirac ne sera pas présentée.

Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites.

La difficulté dans un calcul de premiers principes réside dans la forte interaction interélectronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons du système et pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental vrai ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonctions d'onde d'électrons individuels. Cette dépendance de la fonction d'onde du système vis-à-vis des coordonnées de tous les électrons est à ce point complexe que seul le cas de l'atome d'hydrogène peut être traité de manière exacte.

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitale", qui en Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spinorbitales monoélectroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

T : énergie cinétique V : énergie potentielle
v : potentiel coulombien
 \hat{T} : opérateur cinétique \hat{V} : opérateur potentiel
 \hat{H} : opérateur hamiltonien
 Ψ : fonction d'onde multi-électronique φ_i : fonction d'onde mono-électronique
i et j : indice électronique
 α et β : indice nucléaire
 Z_α : charge nucléaire
r : indique une distance ou une position
 ρ : densité électronique

Encadré 1. Quelques symboles utilisés dans ce manuscrit.

Quantité	Unité atomique	Valeur dans SI	Symbole (nom)
Masse	Masse de l'électron au repos	$9,1094 \times 10^{-31}$ kg	m_e
Charge	Charge élémentaire	$1,6022 \times 10^{-19}$ C	e
Action	Constante de Planck/ 2π	$1,0546 \times 10^{-34}$ J.s	\hbar
Longueur	$4\pi\epsilon_0\hbar / m_e e^2$	$5,2918 \times 10^{-11}$ m	a_0 (bohr)
Energie	$\hbar^2 / m_e a_0^2$	4.3597×10^{-18} J	E_h (hartree)

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right\} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{Système International})$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{Unités Atomiques})$$

Les équations utilisées dans ce manuscrit sont exprimées en unités atomiques (u.a.). Dans ce système d'unités, les quantités physiques sont exprimées comme des multiples de constantes fondamentales et/ou de combinaison d'entre elles. La masse de l'électron, m_e , le module de sa charge, $|e|$, la constante réduite de Planck, \hbar , et la permittivité du vide, $4\pi\epsilon_0$, sont toute posées égales à l'unité. Cela a pour effet de simplifier considérablement les formules rencontrées dans les théories atomiques.

Encadré 2. Unités utilisées dans ce manuscrit.

2. Résolution de l'équation de Schrödinger (procédure classique)

Comme nous venons de le mentionner, l'équation de Schrödinger permet de rendre compte du comportement de systèmes constitués de particules élémentaires (électrons et noyaux). En chimie, il sera possible d'étudier la structure atomique, la réactivité... de molécules ou de solides selon les applications. Trois termes fondamentaux propres au système sont réunis dans cette équation : l'opérateur Hamiltonien, H , l'énergie, E , et la fonction d'onde, Ψ .

Il nous semble essentiel, dans un premier temps, de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation pour un système constitué de M noyaux et de N électrons [Raz-95, Koch-00, Blas-00]. La signification des symboles le plus utilisés dans ce manuscrit est donnée dans l'**encadré 1**. L'ensemble des formules utilisées au cours de ce chapitre sont exprimées en unités atomiques (u.a.) (cf. **encadré 2**).

2.1. Identification des différentes contributions présentes dans l'hamiltonien

L'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Soit un système constitué de N électrons (él) et de M noyaux (noy), l'opérateur hamiltonien sera tel que :

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} + \hat{V}_{\text{noy-noy}} \quad (1.1)$$

Soit

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{r_{\alpha\beta}} \quad (1.2)$$

Comme le montrent ces deux équations, cet opérateur peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes, $T_{\text{él}}$ pour les électrons et T_{noy} pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux ($V_{\text{noy-él}}$) est stabilisante, alors que les interactions électrostatiques entre électrons ($V_{\text{él-él}}$) et entre noyaux ($V_{\text{noy-noy}}$) sont répulsives et donc déstabilisantes. La cohésion d'une structure, sa réactivité et l'ensemble de ses propriétés découlent de la combinaison de chacun de ces termes. Une illustration est donnée sur la **figure 1a**. Le système étudié est un réseau carré constitué de $M = 9$ noyaux (sphères noires) et de N électrons (filaments entrelacés). Les N électrons sont représentés par un filament car ils sont indissociables et indiscernables [Blas-00].

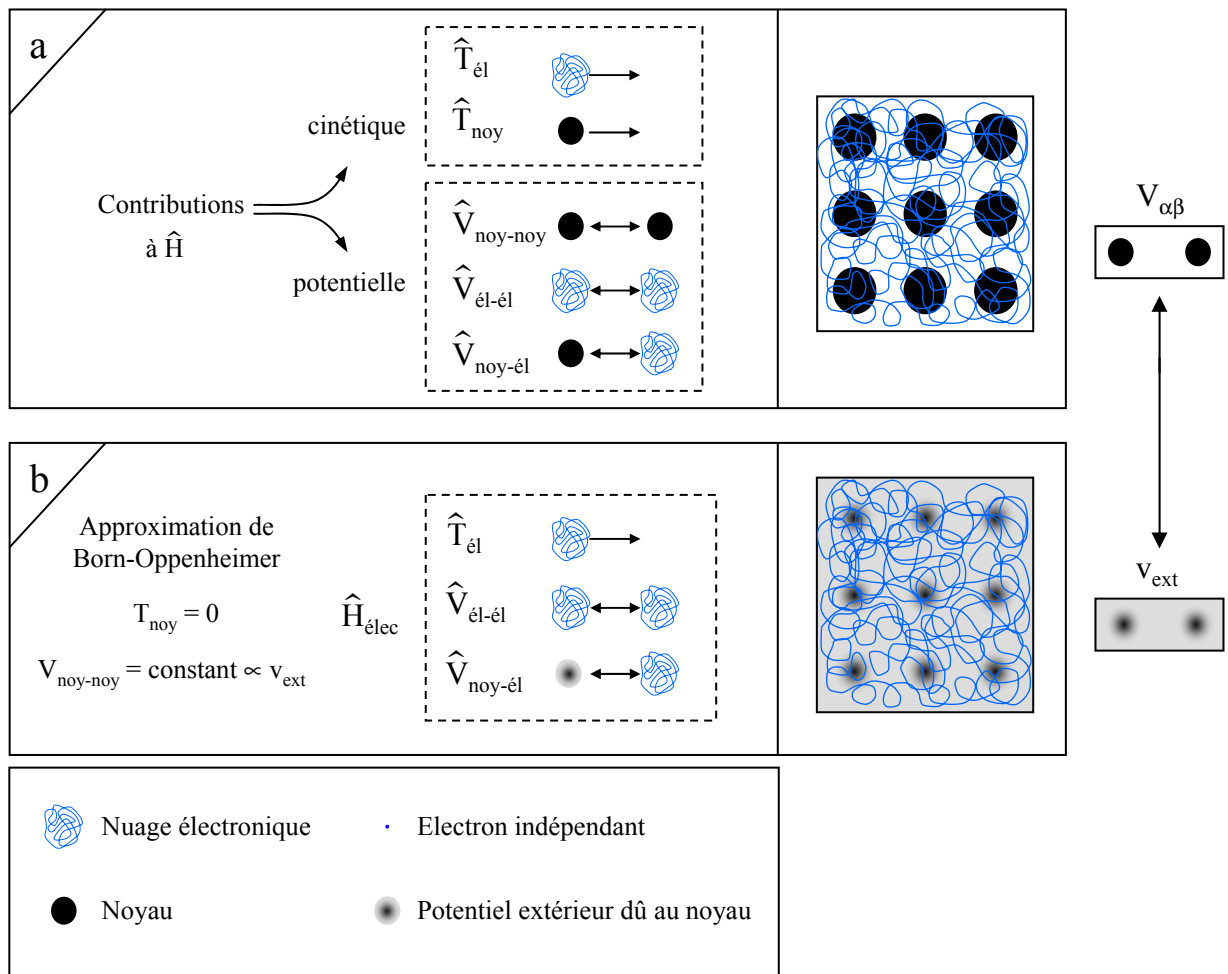


Figure 1. Passage d'un problème à (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons.

A ce stade l'opérateur hamiltonien est dépendant de $(N + M)$ particules en interaction. Un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux.

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_{\text{noy}} = 0$) et l'énergie coulombienne ($V_{\text{noy-noy}}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante (cf. **Figure 1b**). A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur, $v_{\text{ext}} \propto V_{\text{noy-noy}}$). L'hamiltonien ne contient alors que des contributions de types monoélectronique ($T_{\text{él}}$ et $V_{\text{noy-él}}$) et biélectronique ($V_{\text{él-él}}$) :

$$\hat{H}^{\text{élec}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} \quad (1.3)$$

soit

$$\hat{H}^{\text{élec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.4)$$

Il est à noter que les deux représentations N électrons en interaction + M noyaux et N électrons en interaction dans le potentiel extérieur (dû aux noyaux) sont équivalentes d'un point de vue formel.

2.3. Principe variationnel

Il nous faut maintenant résoudre l'équation de Schrödinger pour $\hat{H}^{\text{élec}}$, de sorte à déterminer l'énergie ($E^{\text{élec}}$) et la fonction d'onde ($\Psi^{\text{élec}}$) propres au système. Or, en pratique, il n'est pas possible d'accéder de manière exacte à ces quantités. Au contraire, la fonction d'onde du système à l'état fondamental (Ψ_{fond}) peut être obtenue en recherchant l'énergie correspondante (E_{fond}) qui obéit à un principe variationnel. Autrement dit, dans le cas où la fonction d'onde (Ψ_{test}) n'est pas celle de l'état fondamental, il lui correspondra une énergie (E_{test}) supérieure à celle de l'état fondamental (E_{fond}). La stratégie pour accéder à l'énergie de l'état fondamental et à sa fonction d'onde se résume donc à minimiser la fonctionnelle $E[\Psi]$ pour des fonctions

d'onde à N électrons [**Koch-00**].

Soit un système défini par un nombre d'électrons (N), des positions (R_α) et des charges nucléaires (Z_α), nous pourrions construire l'hamiltonien correspondant, et de ce fait accéder à la fonction d'onde (Ψ_{fond}) et à l'énergie (E_{fond}) fondamentales propres à ce système.

$$\{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}} \text{ (et les autres propriétés)}$$

3. Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ). Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à $3N$ variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

3.1. La densité électronique

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Dans l'exemple du réseau carré, nous pouvons voir sur la **figure 2b** que l'image de la structure atomique est reproduite au niveau de la densité électronique. En effet, les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

Une fonction d'onde (Ψ) par définition offre une description complète d'un système de N électrons. Seulement, ce n'est pas une observable.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \Psi \rangle$$

Par contre, la manifestation probabiliste peut être observée :

$$\Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N = \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d\tau = \langle \Psi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \Psi \rangle d\tau$$

Cela représente la probabilité de trouver chaque particule k (k variant de 1 à N) dans l'élément de volume $d\tau$ au point repéré par le vecteur \mathbf{r} . \mathbf{r} est un vecteur de l'espace des phases.

Remarquons que l'intégrale sur tout l'espace de cette probabilité $\Psi^* \Psi$ doit être égale à 1 (condition de normation de Ψ).

$$\int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N = \int_{\text{espace des phases}} \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d\tau = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est par définition la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire ($d\tau$) défini par \mathbf{r} . Par exemple :

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau_2 \dots d\tau_N = N \langle \Psi | \Psi \rangle_{\mathbf{r}_1}$$

représente la probabilité qu'un électron soit à l'intérieur d'un volume unitaire ($d\tau_1$) défini par \mathbf{r}_1 . Il est à noter qu'en réalité cette quantité est une densité de probabilité et non une densité.

Encadré 3. Définition de la densité électronique à travers la fonction d'onde [Coh-80, Riv-99].

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (1.5)$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1.6)$$

Une définition basée sur l'interprétation probabiliste de la fonction d'onde Ψ est donnée dans l'**encadré 3 [Riv-99]**. Pour résumer, nous pouvons dire que la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. De plus, comme nous venons de l'indiquer, $\rho(\mathbf{r})$ est définie dans l'espace physique à 3 dimensions alors que Ψ est définie dans l'espace de configuration à $3N$ dimensions. Finalement, il peut être remarqué que $\rho(\mathbf{r})$ semble contenir assez d'information pour décrire le système (cf. **Figure 2b**), tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires dans la description de la liaison chimique **[Koch-00]**.

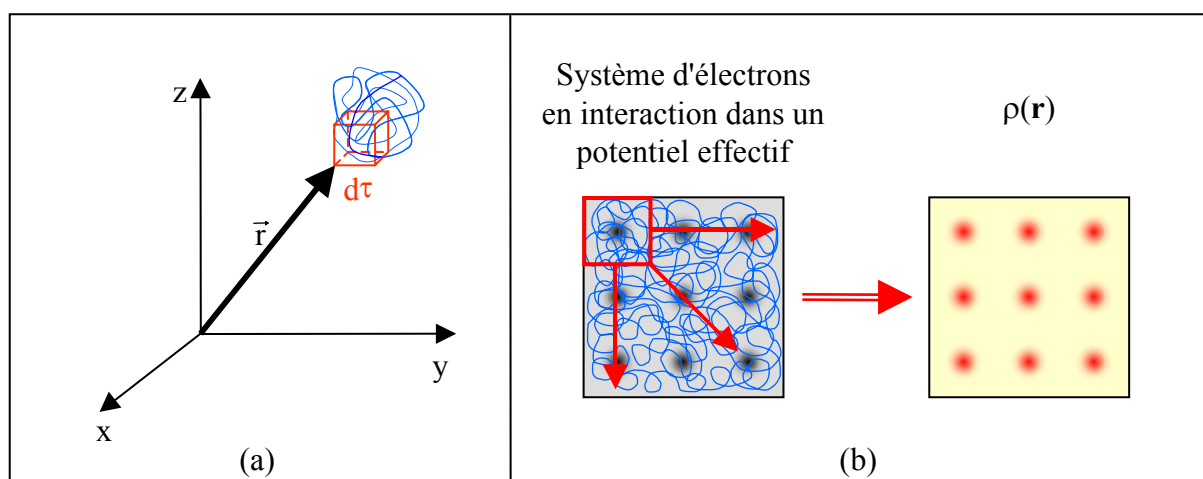


Fig. 2. Définition de la densité électronique (représentation schématique)

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées (Thomas-Fermi, X_α). Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous forme de deux théorèmes.

3.2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn : preuve que $E = E[\rho]$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien $H^{\text{élec}}$ (équation 1.3), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ fixe

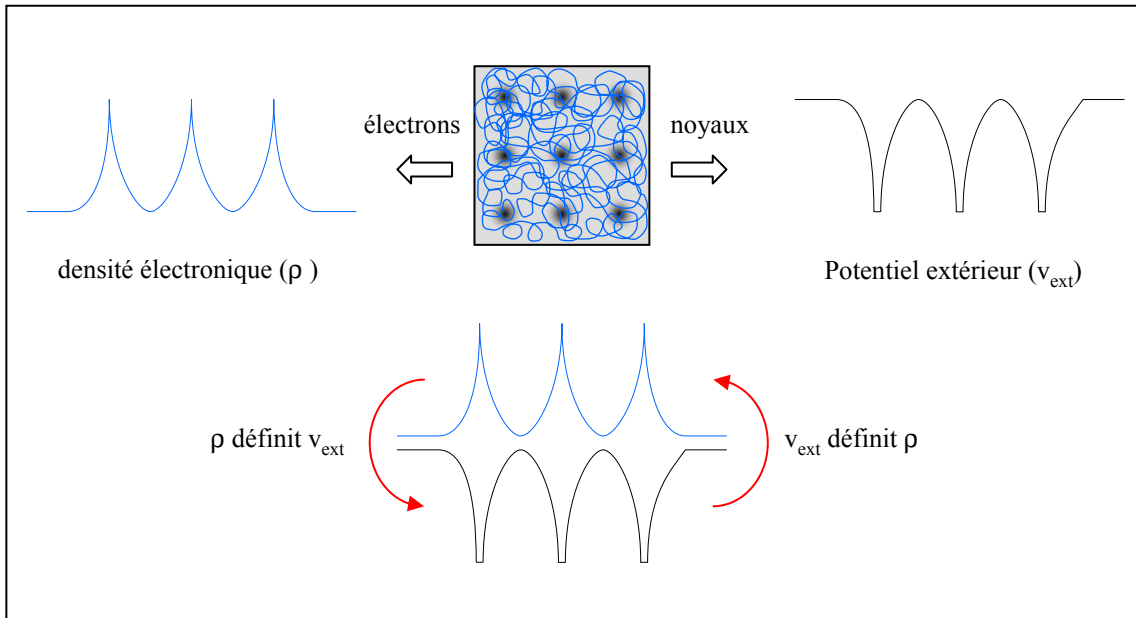


Figure 3. Premier théorème de Hohenberg et Kohn.

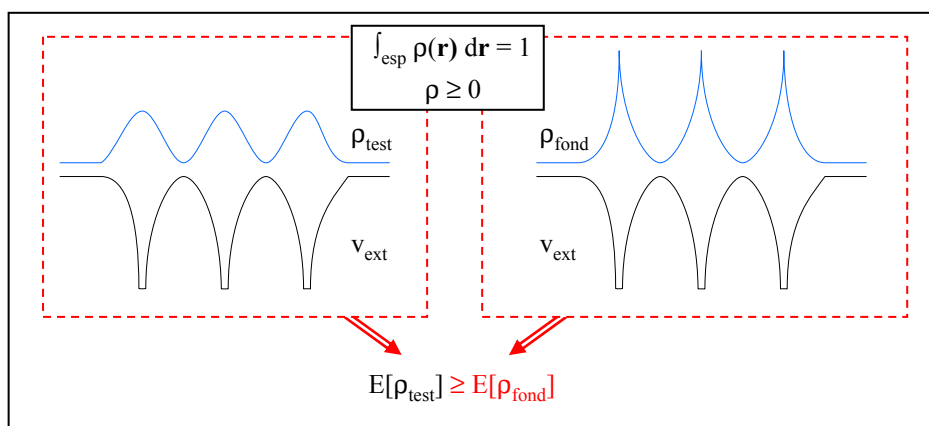


Figure 4. Second théorème de Hohenberg et Kohn.

complètement l'hamiltonien $H^{\text{élec}}$. Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, alors nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental [**Hoh-64, Bohr-93, Koch-00**]. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé.

Qu'en est-il à présent si nous considérons le point de vue électronique ? La **figure 3** montre ces deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Si nous reprenons le cheminement que nous avons suivi précédemment lorsque nous avons exposé le principe variationnel, nous pouvons y ajouter la densité électronique (ρ) comme variable de départ définissant le nombre d'électrons (N) et le potentiel extérieur (Z_α et R_α).

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}} \text{ (et les autres propriétés)}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$, $E = E[\rho(\mathbf{r})]$, que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N, v_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{él}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{él-él}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{noy-él}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.7)$$

$$= F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.8)$$

$$\text{et } F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{él}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{él-él}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.9)$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{\text{él}}[\rho]$, l'énergie cinétique électronique et $V_{\text{él-él}}[\rho]$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous

pouvons extraire de $V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}$ la partie classique, énergie de Hartree ($V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho]$).

$$V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (1.10)$$

3.3. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : principe variationnel

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers leur second théorème que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{\text{test}}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\int \rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ et associée à un potentiel extérieur v_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho_{\text{fond}}]$ (cf. **Figure 4**) [**Hoh-64**]. Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\Psi]$. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{\text{test}} | \hat{H} | \Psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E[\rho_{\text{fond}}] = \langle \Psi_{\text{fond}} | \hat{H} | \Psi_{\text{fond}} \rangle \quad (1.11)$$

En résumé : premièrement, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe v_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. Deuxièmement, l'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

3.4. Equations de Kohn-Sham : approche orbitale

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie totale d'un système de N électrons interagissant est donc fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée

Système réel (interaction)	Système fictif (sans interaction)
fonction d'onde (Ψ) à N électrons	N fonctions (φ_i) d'onde à un "électron"
$\rho(\mathbf{r}) = \int \Psi ^2 d\mathbf{r} \dots d\mathbf{r}_N$	$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{r}) ^2$
$T_{\text{él}}[\rho(\mathbf{r})] = ?$	$T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i -\frac{\nabla^2}{2} \varphi_i \rangle$ $T_{\text{él}}^{\text{dep}}[\rho(\mathbf{r})] = ?$
$V_{\text{él-él}}[\rho(\mathbf{r})] = ?$	$V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{ \mathbf{r}-\mathbf{r}' } d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$ $V_{\text{él-él}}^{\text{ncla}}[\rho(\mathbf{r})] = ?$
$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{él}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{él-él}}[\rho(\mathbf{r})]$	$F_{\text{HK}} = T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$
$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v^{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$	$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v^{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$ $v^{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = v^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{ \mathbf{r}-\mathbf{r}' } d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$

Tableau 1. Comparaison du système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système équivalent d'électrons indépendant dans un potentiel effectif.

de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, F_{HK} , la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes ($T_{\text{él}}$ et $V_{\text{él-él}}$) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham ont envisagé ce problème sous un autre angle [**Kohn-65**]. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(\mathbf{r})$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N "électrons" non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a en réalité de nombreuses conséquences (**tableau 1**) [**Blas-00**] :

- passage d'une description basée sur une fonction d'onde à N électrons (Ψ) à N fonctions d'ondes à un "électron" (φ_i) ;
- détermination de la densité électronique à travers la sommation des $|\varphi_i|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\Psi|^2$ sur toutes les variables de l'espace exceptée une définie par \mathbf{r} ;
- l'énergie cinétique ($T_{\text{él}}$) et l'énergie potentielle ($V_{\text{él-él}}$) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique (cf. **Figure 5**). L'énergie cinétique classique ($T_{\text{él}}^{\text{ind}}$) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique ($V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}$) n'est rien d'autre que l'énergie de Hartree. Le reste, énergies cinétique et potentielle non-classiques, a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange et corrélation, E_{xc} . Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte ;

$$E_{\text{xc}} = (T_{\text{él}} - T_{\text{él}}^{\text{ind}}) + (V_{\text{él-él}} - V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}) = T_{\text{él}}^{\text{dep}} + V_{\text{él-él}}^{\text{ncl}} \quad (1.12)$$

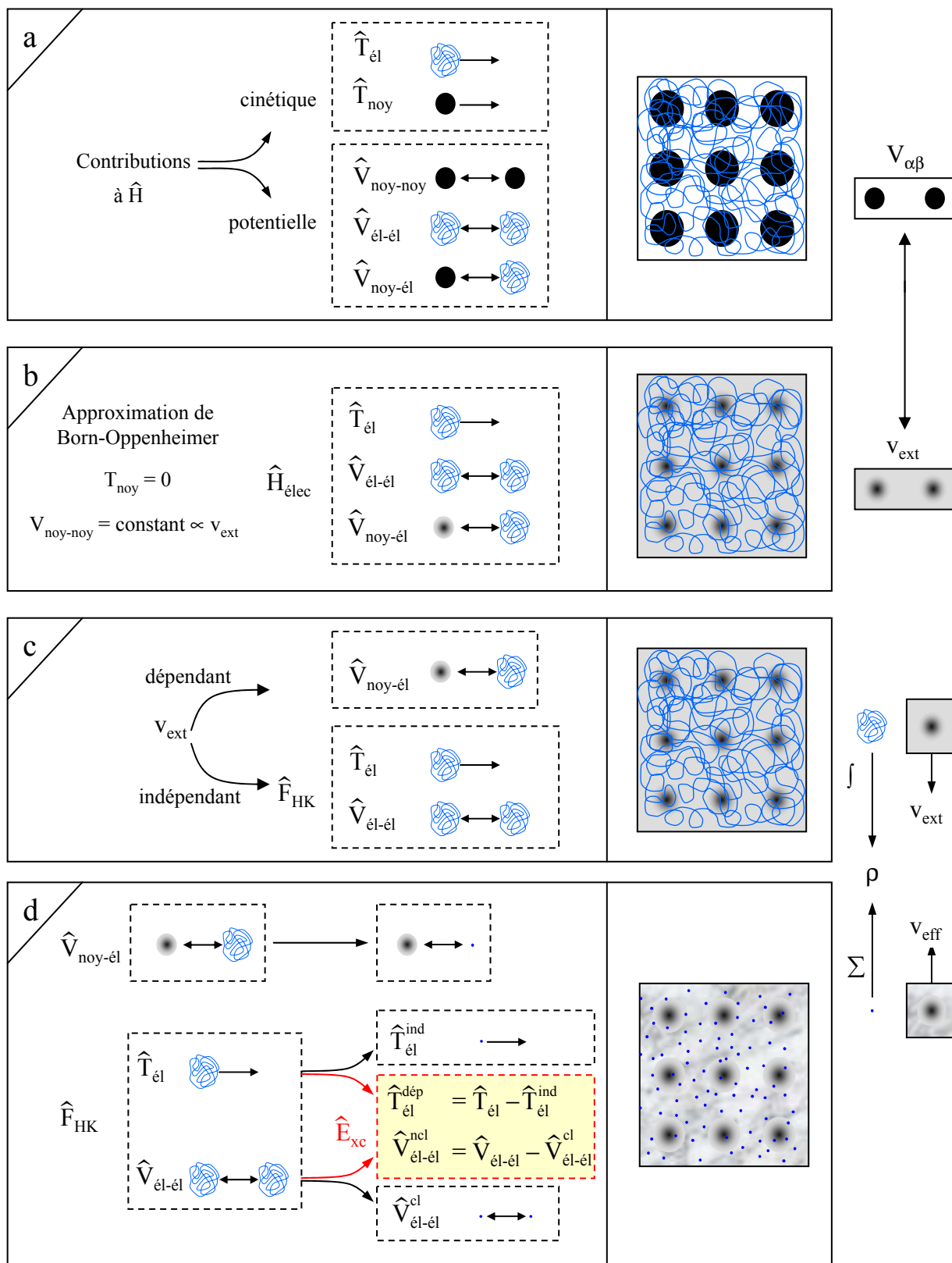


Figure 5. Passage d'un problème à N électrons en interaction à un problème à N électrons indépendants. (cf. Figure 1 pour la légende)

- ce terme d'échange et corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}). Nous passons d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_{\text{él}}[\rho]$ et $V_{\text{él-él}}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho]$ et $V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho]$ sont connues et où le terme E_{xc} représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. Kohn et Sham à travers cette approche ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, E_{xc} (cf. p. 13 - paragraphe 4.1). De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système ;
- l'énergie totale du système passe alors d'une somme de contributions indépendantes (F_{HK}) et dépendantes du potentiel externe (v_{ext}), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes ($T_{\text{él}}^{\text{ind}}$) avec un terme dépendant d'un potentiel effectif ;
- ce potentiel effectif (v_{eff}) contient le potentiel externe (v_{ext}), la contribution classique à l'énergie potentiel des particules sans interaction et le potentiel d'échange et corrélation (v_{xc}), défini comme :

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (1.13)$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "monoélectroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham [Sing-94]:

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow v^{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = v^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.14)$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les φ_i .

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \rightarrow \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.15)$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques :

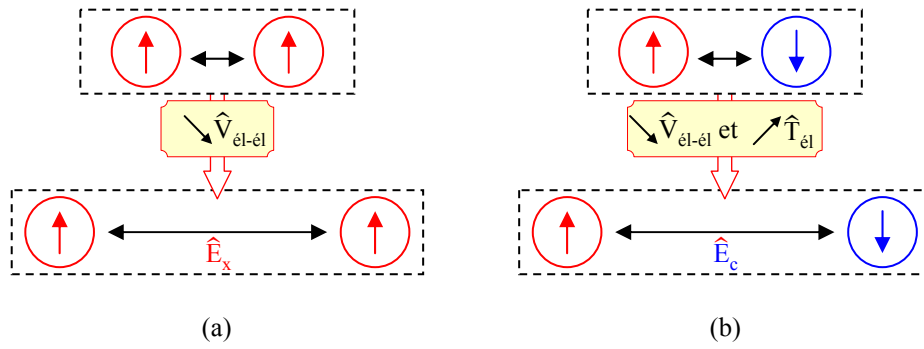


Figure 6. Représentation schématique de l'effet de l'échange (a) et de la corrélation (b).

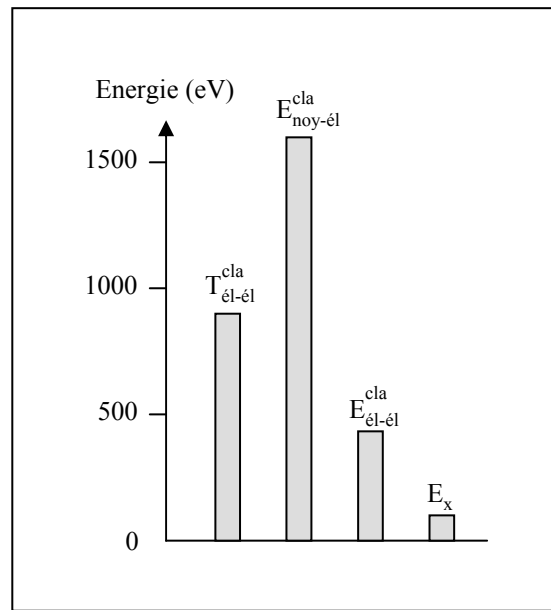


Figure 7. Importance respective des différentes contribution à l'énergie totale.

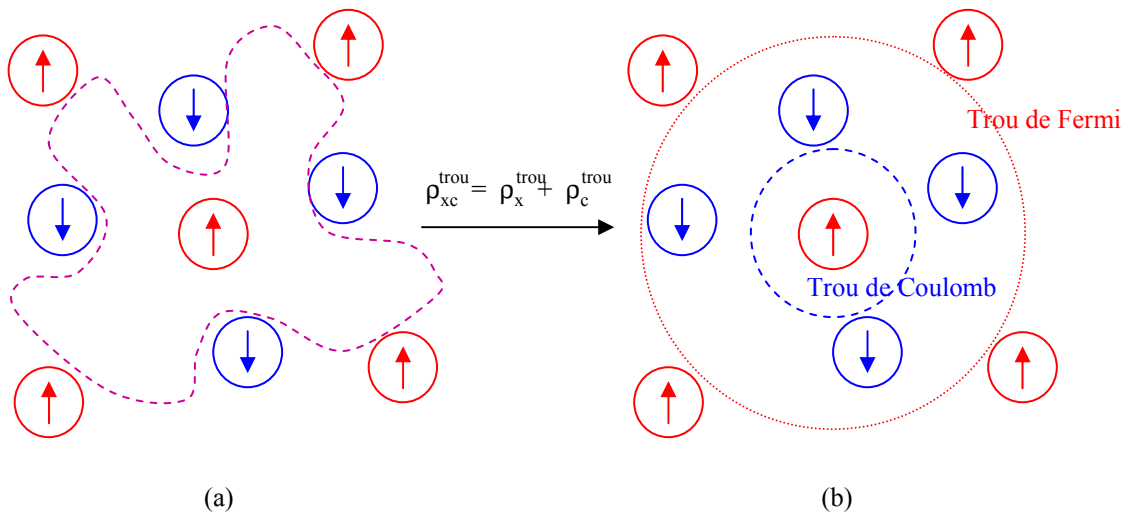


Figure 8. Forme du trou d'échange et corrélation (a) et son approximation locale (b).

$$\varphi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.16)$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière autocohérente.

4. Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{\text{XC}}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

4.1. Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn

L'énergie d'échange et corrélation regroupe donc les termes cinétiques et électrostatiques non-classiques ($T_{\text{élec}}^{\text{dep}}$ et $V_{\text{él-él}}^{\text{ncla}}$). Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : principe d'exclusion de Pauli (les électrons de même spin se repoussent). D'autre part, deux électrons de moment de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions interélectroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans E_{XC} .

La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'état de spin différents sont séparés (cf. **Figure 6**) [Pay-92].

Le choix de Kohn et Sham est des plus judicieux, car comme l'illustre la **figure 7** l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale. Dans le cas présent il ne figure que l'échange dont l'effet est dominant dans E_{XC} ($E_C \approx 10\% E_X$) [Jon-89].

4.2. Trous d'échange et de corrélation

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron (cf. **figure 8a**) [Dou-99]. Le trou d'échange et corrélation peut être subdivisé en trou de Fermi, pour l'échange et trou de Coulomb, pour la corrélation. Dans le cas d'une approche locale, la forme du trou sera sphérique dans notre vue de l'esprit (**Figure 8b**).

4.3. Traitement local : LDA (Local Density Approximation)

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à E_{XC} qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham, qui consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \mathbf{r} , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point \mathbf{r} [Hed-71, Perd-92]. Ainsi, en un point \mathbf{r} auquel correspond une densité $\rho(\mathbf{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et corrélation totale E_{XC} s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange et corrélation par particules ε_{XC} telle que :

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (1.17)$$

Les valeurs ε_{XC} ont été paramétrées à partir de calculs Monte-Carlo pour un gaz d'électrons homogène en interaction. L'application d'une telle approximation à un système non-uniforme se traduit par la considération que localement la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme. Une telle approximation n'est justifiée que dans le cas où la densité varie lentement. Cette condition n'est pas satisfaite en pratique, cependant la LDA est étonnamment efficace et donne de très bon résultats, comme le montre le tableau ci-dessous [Vand-01].

Quantité	Erreur LDA	Si F_{HK} exact
Longueur de liaison	$\sim 1\%$	} Attendu exact
Fréquence de vibration	quelques %	
Constante élastique	quelques %	
Energie de cohésion	$\sim 15\%$	
Barrière d'énergie	$\sim 20\%$	
Gap	$\sim 100\%$	} Pas attendu exact
Largeur de bande occupée	quelques %	

4.4. Au-delà de l'approximation de la densité locale

Comme nous venons de le voir, la LDA à travers sa description locale de la densité donne des résultats d'une précision inattendue à première vue. Cependant certaines quantités telle que l'énergie de cohésion sont fortement surestimées, d'autres telles que les paramètres de maille et longueur de liaison sont sous-estimées. Dans le but de supprimer l'erreur due à cette vision locale de la densité, d'autres fonctionnelles telle que la GGA (en français, approximation des gradients généralisée) ont vu le jour [Perd-96, Sing-94]. Dans la méthode de gradient généralisée, une expression similaire à celle de la LDA est utilisée. A la différence de la LDA, ϵ_{XC} n'est plus uniquement une fonction locale de la densité mais dépend également de l'amplitude de son gradient. Il est important de noter que les méthodes GGA ne sont pas pour autant des méthodes non-locales. De plus, plusieurs versions de paramétrisation de GGA existent, ce qui conduit à une perte de l'aspect *ab initio* des méthodes DFT. Le choix de la méthode GGA se fait alors en fonction de l'accord qu'elle offre avec l'expérience. Quoiqu'il en soit, ces méthodes offrent de réels avantages par la précision qu'elles permettent d'obtenir sur des quantités que la LDA avait tendance à décrire de façon moins précise. Entre autres, la GGA conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition).

5. Etapes essentielles d'un calcul de structure électronique dans un solide

Comme nous venons de le voir, le traitement de Kohn et Sham nous a ramené à la résolution de trois équations interdépendantes donnant accès au potentiel effectif (équation 1.14), aux fonctions d'onde monoélectroniques (équation 1.15) et à la densité électronique (équation 1.16). La résolution de ces trois équations nécessite en général l'utilisation d'une

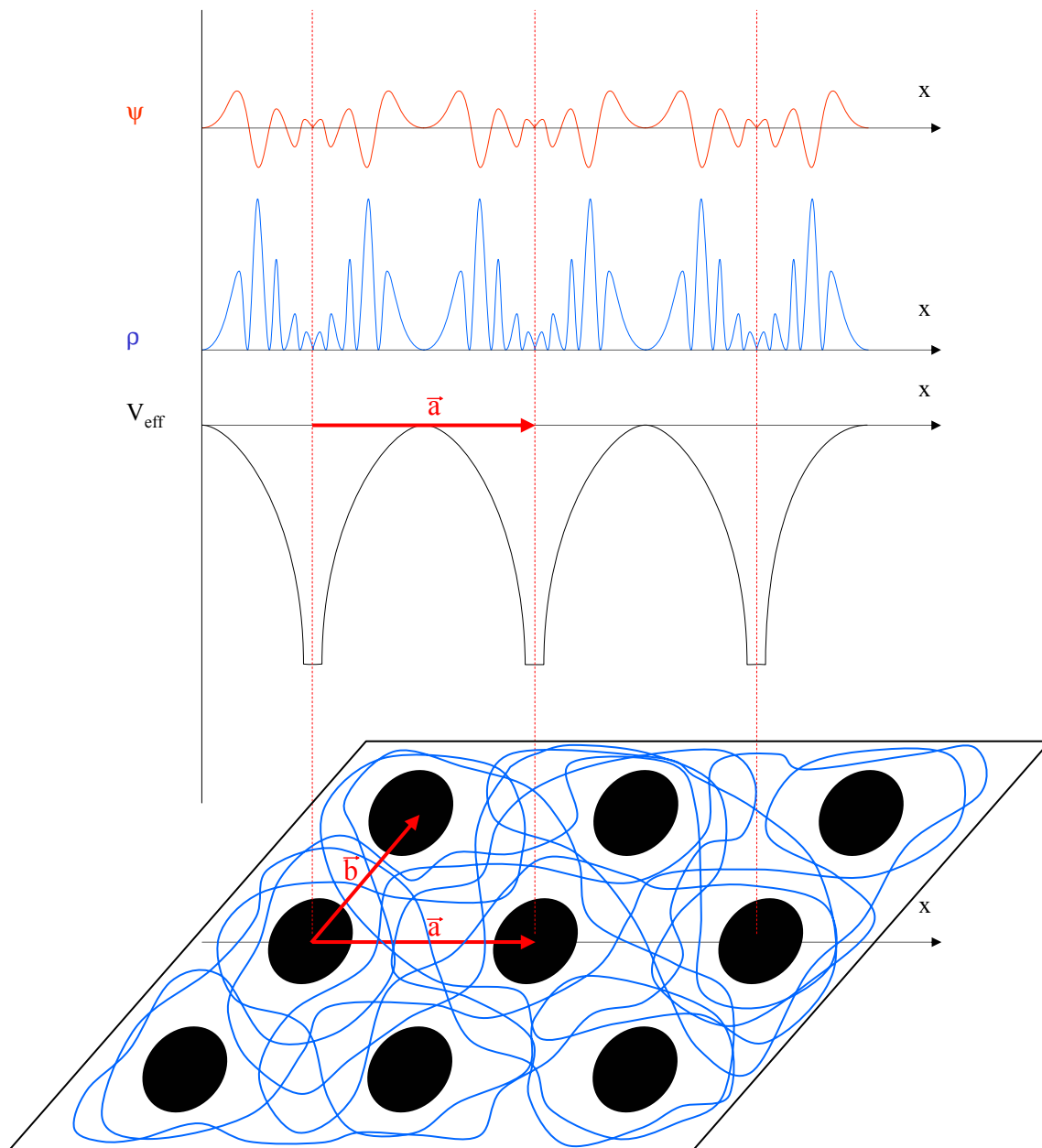


Figure 9. Forme de la fonction d'onde, de la densité et du potentiel dans un cristal.

base afin de représenter la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, le potentiel $V(\mathbf{r})$ et en particulier les orbitales de Kohn et Sham $\varphi_i(\mathbf{r})$.

5.1. Théorème de Bloch

Dans le cas d'un système périodique, cette représentation va grandement se simplifier. En effet, la notion de périodicité va permettre de passer de la description d'un système de taille infinie à celle d'une maille élémentaire de taille finie [Vand-01].

Soit \mathbf{R}_l un vecteur de translation du réseau direct tel que (cf. **figure 9**):

$$\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a} + l_2 \mathbf{b} + l_3 \mathbf{c} \quad (1.18)$$

Alors le potentiel comme la densité et les fonctions d'ondes seront telles que :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (1.19)$$

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = \rho(\mathbf{r}) \quad (1.20)$$

$$\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = \varphi(\mathbf{r}) \quad (1.21)$$

Leur étude pourra donc se limiter à l'exploration d'une zone réduite de l'espace : la maille élémentaire définie par les vecteurs \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} . Cette propriété d'invariance par symétrie de translation se traduit au niveau des fonctions d'onde par le théorème de Bloch.

$$\varphi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \tau_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.22)$$

La fonction d'onde s'exprime alors comme le produit d'une fonction périodique de même périodicité que le réseau ($\tau_j^{\mathbf{k}}$) et d'une onde plane (rend compte de la translation de réseau). Cette condition d'invariance par symétrie de translation amène donc à définir un nouveau nombre quantique propre aux orbitales de Bloch, le vecteur d'onde \mathbf{k} . Ce vecteur est défini dans l'espace réciproque et plus particulièrement dans la première zone de Brillouin, équivalent de la maille unitaire de Wigner-Seitz dans l'espace réciproque.

N.B.: Pour plus de clarté l'indice des fonctions de Bloch est noté j . La lettre i fait référence au nombre imaginaire tel que $i^2 = -1$.

La fonction $\tau_j^{\mathbf{k}}$ étant périodique, elle peut également être exprimée comme une série de Fourier, et donc le passage de l'espace direct (réel) à l'espace réciproque sera aisé :

$$\tau(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\tau}(\mathbf{G}) \exp(i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.23)$$

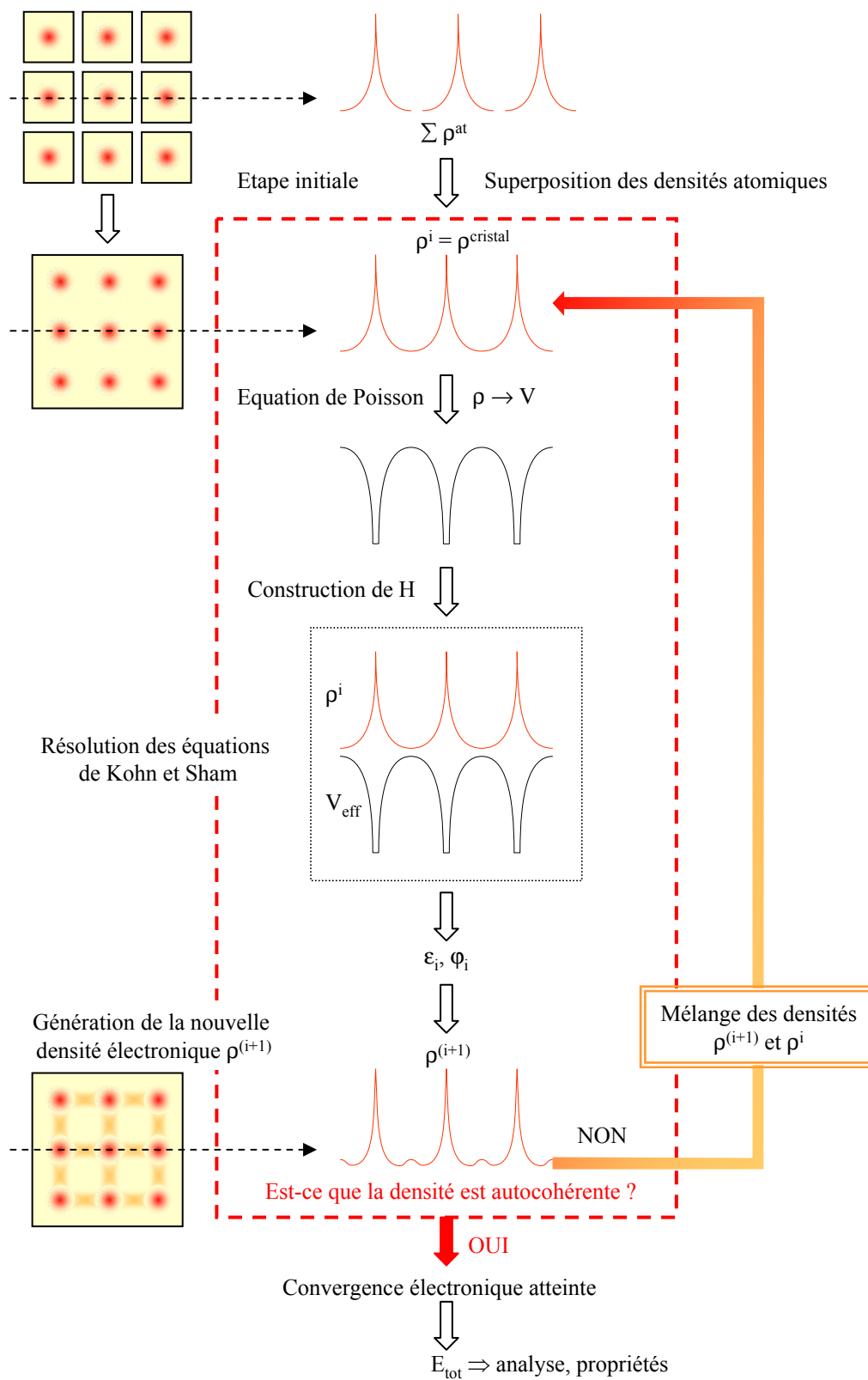


Figure 10. Cycle autocohérent lors d'une minimisation de l'énergie électronique.

où \mathbf{G} est un vecteur de l'espace réciproque. Cette transformation est d'un intérêt majeur du point de vue des calculs car les différents opérateurs (sous forme matricielle) seront traités ou bien dans l'espace direct ou bien dans l'espace réciproque selon qu'ils sont diagonaux dans l'un ou l'autre de ces espaces. A titre d'exemple, les opérateurs cinétique et de moments sont diagonaux dans l'espace réciproque tandis que l'opérateur des potentiels locaux l'est dans l'espace réel [Sing-94].

Ainsi dans le cas de systèmes périodiques, la description du système et son étude se limitent à la région de l'espace définie par la maille unitaire, qui dans l'espace réciproque se retrouve au niveau de la première zone de Brillouin. La résolution des équations de Kohn et Sham se fera donc pour un échantillonnage de points \mathbf{k} rendant compte de la symétrie de la première zone de Brillouin.

5.2. Cycle autocohérent électronique

Dans les approches que nous avons utilisées, la recherche des fonctions d'ondes φ_i et de leurs énergies ε_i et la détermination de la densité électronique autocohérente sont séparées et exécutées de façon hiérarchique. Il est donc nécessaire de déterminer de façon répétée les couples $\{\varepsilon_i, \varphi_i\}$ qui résolvent les équations de Kohn et Sham pour une densité de charge fixée.

Une représentation schématique d'un cycle autocohérent de minimisation de l'énergie électronique est donnée sur la **figure 10**. La première étape consiste de façon générale en la superposition des densités atomiques (ρ^{at}) en vue de générer la densité de charge cristalline initiale.

$$\rho^i = \rho^{\text{cristal}} = \sum_{\text{at}} \rho^{\text{at}} \quad (1.24)$$

Cette densité d'entrée est ensuite utilisée au sein de l'équation de Poisson afin de générer le potentiel coulombien correspondant (v_c) [Wei-81, Sing-94].

$$\nabla^2 v_c(\mathbf{r}) = 4\pi \rho(\mathbf{r}) \quad (1.25)$$

Ce potentiel coulombien correspond à la somme du potentiel de Hartree (contribution classique à $V_{\text{el-el}}$) et du potentiel nucléaire ($V_{\text{noy-noy}}$). Le potentiel effectif est alors obtenu en sommant cette contribution coulombienne au terme d'échange et corrélation (v_{xc}).

Le potentiel effectif v_{eff} et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ sont utilisés afin de construire l'hamiltonien électronique. Les équations de Kohn et Sham monoélectroniques sont alors

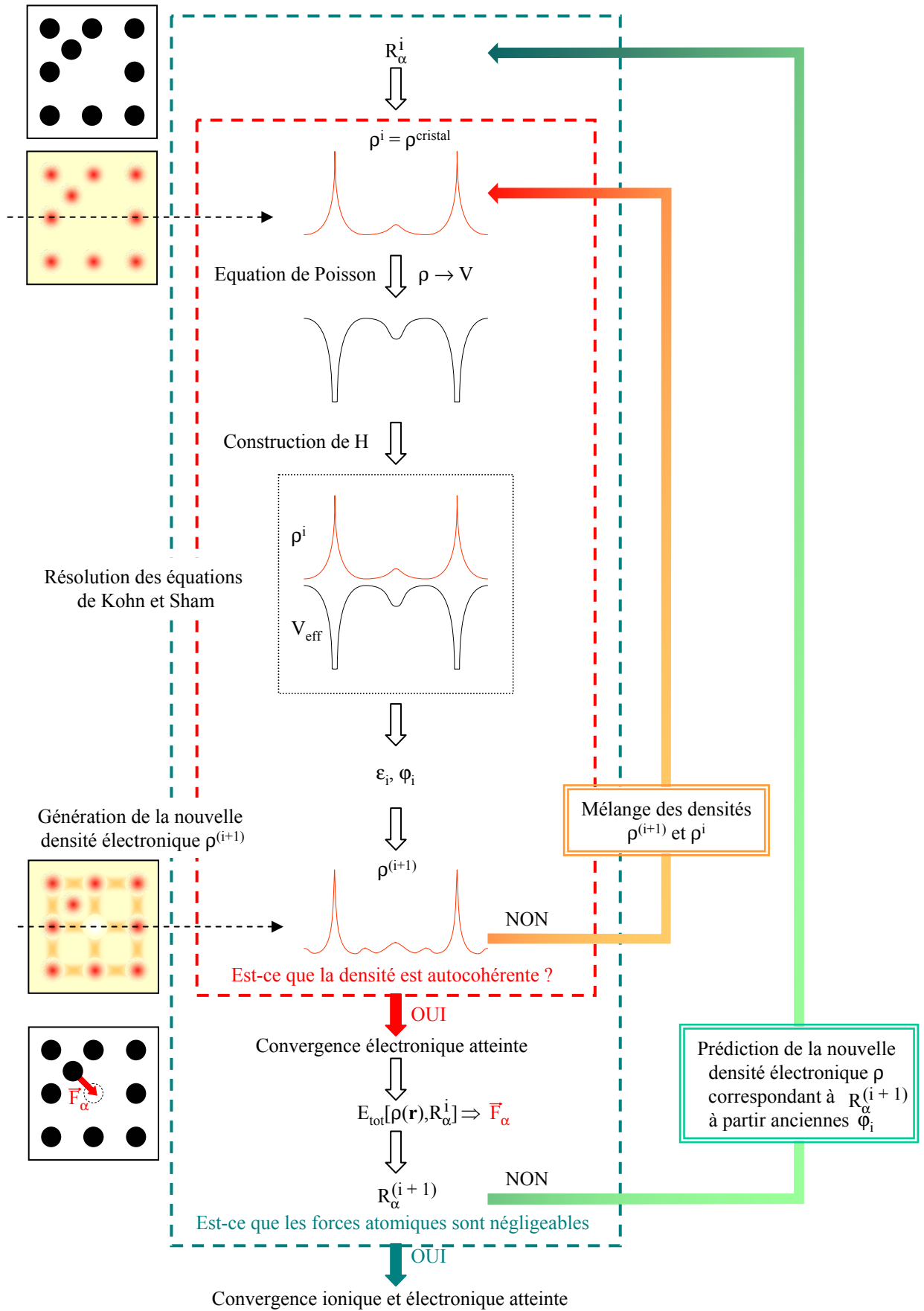


Figure 11. Cycle autocohérent lors d'une optimisation de géométrie.

résolues afin d'accéder aux ε_i , φ_i . Une fois les fonctions d'ondes à un électron déterminées, une nouvelle densité électronique (ρ^{i+1}) est générée par la somme du module de leur carré sur l'ensemble des états occupés. Cette densité électronique de sortie (ρ^{i+1}) est "mélangée" à la densité de départ (ρ^i) et réintroduite dans le cycle jusqu'à l'obtention d'une densité de charge autocohérente. Le critère de convergence peut être la densité électronique, mais également l'énergie totale du système en vertu du principe variationnel.

5.3. Cycle autocohérent ionique (optimisation de géométrie)

Dans le cas de l'optimisation de la géométrie du système, une boucle externe est ajoutée (cf. **Figure 11**) [Stu-94, Kohl-96]. Soit une structure pour laquelle l'atome central α de notre réseau carré est excentré volontairement. La procédure est identique à celle mentionnée précédemment. La densité électronique sert à générer le potentiel coulombien qui, inclus dans l'hamiltonien électronique, donne accès aux valeurs et vecteurs propres (ε_i , φ_i) et finalement à la nouvelle densité électronique. La convergence électronique atteinte, l'énergie totale correspondant à la densité électronique autocohérente est calculée. La force agissant sur l'atome α est alors déduite de la dérivée de l'énergie totale par rapport aux coordonnées atomiques, en accord avec le théorème de Hellmann-Feynman [Fey-39].

$$F_\alpha = \frac{\delta E}{\delta R_\alpha} \text{ pour l'état fondamental} \quad (1.26)$$

Une nouvelle densité de charge correspondant aux nouvelles positions atomiques est prédite à partir des anciennes fonctions φ_i . Le critère de convergence pour la boucle externe (boucle ionique) peut être la force sur les atomes ou bien l'énergie totale. L'objectif est alors d'obtenir une force appliquée sur les atomes négligeable. Dans ces conditions, nous pouvons estimer que les atomes sont sur des positions d'équilibre. L'optimisation de la totalité de la structure (paramètres de maille et positions atomiques) se fait sur un schéma identique. La seule différence se situe au niveau du critère de recherche de la maille d'équilibre. Pour trouver la géométrie d'équilibre de la maille, un tenseur de contrainte (T_c sur la **Figure 12b**) est calculé en même temps que les forces agissant sur les atomes (F_α sur la **Figure 12a**).

Différentes approches permettant d'accéder à la géométrie d'équilibre en un minimum de nombres de cycles ont été développées. La méthode la plus simple consiste à suivre le chemin indiqué par la plus grande pente à chaque itération ionique (steepest descent). Cette méthode à l'avantage de tendre rapidement vers la solution mais elle ne permet pas de l'obtenir avec une

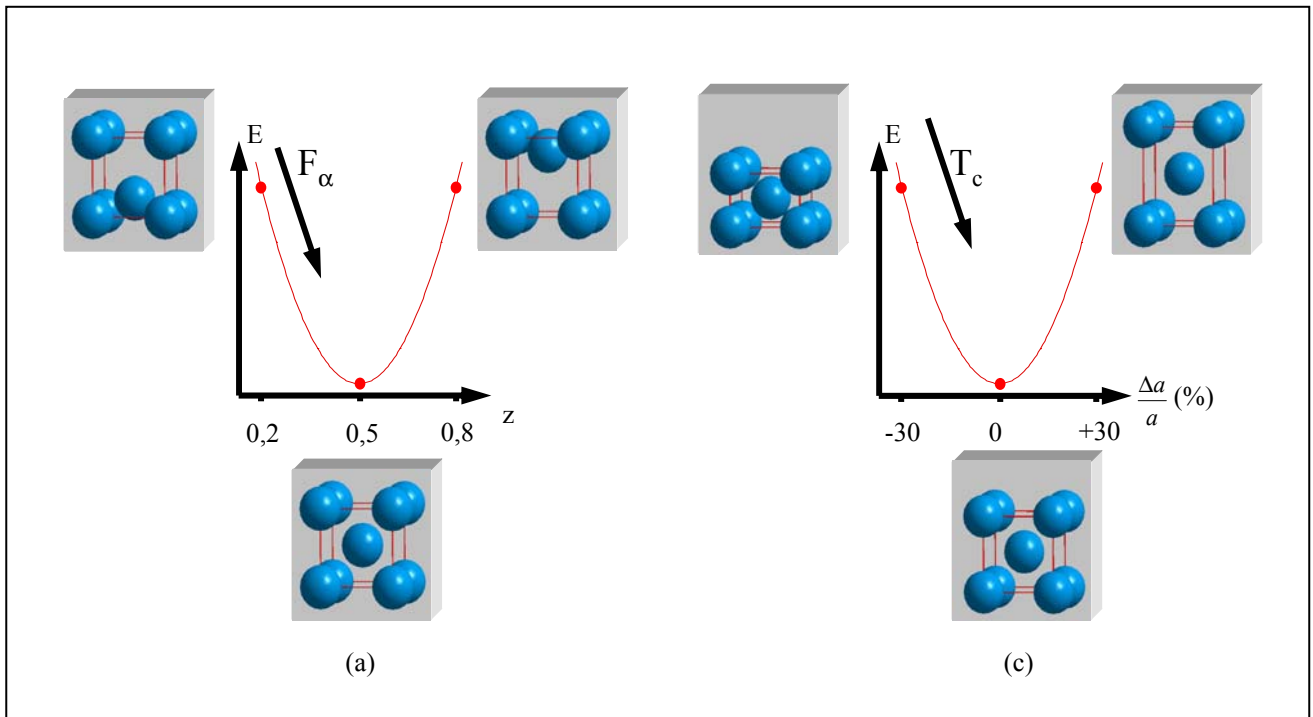


Figure 12. Exemples d'optimisation des positions atomiques (a) et des paramètres de maille (b).

grande précision. Des méthodes plus sophistiquées, basée sur l'utilisation de gradients plutôt que de simples dérivées, permettent d'accéder au minimum de façon précise, seulement dans ce cas il faut que le point de départ ne soit pas trop loin de la solution. Pour cette raison, des méthodes couplant ces deux approches ont été développées [Pay-92].

6. Choix de la méthode, de la base des fonctions d'ondes et de la forme du potentiel

Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent. Leur point commun est la résolution des trois équations de Kohn et Sham de façon autocohérente. Leur spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales monoélectroniques de Kohn et Sham. La **figure 13** donne un aperçu des différents traitements envisageables [Wim-93]. Les effets relativistes au niveau des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considérations de pseudopotentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constitué de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique. La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leur propriétés. De manière générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes utilisée à l'IMN sont LMTO, FLAPW et PW/PP. Le premier sigle signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), le second indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves), et le dernier sigle signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudopotentiels sont utilisés (Plane Waves / PseudoPotential). Dans chacune de ces méthodes, les orbitales de Kohn et Sham sont de la forme :

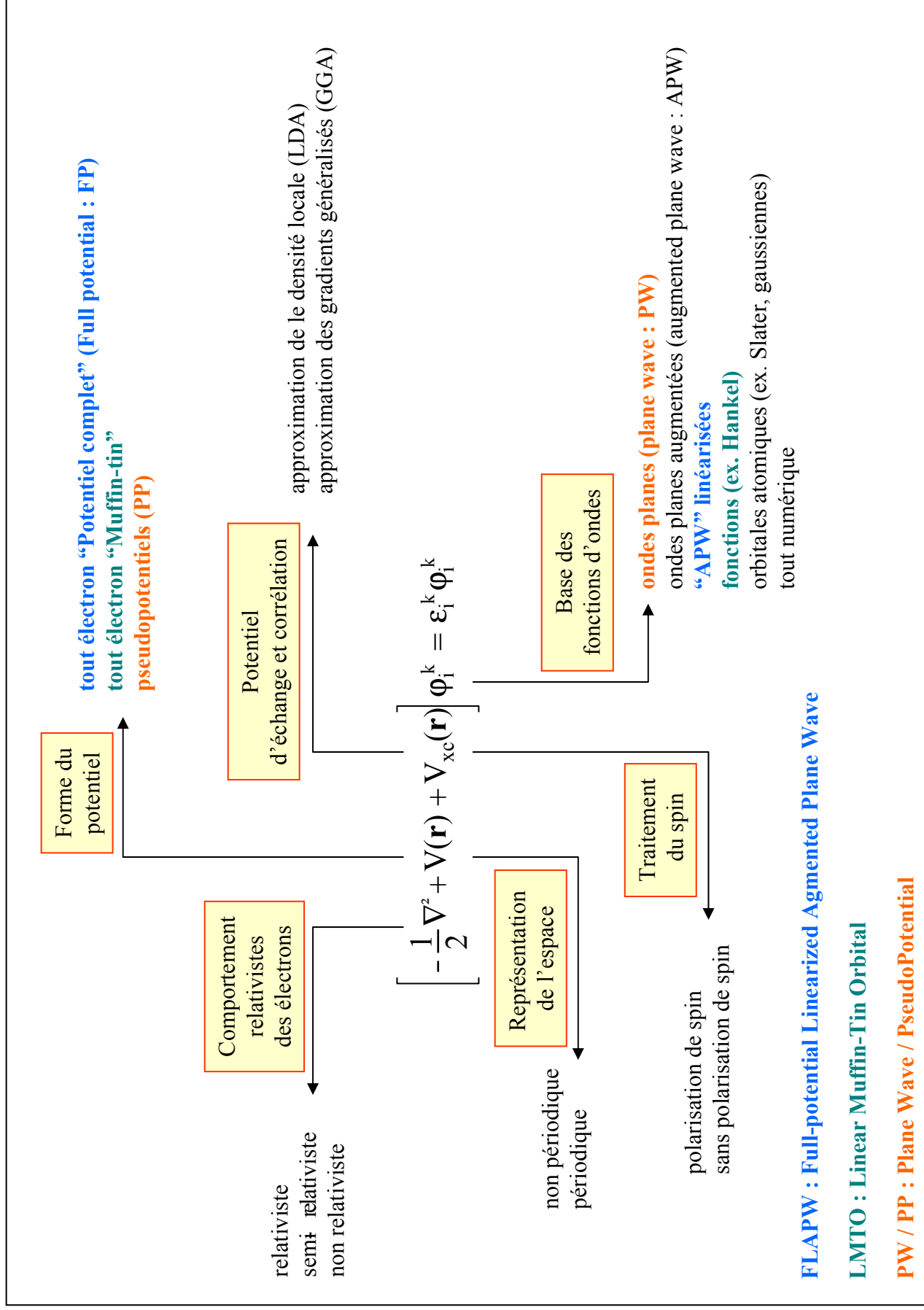


Figure 13. Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel, des fonctions d'ondes

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{i,\alpha} \phi_{\alpha} \quad (1.27)$$

où les ϕ_{α} sont les fonctions de base et les $c_{i,\alpha}$ sont les coefficients de développement correspondants [Sing-94]. Pour un choix de fonctions de base donné, la résolution des équations de Kohn et Sham revient alors à déterminer les coefficients $c_{i,\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

Les critères qualifiant une base sont son efficacité, sa simplicité et son exactitude. Ces trois grandes caractéristiques vont se retrouver dans : le nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence ; le fait que la base favorise plus certaines régions de l'espace que d'autres (en étant par exemple plus flexible près des noyaux) ; la difficulté à calculer les éléments de matrice des différents opérateurs ; la possibilité d'améliorer ou non la base par l'ajout arbitraire de fonctions du même type...

6.1. Les grands types de base

Les bases disponibles peuvent être subdivisées en trois grandes catégories : les bases empreintes de la chimie, de la physique et mixtes [Vand-01].

6.1.1. Base localisée autour d'un site atomique

C'est par définition la base la plus proche des considérations de la chimie. En effet, la notion de caractère orbitalaire associé à un atome donné est aisément déductible d'une telle approche. Ces fonctions de base ont pour particularité d'être centrées sur les atomes. Elles sont de façon générale composées d'une partie radiale (gaussienne, orbitales de Slater,..) et d'une partie angulaire (harmoniques sphériques). De ce fait, leur mise en équation est ardue. Par contre, elles donnent assez aisément accès au caractère des orbitales (bandes) en interaction, s, p, d et f.

6.1.2. Base délocalisée

Les ondes planes sont idéales du point de vue du physicien, car elles ne préfigurent en rien la forme de la fonction d'onde finale. Il est de plus aisé de les mettre en équation et l'augmentation du nombre d'ondes planes entraîne une plus grande précision dans le calcul. Partant des fonctions de Kohn et Sham définies à partir du théorème de Bloch nous avons noté qu'elles étaient de la forme :

$$\varphi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.28)$$

soit une fonction périodique multipliée par une onde plane. Si la fonction périodique est également une onde plane, alors la mise en équation sera beaucoup plus simple que dans le cas précédent (base localisée). C'est là le véritable avantage des méthodes ayant des ondes planes comme fonction de base, car elle sont les plus simples à mettre en œuvre.

6.1.3. Base mixte

Ce type de base est à la fois composé de fonctions localisées autour des sites atomiques et de fonctions délocalisées entre les atomes. Elles sont de ce point de vue à l'interface entre les bases de la chimie et de la physique. En effet, elles offrent à la fois la possibilité d'utiliser un langage en terme d'orbitales et sont également suffisamment flexibles pour pouvoir décrire correctement la fonction d'onde près des noyaux et entre les atomes.

Quelle est la raison de cette diversité dans les bases utilisées ? Un premier élément de réponse peut être trouvé à travers la manière de représenter le potentiel ionique. Selon qu'il est décrit dans sa totalité ou non, la description des quantités qui lui sont associées (φ_i et ρ) sera différente. Dans le cas d'un potentiel traité de façon exacte, deux comportements nécessitent d'être pris en compte :

- sa forte variation (en $1/r$) à proximité des noyaux,
- sa variation modérée entre les atomes (liaison chimique).

Dans ce cas précis, il se conçoit aisément qu'une base constituée de fonctions délocalisées telles que des ondes planes ne conviendra pas à la description de l'évolution de la fonction d'onde et de la densité électronique à proximité des noyaux.

Dans un premier temps, nous allons présenter les caractéristiques générales de deux méthodes qui ont été utilisées au cours de ce travail, l'une couplant base mixte et potentiel complet, l'autre base délocalisée et pseudopotentiel. Ensuite nous passerons en revue leur avantages respectifs et nous conclurons sur une méthode qui semble présenter les qualités de chacune.

6.2. Caractéristiques générales de la méthode FLAPW

Cette méthode trouve ses origines dans les travaux de Slater [Sla-37]. La méthode APW (Augmented Plane Waves) est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel

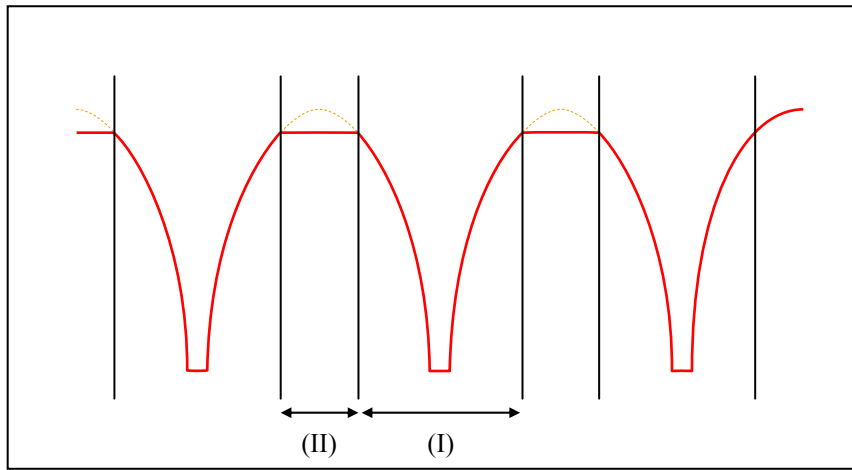


Figure 14. Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin).

sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin (**Figure 14**) est donc de diviser l'espace en deux régions : une première région (I) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales ; une seconde région (II), dite interstitielle, se situant entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases seront des ondes planes. Dans cette approche, les fonctions de distribution radiales utilisées pour construire la base sont exactes seulement pour l'énergie de la bande considérée (énergie de pivot). Toute la difficulté de ce type de méthode est que cette fonction a une dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il est donc nécessaire de déterminer cette énergie de façon précise pour chaque bande avant de pouvoir résoudre l'équation séculaire, qui permet de déterminer les énergies des orbitales de Kohn et Sham.

Une solution pour pallier à ce manque de degré de liberté variationnel a été proposée par Andersen, basée sur l'utilisation de fonctions de base linéarisées [**And-75**]. L'idée est de rajouter dans la construction de la base la dérivée première de ces fonctions par rapport à l'énergie, afin de construire une base d'orbitales indépendante au premier ordre vis-à-vis de l'énergie. Leur dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie étant négligée, les fonctions de base ne sont plus adéquates loin de l'énergie de pivot (quelques dizaines d'eV au dessus de E_F). En conséquence, après avoir définies les énergies de linéarisation (au centre de gravité des bandes occupées), il est possible de résoudre l'équation de Kohn et Sham à travers une seule diagonalisation.

Les méthodes ayant émergé de cette approche sont LAPW et LMTO. Dans le premier cas, la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées, alors que dans le second cas la base est uniquement constituée de fonctions radiales (fonctions de Hankel). Chacune de ces méthodes utilise une description du potentiel de type Muffin-tin. Par contre, pour les fonctions d'ondes, la méthode LMTO-ASA (Atomic Sphere Approximation) n'utilise qu'un seul type de fonctions centrées sur les sites atomiques. La région interstitielle n'est donc pas décrite par des ondes planes. Ceci impose de faire recouvrir les sphères les unes avec les autres, afin de pouvoir décrire l'ensemble de la structure.

Dans le cas de la méthode FLAPW, la base est constituée d'un jeu d'ondes planes (I) augmentées par des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques (Y_{lm}) linéarisées (II).

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_i) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}_i} & \text{(I)} \\ \sum_{lm} [A_{lm}u_l(\mathbf{r}_i, E_i) + B_{lm}\dot{u}_l(\mathbf{r}_i, E_i)] Y_{lm}(\mathbf{r}_i) & \text{(II)} \end{cases} \quad (1.29)$$

où Ω est le volume de la maille unitaire et $c_{i,\mathbf{G}}$ les coefficients du développement des ondes planes. u_l est la solution régulière de l'équation de Schrödinger radiale et \dot{u}_l sa dérivée. La linéarisation de la fonction radiale est réalisée à partir d'une combinaison linéaire de ces deux fonctions. Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre les zones (I) et (II). E_i est l'énergie de linéarisation [Sing-94, Blah-99].

La méthode LAPW dans sa version potentiel complet va au-delà de l'approximation Muffin-tin : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale. FLAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur (spectroscopie d'absorption X [Roc-98], Mössbauer, ...) et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

6.3. Caractéristiques générales de la méthode Ondes planes / pseudopotentiel

L'idée forte de cette méthode OP/PP est que seuls les électrons de valence contribuent à la liaison chimique et donc à un grand nombre de propriétés. De ce fait, il est possible de supprimer les électrons de cœur de la base, tout en conservant certaines propriétés de diffusion dues aux noyaux. La conservation de l'effet des électrons de cœur sur les électrons de valence se fait en construisant des pseudopotentiels, définissant des pseudoatomes [Pay-92, Jom-00, Vand-01, Fin-00].

La construction d'un pseudopotentiel peut se résumer de la façon suivante :

1. construction de la fonction d'onde tout électron à partir de calculs atomiques ;
2. pseudisation de la fonction d'onde : la pseudofonction d'onde n'a pas de nœuds, elle est identique à la fonction d'onde vraie au-delà d'un rayon de coupure (r_c).

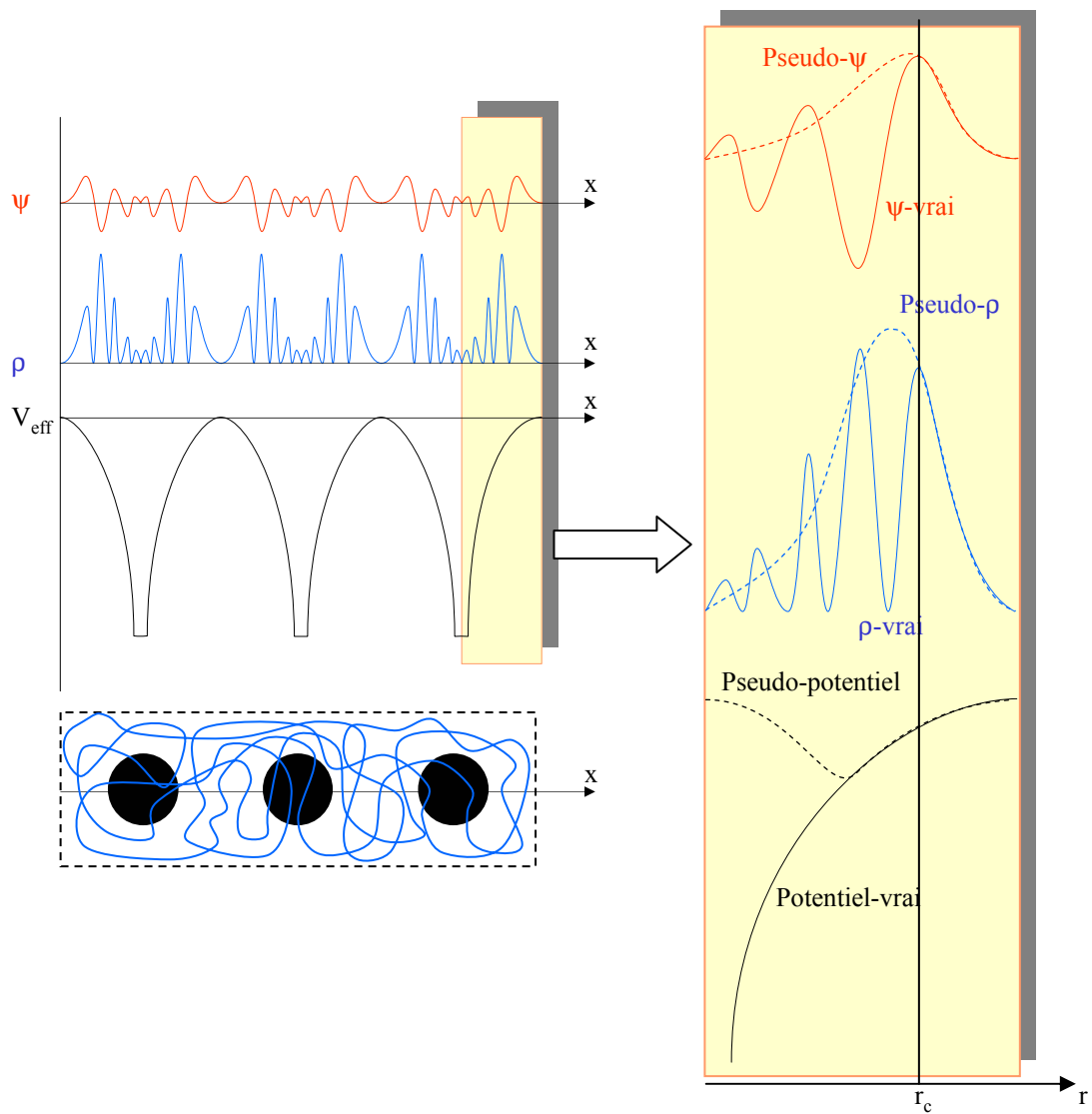


Figure 15. Fonction d'onde, densité électronique et potentiel vrais comparés à ceux considérés dans une méthode OP/PP.

3. passage de la pseudofonction d'onde au pseudopotentiel écranté : le pseudopotentiel écranté contient toute la contribution des électrons de valence ;

4. désécrantage du pseudopotentiel : enlève la contribution des électrons de valence (ne traite qu'une partie des électrons de cœur) ;

5. choix du rayon de coupure (r_c) : un pseudopotentiel est dit doux lorsque peu d'ondes planes sont nécessaires pour le décrire. Il est à noter que si le rayon de coupure augmente, alors la douceur du pseudopotentiel augmente et sa transférabilité diminue. Par transférabilité d'un pseudopotentiel, il faut entendre sa capacité à décrire correctement un atome dans différents environnements chimiques.

La **figure 15** résume les différentes caractéristiques d'une pseudofonction d'onde, d'une pseudodensité électronique et du pseudopotentiel vis-à-vis des quantités issues d'un calcul tout électron / potentiel complet tel que FLAPW [Pay-92]. Tout d'abord chacune de ces pseudo-quantités diffère de la vraie en deçà du rayon de coupure (r_c) et est identique au-delà. Les oscillations observées dans la région des électrons de cœur au niveau de la fonction d'onde vraie ne sont pas reproduites par la pseudofonction d'onde. En conséquence, la densité électronique dans cette région est également exempte de grandes variations. Le pseudopotentiel ne reproduit pas la forte diminution en $1/r$ et à une forme beaucoup plus douce.

Les pseudopotentiels utilisés dans le cadre de cette étude sont non-locaux et ultra doux. Un pseudopotentiel non-local utilise un potentiel différent pour chaque composante angulaire des fonctions d'onde. Dans ce cas, il est fonction de la distance par rapport au noyau et du moment angulaire l . Un pseudopotentiel ultra-doux est à norme non-conservée. L'avantage majeur de leur utilisation est qu'ils permettent de réduire considérablement le nombre d'ondes planes nécessaires afin de mener à bien un calcul. Leur utilisation rend plus aisé le traitement des éléments de transitions contenant des orbitales d localisées.

L'étude du système constitué de pseudo-ions et d'électrons de valence ressentant l'effet des électrons de cœur, via un pseudopotentiel, peut donc être réalisée à partir d'une base d'ondes planes telle que la fonction d'onde $\varphi_i^k(\mathbf{r})$ s'écrive:

$$\varphi_i^k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}_i} \quad (1.30)$$

Code :	WIEN97	VASP
Méthode :	FLAPW	PP
Base :	Onde plane augmentée	Onde plane
Complexité	$OP + Y_{lm}$	OP uniquement
Efficacité	peu de ψ	Beaucoup de ψ
Formalisme	complexe	simple
Analyse	Adaptée	Moins adaptée
Relaxation	Position atomique	Position atomique et maille
Potentiel :	Potentiel complet	Pseudo-potentiel
Précision	Très importante	Moindre
Temps de calcul	limitant	rapide
Transférabilité	totale	limitée

Tableau 2. Comparaison entre les méthodes FLAPW et OP/PP.

où \mathbf{G} est un vecteur de l'espace réciproque et $c_{i,\mathbf{G}}$ les coefficients du développement et Ω le volume de la maille unitaire.

La précision d'une telle méthode est contrôlée par un critère d'arrêt, E_c (énergie de coupure). En effet, pour que la description de la fonction d'onde soit exacte, il faut considérer un nombre infini de fonctions de base. La démarche consiste alors à faire en sorte que l'erreur commise sur le calcul de l'énergie totale soit négligeable.

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_c \quad (1.31)$$

En principe, ce critère d'arrêt doit être augmenté jusqu'à ce que la valeur absolue de l'énergie totale ait convergé. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes principalement intéressés à des différences d'énergie totales. En raison d'une convergence plus rapide des grandeurs relatives, nous pourrions utiliser un E_c et donc un nombre d'onde planes dans la base raisonnables. Plus cette énergie de coupure sera de valeur élevée, plus le nombre d'ondes planes incluses dans la base sera important et plus la résolution dans l'espace réel sera fine.

La résolution dans l'espace direct sera telle que :

$$\text{Résolution} \leq \frac{\pi}{\sqrt{2E_c}} \quad (1.32)$$

Le nombre d'ondes planes pour une énergie de coupure donnée peut être déduite de l'expression suivante :

$$N_{\text{OP}} = \frac{\Omega E_c^{3/2}}{6 \pi^2} \quad (1.33)$$

6.4. Bilan

Pour conclure sur cette partie, nous pouvons dire que les deux méthodes que nous allons utiliser au cours de cette thèse sont complémentaires (**tableau 2**).

La méthode FLAPW est extrêmement précise (potentiel complet), adaptée à l'analyse de la liaison chimique (base mixte) et offre la possibilité d'étudier des propriétés dépendantes des électrons de coeur. A titre d'exemple, le code que nous utilisons, WIEN97, dispose de très nombreux outils de simulation (XANES, EELS, spectre optique, gradient de champ électrique ...). En contrepartie, les temps de calcul sont importants et la taille des systèmes pouvant être

étudiés est difficilement supérieure à 100 atomes par maille, excepté dans le cas de l'utilisation de super-calculateurs vectoriels.

La méthode onde plane / pseudopotentiel est, quant à elle, une méthode de choix lorsque l'objectif est d'optimiser la géométrie d'un composé donné. Les temps de calculs sont moins importants que dans la méthode FLAPW et le nombre d'atomes par maille pouvant être considéré est nettement supérieur. Cependant, l'utilisation de pseudopotentiels doit se faire en s'assurant de leur validité et de leur transférabilité.

Depuis quelques années une nouvelle méthode est développée par Peter Blöchl : PAW (Projector Augmented-wave method) [Blöc-94]. A travers cette approche il est maintenant possible de traiter le système électronique dans sa totalité (cœur + valence) tout en étant aussi rapide en temps de calcul qu'avec la méthode OP/PP. De plus, la géométrie peut également être optimisée de façon efficace : paramètres de maille et positions atomiques. Tous ces arguments en font une méthode d'avenir des plus prometteuses, qui est doré et déjà en cours d'implémentation et implémentée dans divers programmes.

La suite du manuscrit est consacré à l'étude de matériaux d'électrodes positives pour batteries au lithium. Les deux outils dont nous allons nous servir sont l'optimisation de géométrie et l'analyse de la liaison chimique (DOS, dispersion de bandes, densité électronique, etc). Cette analyse de la liaison chimique sera réalisée sur la base des orbitales de Kohn et Sham. Avant d'aborder des notions propres au domaine de l'électrochimie, nous voudrions brièvement donner notre point de vue sur l'utilisation des orbitales de Kohn et Sham en DFT. Est-il légitime d'utiliser ces orbitales afin de réaliser une analyse de la liaison chimique ?

C'est un sujet de discussion inépuisable au sein de la communauté de la DFT. Bien qu'il soit évident que d'un point de vue formel ces orbitales ne représentent rien en tant que telles et que seule la somme de leur carré a un sens physique, il n'en demeure pas moins qu'elles sont largement utilisées dans la description de la liaison chimique. Le fait est que leur utilisation comme outil d'analyse de la liaison chimique offre nombre d'informations pertinentes. Pour cette raison, nous utiliserons ces « enfants illégitimes de la DFT » [Kohn-01] tout au long de cette étude en basant notre réflexion sur des densités d'états, des dispersions de bandes et des surfaces de Fermi, entre autres.

7. Bibliographie

- [And-75]** O. K. Andersen, Linear methods in band theory, Phys. Rev. B, Vol. 12, No. 8, 1975
- [Blah-99]** P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 1999, ISBN 9-9501031-0-4
- [Blas-00]** X. Blase, DFT – Les fondements, Ecole SEMAT, 2000
- [Blöc-94]** P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B, Vol. 50, No. 24, 1994
- [Bohr-93]** F. Bohr, Calcul théorique de spectres d'Absorption X avec l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT), Thèse, Nancy, 1993
- [Coh-80]** C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique Quantique I, Hermann, Paris, 1980, ISBN 2-7056-5733-9
- [Dou-99]** M-L. Doublet, Les méthodes corrélées de la chimie quantique Hartree-Fock et DFT, Galerne, 1999
- [Fey-39]** R. P. Feynman, Forces in Molecules, Phys. Rev. , Vol. 56, 1939
- [Fin-00]** F. Finocchi, Pseudopotentiels – Ondes Planes, Ecole SEMAT, 2000
- [Hed-71]** L. Hedin, B. I. Lundqvist, Explicit local exchange-correlation potentials, J. Phys. C: Solid St. Phys. , Vol. 4, 1971
- [Hoh-64]** P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. , Vol. 136, No. 3, 1964
- [Jom-00]** G. Jomard, Approche Ab initio de processus d'oxydation du Zircaloy-4, Thèse, Grenoble, 2000
- [Jon-89]** R. O. Jones, O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, Rev. Mod. Phys. , Vol. 61, No. 3, 1989

[Koch-00] W. Koch, M.C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", Wiley-VCH, Weinheim, 2000, ISBN 3-527-29918-1

[Kohl-96] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba, C. Ambrosch-Draxl, Force calculation and atomic-structure optimization for the full-potential linearized augmented plane-wave code Wien, *Comp. Phys. Comm.* , Vol. 94, 1996

[Kohn-01] W. Kohn, *Applied Density Functional Theory*, 2001

[Kohn-65] W. Kohn, L. J. Sham, Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* , Vol. 137, No. 6, 1965

[Kohn-65] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* , Vol. 140, No. 4, 1965

[Kres-94] G. Kresse, J. Hafner, Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements, *J. Phys.: Condens. Matter.* , Vol. 6, 1994

[Pay-92] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T.A. Arias, J. D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* , Vol. 64, No. 4, 1992

[Perd-92] J. P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B*, Vol. 45, No. 23, 1992

[Perd-96] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* , Vol. 77, No. 18, 1996

[Raz-95] H. Razafinjanahary, "Etude théorique de propriétés électroniques de molécules inorganiques", Thèse, Lyon, 1995

[Riv-99] J-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, EDP Sciences, Les Ulis, CNRS Editions, Paris, 1999, ISBN EDP Sciences : 2-86883-372-1, ISBN CNRS Editions : 2-271-05241-6

[Roc-98] X. Rocquefelte, *Simulation de seuils d'absorption X et calcul de la structure électronique de fluorures de cuivre et de nickel par la méthode FLAPW*, DEA, 1998

[Sing-94] D. J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994, ISBN 0-7923-9421-7

[Sla-37] J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, Phys. Rev. , Vol. 51, 1937

[Stu-94] R. Stumpf, M. Scheffler, Simultaneous calculation of the equilibrium atomic structure and its electronic ground state using density-functional theory, Comp. Phys. Comm. , Vol. 79, 1994

[Vand-01] D. Vanderbilt, European Winter School : state of the art simulations in electronic structure and total energy for surface science, 2001

[Wei-81] M. Weinert, Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods, J. Math. Phys. , Vol. 22, No. 11, 1981

[Wim-93] E. Wimmer, Computational materials design: a perspective for atomistic approaches, J. Computer-Aided Materials Design, Vol. 1, 1993

Chapitre 2

Les batteries au lithium :

De l'utilisation à la compréhension des phénomènes mis en jeu

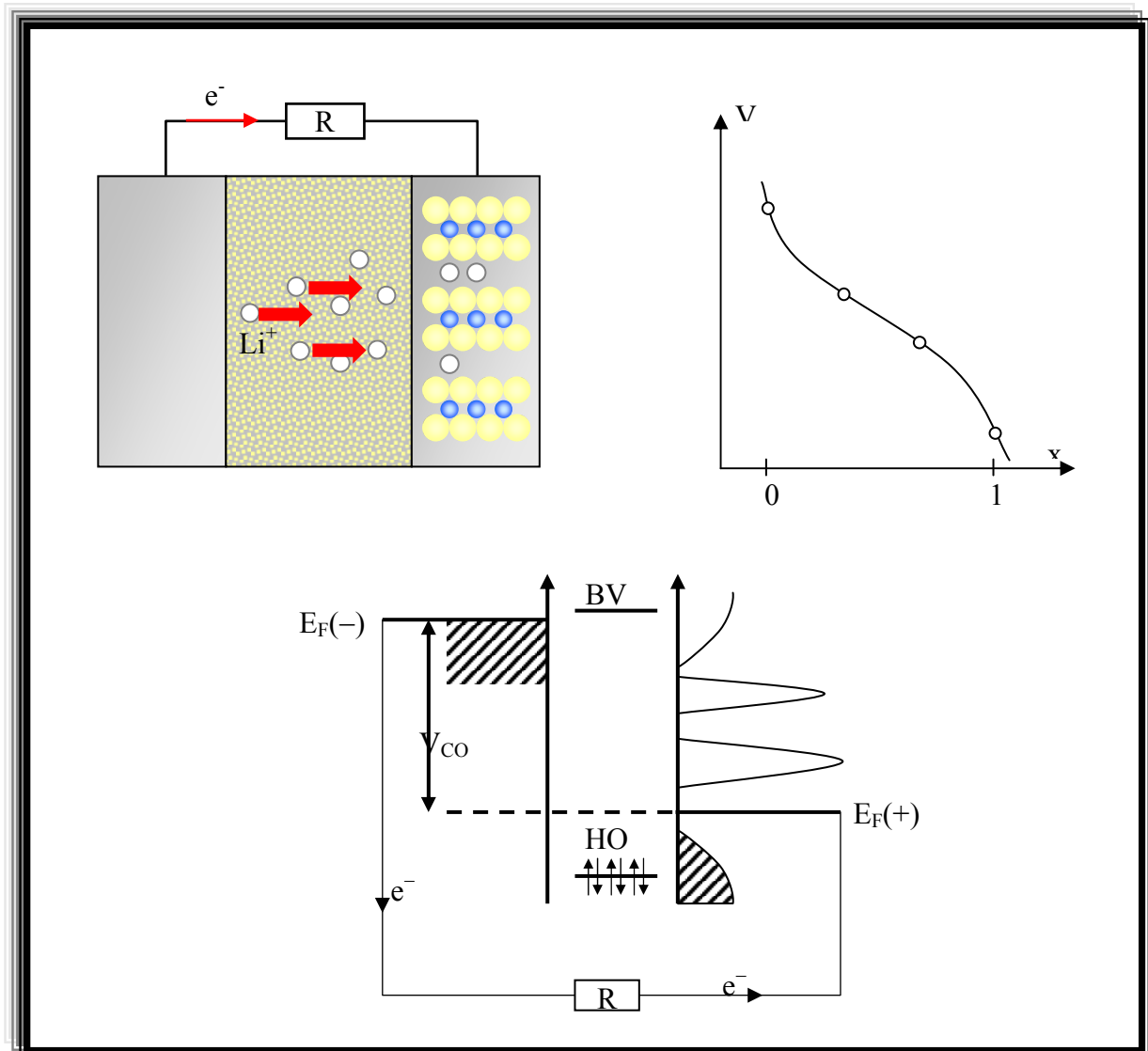


TABLE DES MATIERES : CHAPITRE 2

1. INTRODUCTION	30
2. LE STOCKAGE DE L'ENERGIE VIA UN GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE	30
3. LES BATTERIES AU LITHIUM	32
3.1. CRITERES CARACTERISTIQUES D'UNE BATTERIE	32
3.2. LES GRANDES EVOLUTIONS	33
3.3. SITUATION ACTUELLE (INDUSTRIEL / FONDAMENTAL).....	35
4. L'ELECTRODE POSITIVE : COMPOSE D'INTERCALATION	37
4.1. LES COMPOSES D'INTERCALATION (D'INSERTION).....	37
4.2. REACTIONS TOPOTACTIQUES / NON-TOPOTACTIQUES	37
5. LES EFFORTS DE RATIONALISATION	38
5.1. CLASSIFICATION DES MATERIAUX D'ELECTRODE	38
5.2. ASPECTS THERMODYNAMIQUES	39
5.3. QUANTIFICATION DE L'EFFET DU METAL, DE L'ANION ET DE LA STRUCTURE SUR LE POTENTIEL	42
6. APPORT DES CALCULS DE STRUCTURES ELECTRONIQUES	43
6.1. RELATION ENTRE STRUCTURE ELECTRONIQUE ET POTENTIEL ELECTROCHIMIQUE	43
6.2. SUCCES ET LIMITES DU MODELE DE BANDES RIGIDES	44
6.3. MODELISATION AB INITIO DES PHENOMENES MIS EN JEU AU COURS DE L'INTERCALATION	46
7. LES OUTILS DE CARACTERISATION DE L'EFFET DU LITHIUM	49
8. BIBLIOGRAPHIE	50

1. Introduction

Les besoins en énergie ainsi que la recherche de moyens efficaces pour son stockage sont des préoccupations qui sont plus que jamais d'actualité [Guy-98]. C'est la raison pour laquelle ce domaine d'activité n'a cessé de se développer au cours de ces dernières années. Les batteries au lithium sont à cet égard de très bon candidats pour le stockage de l'énergie électrique. Au cours de cette thèse, nous nous sommes donc intéressés à l'étude de batteries au lithium et tout particulièrement au matériau actif contenu dans l'électrode positive. Deux autres composants des batteries au lithium font également l'objet de nombreux travaux de recherche aussi bien fondamentaux qu'appliqués, il s'agit de l'électrode négative et de l'électrolyte. Avant d'aborder l'étude théorique de matériaux d'électrodes positives, il nous semble essentiel de revenir sur certaines notions d'électrochimie, de chimie d'intercalation ainsi que sur des aspects industriels et fondamentaux propres à ce domaine d'activité.

2. Le stockage de l'énergie via un générateur électrochimique

Le principe du stockage de l'énergie électrique est essentiellement basé sur la capacité de pouvoir la convertir de façon provisoire sous une autre forme. Dans le cas des générateurs électrochimiques, le stockage se fait sous forme chimique via des réactions d'oxydoréduction (redox). La **figure 1** donne une illustration du fonctionnement d'une cellule électrochimique en mode générateur (**Figure 1a**) et en mode récepteur (**Figure 1b**). De façon générale, un tel dispositif est constitué de deux éléments électrochimiquement actifs (électrodes positive et négative) et de deux milieux conducteurs (circuit extérieur et électrolyte) [Guy-98].

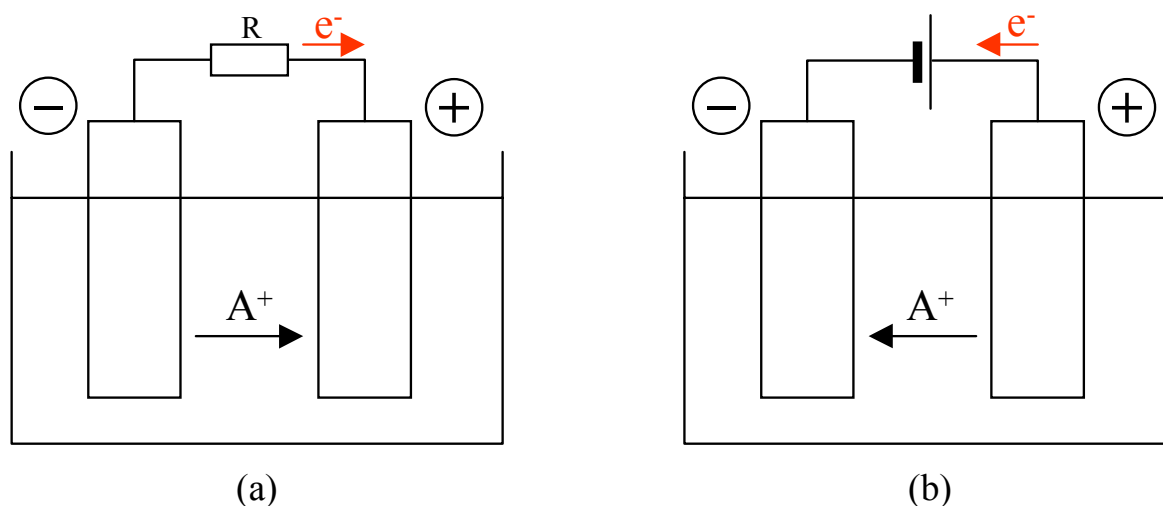
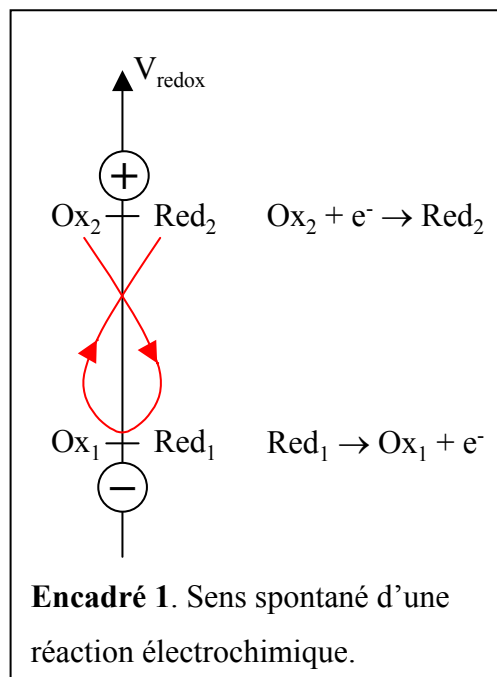


Figure 1. Cellule électrochimique en modes générateur (a) et récepteur (b).

Les modes de fonctionnement générateur et récepteur correspondent au sens spontané et forcé des réactions d'oxydoréduction, respectivement. En effet, pour que les réactions redox aient lieu, il est nécessaire d'avoir une différence de potentiel entre les deux électrodes. Par définition, l'électrode positive a un potentiel supérieur à celui de l'électrode négative (**cf. Encadré 1**). Donc, en mode générateur, cette différence de potentiel entraîne spontanément un déplacement d'électrons, dans le circuit extérieur, de l'électrode négative vers l'électrode positive. L'équilibre de charge est alors assuré par la migration



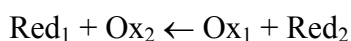
d'espèces cationiques de l'électrode négative vers l'électrode positive via l'électrolyte, et/ou d'espèces anioniques de l'électrode positive vers l'électrode négative. Deux demi-réactions d'oxydation et de réduction se manifestent au niveau des électrodes négatives et positives, respectivement, le transfert des espèces ioniques assurant la réaction chimique globale s'effectuant par l'électrolyte.

Electrode négative : $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + e^-$

Electrode positive : $\text{Ox}_2 + e^- \rightarrow \text{Red}_2$

Soit la réaction globale d'oxydoréduction : $\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \rightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$

En mode récepteur, les réactions sont forcées dans le sens opposé. Soit la réaction suivante :



N.B.: les demi-réactions ne se produisent pas indépendamment, avec seulement le transfert d'électrons (comme peuvent le faire croire les demi-réactions écrites de la façon précédente), mais elles impliquent toujours un transfert de masse d'une électrode à l'autre. Dans certains cas (batteries aqueuses), les molécules d'eau de l'électrolyte participent à cette réaction. Dans le cas du lithium, seul l'ion Li^+ assure ce transfert d'une électrode à l'autre. Mais le déplacement des anions participe également à l'équilibre des charges pendant le fonctionnement, créant ainsi des gradients de concentration [**Brou-01**].

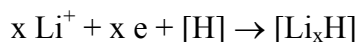
Un tel système offre donc la possibilité de stocker de l'énergie électrique sous forme chimique lorsqu'il est en mode récepteur (durant la charge), puis de convertir cette énergie chimique en énergie électrique lorsqu'il est en mode générateur (durant la décharge). Il existe deux catégories de générateurs électrochimiques : les générateurs primaires, plus communément appelés piles et les générateurs secondaires, dénommés également batteries ou accumulateurs. Ces deux dispositifs diffèrent par leur utilisation. En effet, une pile ne peut être utilisée qu'une seule fois (une décharge) alors qu'une batterie peut être rechargée à plusieurs reprises du fait de la réversibilité des réactions électrochimiques mises en jeu.

3. Les batteries au lithium

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux batteries au lithium et plus particulièrement aux batteries Li-polymère (lithium métallique et électrolyte polymère). Ce type de générateur secondaire dispose d'une électrode négative composée de lithium à l'état métallique (= source d'ions lithium) et d'une électrode positive renfermant un composé d'intercalation (= puits d'ions lithium) [Las-97]. La source d'ions lithium étant du lithium métallique, la génération d'ions lithium se réalise par l'oxydation électrochimique du lithium suivant la réaction :



Le puits d'ions lithium étant un composé d'intercalation électrochimiquement actif [H], le captage des ions lithium se réalise par la réduction électrochimique de [H] suivant la réaction :



Pendant la décharge, la combinaison de ces deux réactions donne la réaction globale suivante : $x \text{Li} + [\text{H}] \rightarrow [\text{Li}_x\text{H}]$

3.1. Critères caractéristiques d'une batterie

Lorsque nous utilisons une batterie, nous nous attendons à ce qu'elle réponde à plusieurs exigences. Elle doit être apte à stocker et fournir beaucoup d'énergie tout en étant légère, de petite taille, rechargeable un très grand nombre de fois, fiable en toutes circonstances (température, pression ...) et, évidemment, peu chère. Toutes ces exigences de consommateur peuvent être résumées à travers quelques paramètres essentiels [Guy-98]:

- la capacité est la quantité d'électricité fournie en Ampère-heure (Ah). Elle est proportionnelle à la stœchiométrie de l'intercalant ;
- le potentiel, exprimé en Volts (V), peut être assez différent selon ce à quoi il se rapporte. Le potentiel en circuit ouvert (V_{CO}) correspond au potentiel de la batterie mesuré dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Le potentiel moyen (V_m) est quant à lui défini de la façon suivante :

$$V_m = (1/t_D) \int_0^{t_D} V dt \quad (2.1)$$

avec t_D le temps nécessaire à une décharge complète de la batterie ;

- l'énergie (W) est le produit de la capacité par le potentiel moyen V_m . Elle est exprimée en Watt-heure (Wh).

$$W = \int_0^{t_D} V(t)I(t) dt \quad (2.2)$$

avec $Q_D = \int_0^{t_D} I(t) dt$, la quantité de charges transportées au cours de la décharge ;

- la puissance (P) est l'énergie fournie par unité de temps. C'est l'aptitude à fournir rapidement de l'énergie.

$$P = W/t_D (= I V_m \text{ en mode galvanostatique, c'est-à-dire à intensité constante})$$

La notion de capacité, ou puissance spécifique, indique que ces quantités sont exprimées par unité de masse ou de volume du matériau d'électrode, de l'électrode entière, ou de la batterie complète (c'est ce qui compte pour l'utilisateur)...

3.2. Les grandes évolutions

Les premiers systèmes de batteries rechargeables au lithium conçus et commercialisés étaient basés sur l'utilisation de lithium métallique comme électrode négative, d'un dichalcogénure de métal de transition (TiS_2 , MoS_2 ...) comme électrode positive et d'un électrolyte liquide organique. Afin d'illustrer notre propos, nous allons considérer l'exemple d'un des tous premiers accumulateurs au lithium à avoir été proposé en 1976 par Whittingham : Li_xTiS_2 / Li [**Whi-78**]. Ce dispositif présente de nombreux avantages au niveau de :

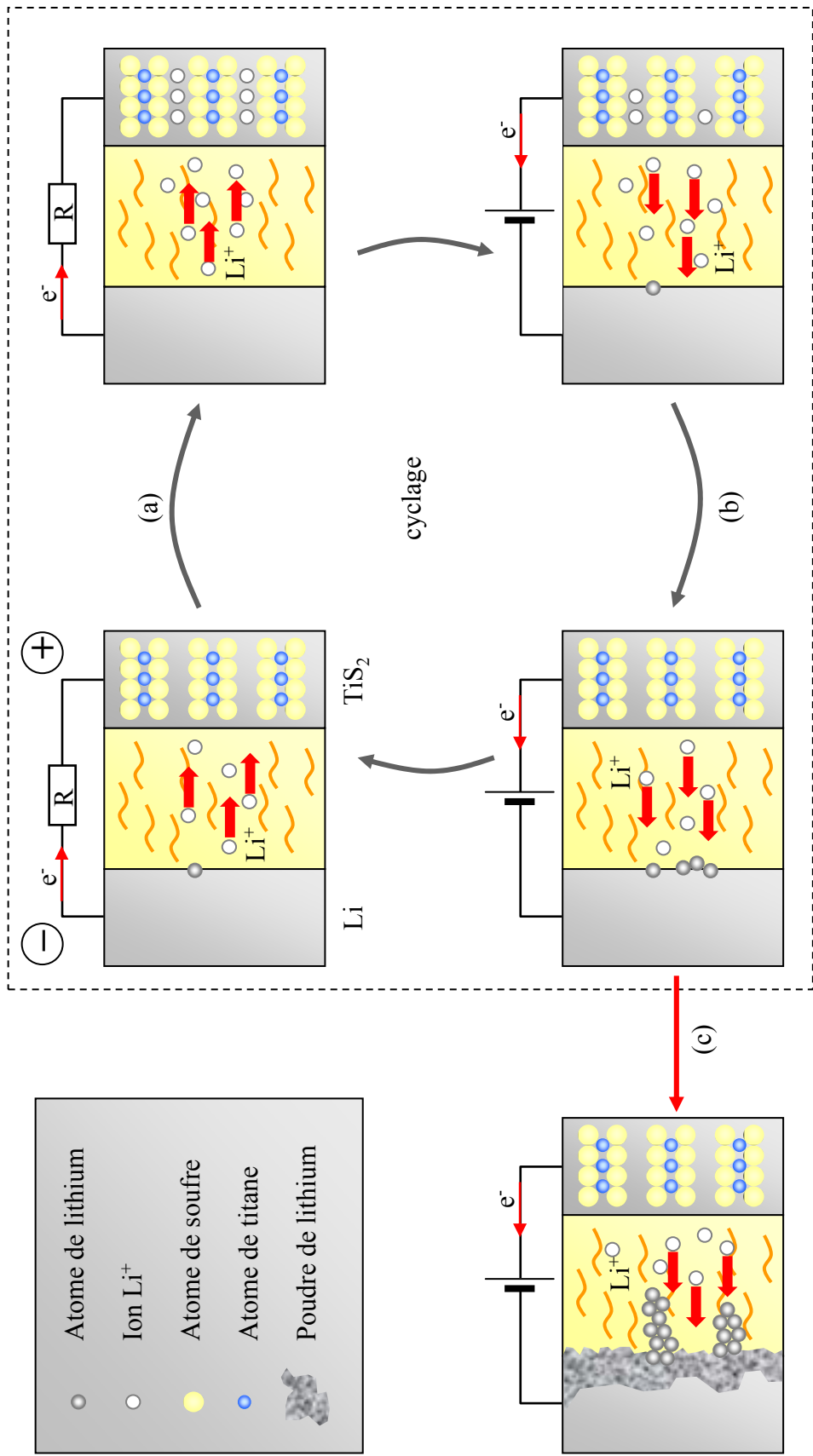


Figure 2. Illustration des phénomènes mis en jeu lors de la décharge (a) et de la charge (b) dans le cas du système Li métal/ Electrolyte liquide / TiS₂. Après un grand nombre de cycles : dépôt dendritique de lithium et formation de lithium très divisé (c).

- l'électrode négative : le lithium métallique possède un pouvoir réducteur très élevé et un poids atomique très faible. Il est donc en principe idéal pour la fabrication de batteries à hautes densités d'énergie [Guy-98] ;
- l'électrode positive : les dichalcogénures de métaux de transition tels que TiS_2 sont lamellaires. C'est-à-dire qu'ils s'arrangent en feuillets S-Ti-S en faible interaction les uns avec les autres. Ce caractère bidimensionnel très marqué leur confère la capacité de pouvoir accepter des ions lithium dans l'espace libre entre les feuillets [Whi-78, Rou-86] ;
- l'électrolyte : sa nature liquide organique lui donne de très bonnes propriétés de conduction ionique.

Toutefois, cette technologie présentait également des inconvénients qui ont conduit à la recherche de nouveaux systèmes électrochimiques. Les progrès réalisés au cours de ces dernières années peuvent être regroupés dans deux rubriques principales qui sont l'amélioration de la sécurité et l'augmentation des performances de la batterie.

La sécurité est très vite apparue comme un paramètre essentiel à contrôler. L'utilisation simultanée de lithium métallique avec un électrolyte liquide organique entraîne, au cours du cyclage électrochimique, une recristallisation dendritique du lithium, accompagnée de la formation de lithium très divisé au niveau de l'électrode négative (cf. **Figure 2**). La formation de dendrites entraîne des pertes de performance au niveau de la batterie (capacité, cyclage...). Les problèmes de sécurité sont dus à la formation de lithium très divisé, et donc très réactif vis à vis de l'électrolyte, vis-à-vis duquel il est toujours métastable. Un échauffement modéré, pour des raisons quelconques comme un court circuit externe ou un échauffement de l'extérieur, peut alors entraîner des réactions exothermiques à une vitesse suffisante pour aller jusqu'à l'emballement et la combustion très vive du lithium "en poudre" [Brou-01].

Dans les années 80, deux solutions ont été envisagées (cf. **Figure 3**) [Arm-80] afin de remédier à ce problème : le remplacement du lithium métallique par un composé d'insertion du lithium (LiC_6 , ...) ou l'utilisation d'un électrolyte polymère à la place de l'électrolyte liquide. Le premier système est appelé batterie Li-ion (cf. **Figure 3a**), tandis que le second est dit Li-polymère (cf. **Figure 3b**).

Ces deux dispositifs présentent l'avantage d'éviter la formation de dendrites au niveau de l'interface électrolyte / électrode négative. Concernant la réactivité avec l'électrolyte, elle n'est

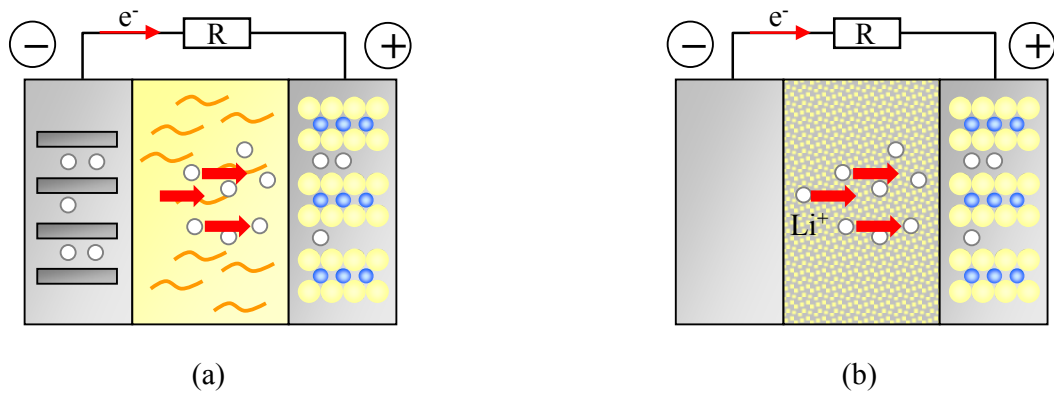


Figure 3. Représentation schématique de batteries Li-ion / électrolyte liquide (a) et Li métal / électrolyte polymère (b).

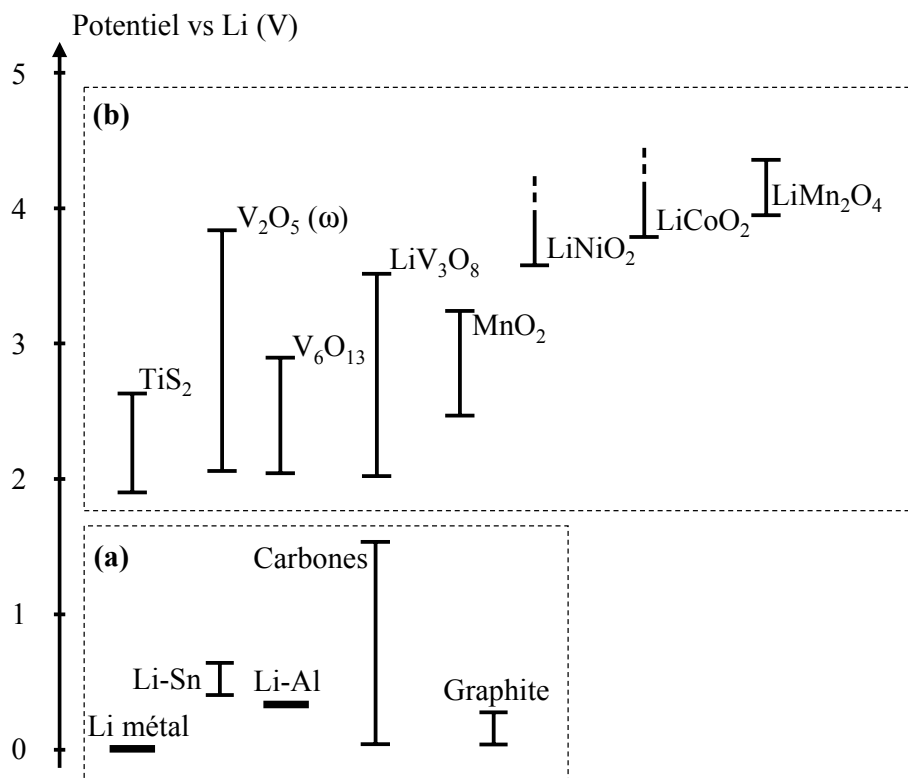


Figure 4. Domaine de potentiel de fonctionnement de quelques matériaux d'électrodes négatives (a) et positives (b).

pas diminuée dans le cas du carbone comme électrode négative. Les réactions sont les mêmes au niveau de l'interface, dont l'étendue est même décuplée par rapport au lithium [Brou-01].

L'amélioration de performances telles que le potentiel, la puissance, l'énergie spécifique de la batterie, a également amené à des changements considérables dans la façon de concevoir un accumulateur au lithium. Une première révolution a consisté en l'utilisation d'oxydes bidimensionnels [Miz-80] (LiMO_2 , $M = \text{Ni}, \text{Co}$), plutôt que de sulfures, afin d'accéder à de plus hauts potentiels et par conséquent à de plus hautes énergies (cf. Figure 4). Par la suite, cette idée s'est propagée aux oxydes tridimensionnels tels que LiMn_2O_4 [Tha-83], de structure spinelle, ouvrant de nouvelles perspectives dans la recherche de matériaux pour électrode positive.

3.3. Situation actuelle (Industriel / Fondamental)

L'électrode négative [Brou-01] : de ce point de vue, il semble que pour les industriels le matériau actif ne fasse plus de doute. Il s'agit en effet du graphite, qui présente de nombreux avantages : sûr (à la différence du Li métallique), potentiel proche de celui du Li métallique, capacité spécifique correcte (350 Ah/kg au lieu de 3860 Ah/kg pour le lithium métallique), cyclabilité supérieure à celle du lithium métallique (1000 cycles au lieu de 200), durée de vie supérieure... Néanmoins du point de vue de la recherche fondamentale, de nombreux travaux sont menés en vue de trouver de nouveaux matériaux susceptibles de pouvoir concurrencer le graphite. L'objectif est d'avoir un potentiel proche de celui du Li métallique et surtout la réversibilité totale de la réaction d'insertion, et l'absence de pertes irréversibles lors de la première charge (formation d'une couche passivante).

L'électrolyte [Brou-01] : c'est un domaine de recherche très actif en milieu industriel. Les électrolytes actuels posent en effet de nombreux problèmes liés à leur domaine de potentiel, risque de dégradation... L'objectif est de trouver un électrolyte pouvant être stable au-delà d'un potentiel de 5 V. C'est actuellement un facteur limitant dans la découverte de matériaux permettant d'accéder à de tels potentiels. Pour la sécurité, il doit être peu, ou mieux, pas du tout, inflammable.

L'électrode positive [Brou-01] : le matériau à concurrencer semble être LiCoO_2 et les challengers LiMn_2O_4 , LiNiO_2 et leurs dérivés.

L'un des objectifs premiers dans ce domaine est de développer des batteries à haut

potentiel. De ce fait, il apparaît très clairement que chacune de ces composantes doit être optimisée. A partir du moment où nous nous sommes fixé que l'électrode négative doit avoir un potentiel proche de celui du Li métallique, nous pouvons considérer que la recherche de batteries à haut potentiel se fait, dans un premier temps, par l'optimisation du matériau actif de l'électrode positive. Par optimisation, il faut entendre l'amélioration de tous les paramètres influant sur le potentiel d'une électrode (structure, nature des liaisons, dimensionnalité, ordre, taille de grain ...).

La discussion que nous venons de développer, bien que non-exhaustive, illustre toute la difficulté de travailler dans ce domaine de recherche. De ce fait, pour arriver jusqu'à une batterie qui fonctionne et qui présente un bon comportement en cyclage, il faut dominer différentes chimies (chimie du carbone, chimie des oxydes, réactions aux interfaces avec l'électrolyte...), mais également avoir des compétences en caractérisation des matériaux (diffraction RX, électronique, EXAFS, RMN du Li...). Finalement il faut également avoir un peu le savoir-faire technologique de l'industriel, pour réaliser des expérimentations et être sensible à ses préoccupations (faible coût, procédés fiables...), lorsque l'objectif est d'aboutir à une application.

Le tableau ci-dessous résume quelques performances minimales au niveau de la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes négative et positive **[Brou-01]**.

Paramètres	Négative	Positive
Capacité spécifique réversible (Ah/kg)	350	140
Masse spécifique de matériau actif (g/cm ³)	2,2	5
Efficacité à la première décharge (%)	90	100
Potentiel moyen de travail de la cellule (V)	3,65	

4. L'électrode positive : composé d'intercalation

4.1. Les composés d'intercalation (d'insertion)

Par définition, un composé d'intercalation est constitué d'une structure hôte, relativement rigide, et d'une espèce invitée (intercalant) pouvant être introduite via des conditions réactionnelles douces. Historiquement, les composés d'intercalation étaient exclusivement bidimensionnels. Cependant, il existe de nombreux exemples de structures hôtes unidimensionnelles et tridimensionnelles donnant lieu à des comportements très similaires [Murp-91]. Le terme intercalation diffère de celui d'insertion dans le sens où il sous-entend la notion de réversibilité [Rou-98].

Les réactions d'intercalation se rencontrent dans plusieurs variétés de matériaux hôtes et pour différentes espèces invitées. Deux grandes catégories peuvent être envisagées en fonction du type de processus à l'origine de l'intercalation :

- intercalation sans transfert d'électrons entre l'espèce invitée et la structure hôte : l'intercalation est guidée par des interactions de type Van der Waals, interactions dipolaires ou liaisons hydrogène ;
- intercalation avec transfert électronique entre l'espèce invitée et la structure hôte : processus redox.

Le premier cas est dominant dans le cas d'hôtes non-électrochimiquement actifs tels que les argiles ou les zéolites. Le second cas se rencontre lorsque l'hôte est électrochimiquement actif [Murp-91]. Dans le cas des composés que nous étudierons, c'est la chimie redox qui est à la base de l'intercalation.

4.2. Réactions topotactiques / non-topotactiques

La réaction du Li avec le composé d'intercalation peut induire, ou non, des modifications structurales importantes. Dans le cas où la structure n'est pas modifiée au cours de l'insertion de Li, nous parlerons de réaction topotactique (dirigée par la topologie de la structure hôte). Par contre, dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque l'insertion entraînera de profondes modifications de la structure hôte, nous parlerons de réaction non-topotactique [Murp-91].

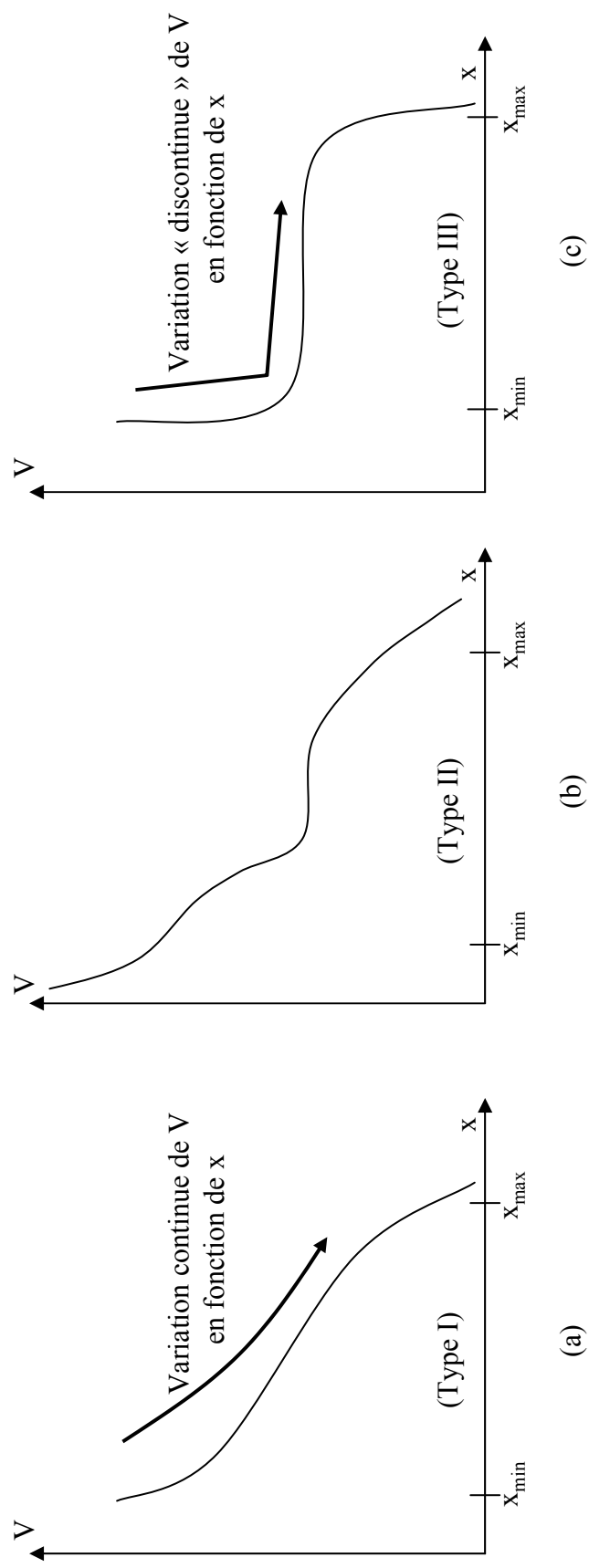


Figure 5. Comportement électrochimique schématisé de matériaux non-stoechiométrique (a), pseudo-biphasique (b) et biphasique (c).

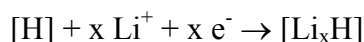
5. Les efforts de rationalisation

Les batteries au lithium, de par leur grand intérêt pour le stockage de l'énergie, font l'objet de nombreux investissements industriels. Comme nous venons de le voir précédemment, l'objectif est de répondre au mieux aux besoins du consommateur. Cependant, la réalisation de batteries à hautes performances nécessite de comprendre les phénomènes mis en jeu lors des différentes réactions qui se produisent au sein de la cellule. Ces phénomènes, bien que complexes, peuvent être approchés par des modèles parfois très simples mais néanmoins très efficaces. Nous verrons donc une classification des matériaux d'électrode proposée par M. Armand, puis quelques aspects thermodynamiques énoncés par W. R. McKinnon, suivis de la démarche développée par J. B. Goodenough.

5.1. Classification des matériaux d'électrode

Cette classification a été proposée par M. Armand et offre un panorama des différents types de matériaux d'électrode pouvant être rencontrés [Arm-80, Guy-98, Gau-98]. Ils sont au nombre de trois et diffèrent par leur comportement thermodynamique vis-à-vis de la réaction d'oxydo-réduction (cf. **Figure 5**).

Soit la réaction :



- composés parfaitement non-stœchiométriques : type I

Le composé intercalé $[\text{Li}_x\text{H}]$ a une relation topotactique (dirigée par la topologie) avec la structure hôte $[H]$, c'est-à-dire que l'insertion de Li n'entraîne pas de modifications structurales importantes. Les seuls changements notables sont la variation du taux de lithium intercalé, du volume, et de la valence moyenne des métaux de transition intervenant dans le processus redox. Dans le cas d'interactions faibles entre les ions, tous les sites disponibles pour Li^+ sont équivalents, ce qui entraîne une occupation statistique des sites. Nous sommes alors dans le cas où les compositions $[\text{Li}_x\text{H}]$ constituent une solution solide. Autrement dit les matériaux de type I donnent lieu à des réactions monophasées. Dans ce cas, le potentiel électrochimique varie continûment en fonction de la quantité de lithium intercalé (cf. **Figure 5a**).

- composés pseudo-biphasiques : type II

Le composé intercalé $[\text{Li}_x\text{H}]$ présente différents domaines de composition biphasés,

séparés par des domaines de composition monophasés. L'origine de tels comportement peut être multiple : interactions électrostatiques ion-réseau hôte ($\text{Li}^+ \text{-} [\text{H}]$), ion-ion ($\text{Li}^+ \text{-} \text{Li}^+$), ou encore contraintes élastiques générées par la réduction du métal de transition (variation du rayon ionique, effet Jahn-Teller). La courbe électrochimique a un profil intermédiaire entre les types I et III : présence de zones où le potentiel varie de façon continue et de zones où le potentiel est constant en fonction de x (**cf. Figure 5b**).

- composés biphasiques : type III

Le composé intercalé $[\text{Li}_x\text{H}]$ est instable et une démixtion irréversible en deux phases de compositions extrêmes se produit. Il n'existe plus aucun domaine de solution solide et seule la proportion relative des deux phases de composition limite évolue avec le taux de lithium inséré. $V(x)$ présente un plateau sur tout le domaine biphasé (**cf. Figure 5c**).

5.2. Aspects thermodynamiques

Le potentiel en circuit ouvert, c'est-à-dire à l'équilibre thermodynamique, est défini par l'énergie libre de la réaction d'intercalation se produisant au sein de la cellule électrochimique **[Kin-95]**. De ce fait, de nombreux travaux ont été consacrés à la modélisation de la courbe $V = f(x)$ via des modèles thermodynamiques tels que le modèle du gaz de réseau. Dans un premier temps, nous allons brièvement décrire ce modèle, pour ensuite envisager des modèles plus précis, tenant compte des interactions entre les ions.

Tout d'abord, revenons au fait que l'énergie libre définit le potentiel. Pour une cellule électrochimique dans laquelle les ions en solution portent une charge ze ($z = +1$ pour Li^+), le potentiel V est relié au potentiel chimique de l'atome intercalé dans l'électrode positive, μ^+ et celui dans l'électrode négative, μ^- par la relation

$$V = -\frac{1}{ze} (\mu^+ - \mu^-) \quad (2.3)$$

Cette expression dans le cas précis de l'insertion de lithium à partir d'une électrode négative composée de lithium métallique, peut être réécrite sous la forme :

$$V(x) = -\frac{1}{ze} (\mu_{\text{Li}}^{[\text{H}]}(x) - \mu_{\text{Li}}^\circ) \quad (2.4)$$

où x correspond au taux de lithium intercalé, μ_{Li}° au potentiel chimique du lithium au sein du

lithium métallique et $\mu_{\text{Li}}^{[\text{H}]}(x)$ au potentiel chimique du lithium au sein de la structure hôte. Il est à noter que durant le processus d'intercalation μ_{Li}° est constant tandis que $\mu_{\text{Li}}^{[\text{H}]}(x)$ varie en fonction du taux de lithium inséré. La mesure du potentiel de la cellule à l'équilibre en fonction de la charge passée entre les électrodes revient donc à mesurer le potentiel chimique du lithium dans l'électrode positive en fonction de la quantité de lithium inséré. D'un point de vue thermodynamique, le potentiel chimique $\mu_{\text{Li}}^{[\text{H}]}$ augmente avec la concentration en lithium et le potentiel $V(x)$ diminue. Il est à noter que lorsque le potentiel d'interface avec l'électrolyte atteint la valeur de zéro (lorsque l'échelle des potentiels est rapportée à l'électrode de référence Li/Li^+), cela signifie que le lithium dans la structure hôte a le même potentiel que dans le lithium métallique, ceci implique que le lithium se dépose à la surface de l'électrode positive (elle n'est alors plus positive).

A présent que nous savons que les variations du potentiel en fonction de x reflètent les processus physiques ayant lieu au cours de l'intercalation, il apparaît fondamental d'être capable de modéliser ces courbes $V = f(x)$, afin de pouvoir comprendre l'origine de ces variations. Là encore, les premiers modèles envisagés sont les plus simples qui soient. En effet, l'objectif est de reproduire avec un minimum de paramètres les phénomènes observés. Le modèle du "gaz de réseau" répond à ce critère. Il est des plus épurés et consiste à faire l'hypothèse que les ions n'interagissent pas entre eux et que tous les sites vacants sont équivalents. Cela conduit alors à une occupation statistique des sites disponibles par les ions Li^+ . Dans ce cas, l'expression du potentiel électrochimique en fonction du taux d'intercalation x peut s'écrire sous la forme :

$$V = V_0 - \eta \frac{k_B T}{e} \cdot \ln \frac{x}{1-x} \quad (2.5)$$

où x est le taux d'intercalation, k_B la constante de Boltzmann, T la température et V_0 est le potentiel d'équilibre (ou potentiel moyen). Le terme contenant un logarithme Népérien permet de rendre de compte de l'occupation des sites disponibles pour Li^+ , mais aussi du remplissage des niveaux électroniques lorsque les bandes sont étroites (cas particulier du remplissage des orbitales d des métaux de transition). Le préfacteur de contribution à l'entropie η peut prendre alors soit la valeur 1, soit la valeur 2. Dans le premier cas, l'intercalation ne comporte qu'un processus limitant, qui peut être soit les sites des ions, soit les états électroniques. Dans le

second cas les deux types de limitation interviennent simultanément [Den-89, Gau-98].

Evidemment un tel modèle, négligeant totalement le fait que les sites disponibles pour le lithium peuvent avoir une énergie différente et que les ions sont en interaction, demeure essentiellement qualitatif. C'est la raison pour laquelle des améliorations ont été réalisées telle que la prise en compte de l'effet moyen des interactions. Dans le cas d'un tel traitement de type "champ moyen", l'expression du potentiel prend la forme :

$$V = V_0 - \eta \frac{kT}{e} \cdot \ln \frac{x}{1-x} - \gamma U(x) \quad (2.6)$$

où γ est le nombre de plus proches voisins considérés par l'interaction et $U(x)$ le terme d'interaction. Deux cas sont alors envisageables, suivant que U est positif ou négatif. Un terme U positif correspond à des interactions répulsives entre les ions, alors qu'un U négatif correspond à des interactions attractives [Arm-80]. Dans le premier cas, cela conduit à décrire

le comportement électrochimique de composés de type I dans la classification de Armand (solution solide, cas de Li_xTiS_2 [Thom-81]) (cf. Figure 6), alors que dans le second cas ce sont des composés de type III (biphase, cas de Li_xMoS_2 [Py-83]). En effet, une interaction attractive aura tendance à générer des zones hétérogènes au sein du matériau, alors que les interactions répulsives auront tendance à éviter ce phénomène de ségrégation. La première situation favorise la formation de plusieurs phases, alors que la seconde maintient une situation monophasée.

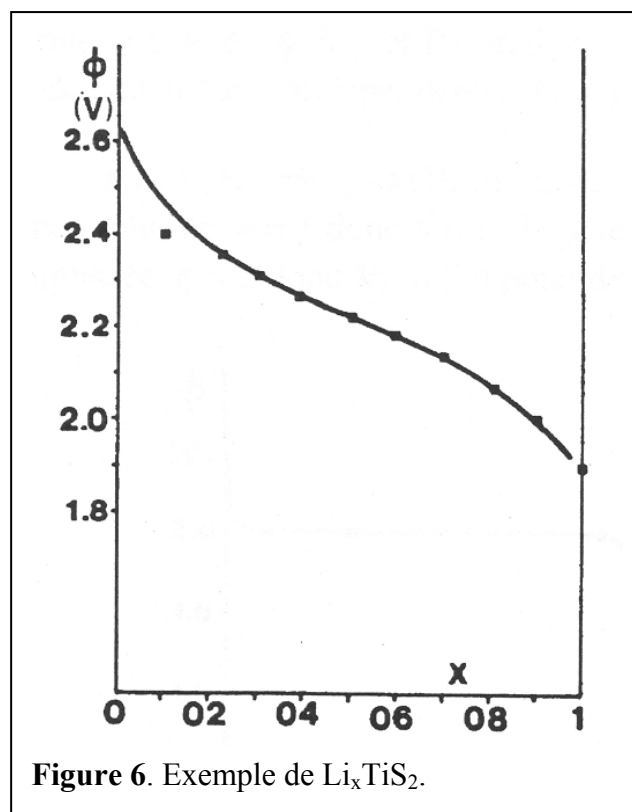


Figure 6. Exemple de Li_xTiS_2 .

A ce stade, d'autres améliorations peuvent être apportées au modèle, telle que la prise en compte de l'ordre local autour de l'intercalant, et de son effet sur U , qui passe d'une expression linéairement dépendante de x à une expression dépendante de l'environnement local de chaque Li^+ . Une telle démarche a été envisagée pour l'étude de Li_xTiSe_2 par P. Deniard et al. à

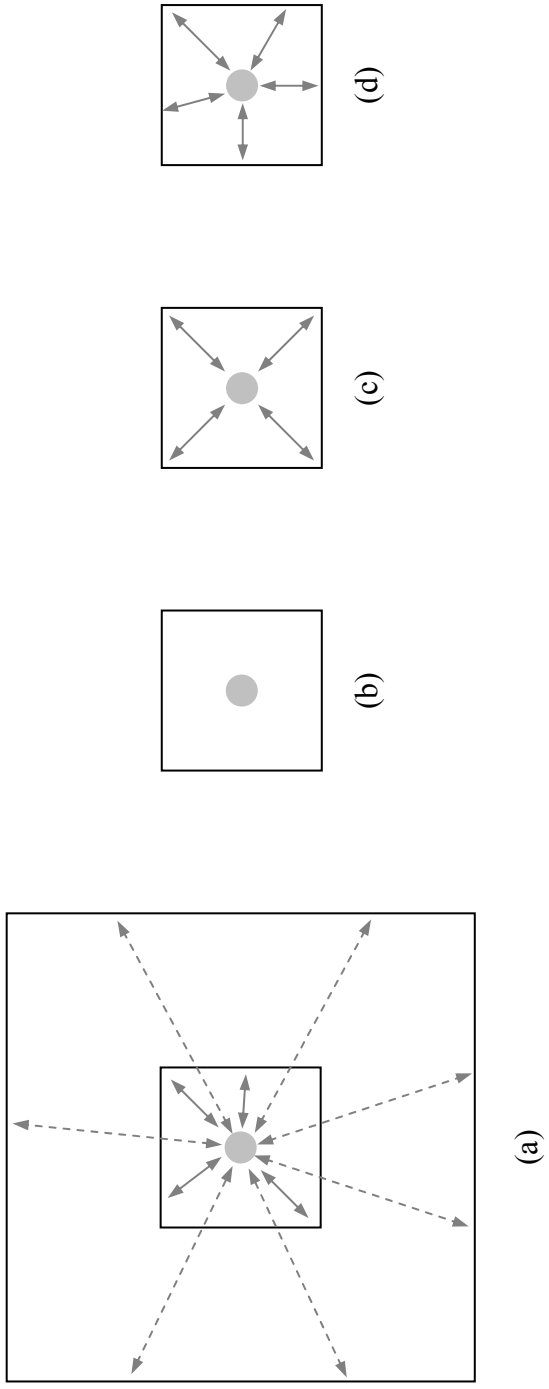


Figure 7. Représentation schématique de l'interaction du lithium avec son environnement immédiat (petit carré) et lointain (grand carré) dans un système réel (a), dans le cas du modèle du gaz de réseau (b), auquel est ajouté l'interaction via un champ moyen (c) et au-delà du champ moyen (d).

partir d'expériences de résonance magnétique nucléaire (RMN) du Se (sondant l'environnement local du lithium) et de calculs de type Monte-Carlo [Den-94].

Ces différents modèles ont tous un même objectif, décrire l'interaction du lithium avec son environnement. Comme nous l'avons déjà énoncé, le potentiel électrochimique est défini par le potentiel chimique du lithium dans le matériau de l'électrode positive. Autrement dit, ce qui compte si notre souhait est de modéliser le comportement électrochimique d'une batterie au lithium, c'est de décrire ce que ressent le lithium en tant que sonde de son environnement local et non-local (**Figure 7a**). Le choix fait dans tous ces modèles est de se placer au niveau d'une description locale. Le modèle de gaz de réseau (**Figure 7b**) peut être visualisé en considérant un lithium sans interaction avec son environnement proche (première sphère de coordination). Le champ moyen (**Figure 7c**) quant à lui intègre les interactions de l'environnement proche, seulement d'une manière isotrope (moyennée). Finalement, les modèles allant au-delà du champ moyen (**Figure 7d**) tiennent compte de l'hétérogénéité des interactions du lithium avec son environnement proche.

5.3. Quantification de l'effet du métal, de l'anion et de la structure sur le potentiel

Comme nous l'avons vu auparavant, les oxydes se sont très vite avérés plus intéressants que les sulfures en raison d'une augmentation notable du potentiel électrochimique. De la même manière, plusieurs auteurs ont montré l'importance du choix du métal ainsi que de celui de la structure de composé d'accueil, de par leur influence sur le potentiel. Cet aspect a été particulièrement bien étudié par le groupe de J. B. Goodenough, qui a fait ressortir des caractéristiques d'ordre général pouvant servir de guide dans la recherche de matériaux à haut potentiel. De ces travaux expérimentaux, a été déduite une échelle de potentiel permettant d'observer l'effet de trois facteurs sur le niveau redox : la nature du métal, du ligand et de la structure (coordination du métal, connectivité...).

La **figure 8a** illustre l'effet de la nature du métal sur la position du couple redox dans des structures tridimensionnelles de type Nasicon (Natrium Super Ionic CONductor), de formulation générale $AM_2(XO_4)_3$ (avec A = alcalin, M = métal de transition, X = Si, P, S, As...) [Pad-97]. La différence entre les deux situations extrêmes est de l'ordre de 2 eV (entre les couples redox V^{3+}/V^{2+} et V^{4+}/V^{3+}). Une augmentation d'environ 2 V du potentiel électrochimique peut donc être obtenue par le passage du couple redox V^{3+}/V^{2+} au couple

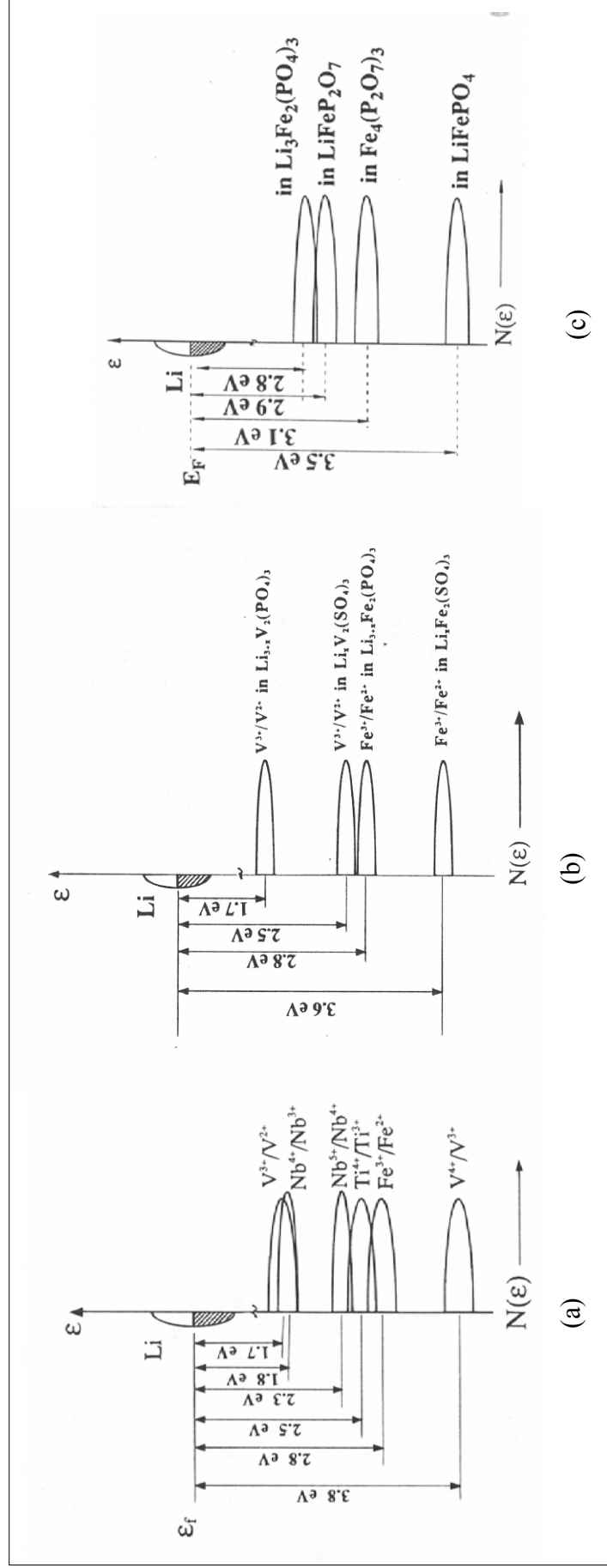


Figure 8. Effets du métal (a), du polyanion (b), et de la structure sur le potentiel (OCV).

redox V^{4+}/V^{3+} . De même, le choix du polyanion peut également entraîner une variation notable au niveau du potentiel [Pad-97]. Pour un même métal et un même couple redox (M^{3+}/M^{2+}), le passage d'un phosphate à un sulfate aura pour effet d'abaisser l'énergie redox de 0,8 eV, soit une augmentation du potentiel de 0,8 V (cf. **Figure 8b**). Cet effet indirect du phosphore ou du soufre sur le métal, relayé via son interaction avec l'oxygène, est plus connu sous le nom d'effet inductif [Etou-92]. L'idée est de dire que plus l'interaction O-X sera importante, moins la liaison M-O sera covalente et plus le potentiel sera élevé. Finalement, la structure peut également jouer un rôle non négligeable sur la position du couple redox et donc sur la valeur du potentiel. Le passage de la structure Nasicon $Li_{3+x}Fe_2(PO_4)_3$ à la structure olivine $Li_{1-x}FePO_4$ entraîne une augmentation du potentiel de 0,7 V (Cf. **Figure 8c**). Les perspectives de cette approche sont considérables. En effet, à travers cette vision en termes de niveaux d'énergie redox, c'est en réalité la structure électronique qui transparait. Une compréhension fine de cette structure électronique peut donc amener à un meilleur contrôle des propriétés électrochimiques propres au matériau.

6. Apport des calculs de structures électroniques

6.1. Relation entre structure électronique et potentiel électrochimique

Jusqu'ici nous avons regardé le phénomène d'intercalation du lithium dans une structure hôte essentiellement du point de vue du lithium et de son interaction avec son environnement. Une autre manière de l'envisager est de considérer son aspect électronique. Une représentation schématique de la relation entre les structures électroniques de chacun des acteurs présents dans une cellule électrochimique est donnée sur la **figure 9** [Guy-98]. Ce diagramme énergétique peut amener plusieurs commentaires. Tout d'abord, de la même manière que nous l'avions énoncé en termes électrochimiques, nous voyons que le sens spontané de la réaction redox est donné également à travers ce diagramme énergétique. L'électron cherche à minimiser son énergie et de ce fait va se déplacer de l'électrode négative (Li métal), vers l'électrode positive (TiS_2). Nous pouvons également remarquer que dans ce modèle communément accepté par la communauté des électrochimistes, le potentiel en circuit ouvert correspond à la différence d'énergie entre les niveaux de Fermi des deux électrodes. Cette relation entre potentiel électrochimique et niveau de Fermi de l'électrode positive peut être directement comparée à la relation entre le potentiel et l'énergie du couple redox discutée

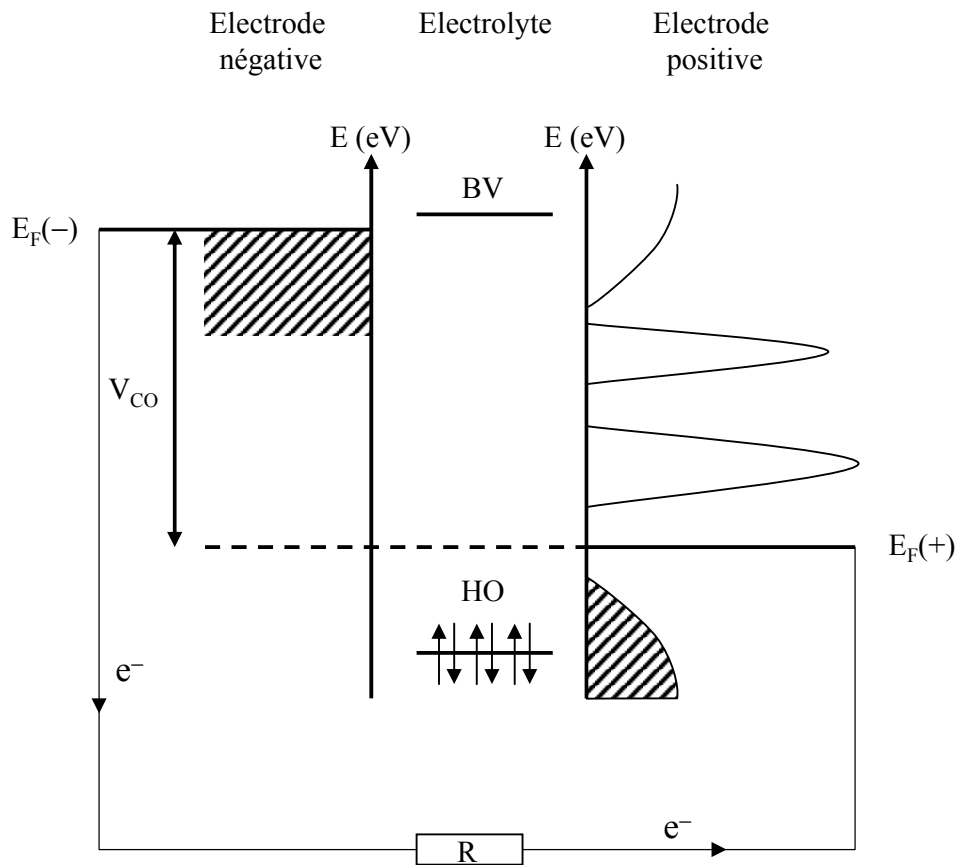


Figure 9. Diagramme énergétique d'une batterie au lithium - exemple du système Li métal/ Electrolyte liquide / TiS_2 .

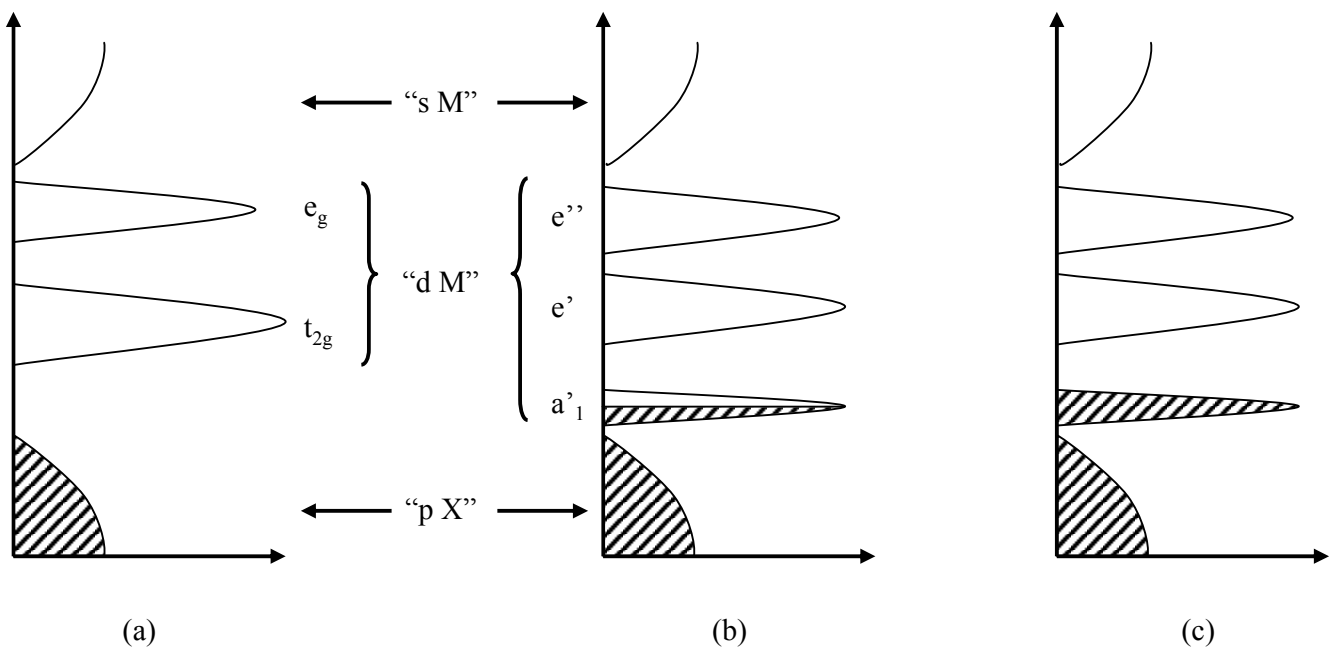


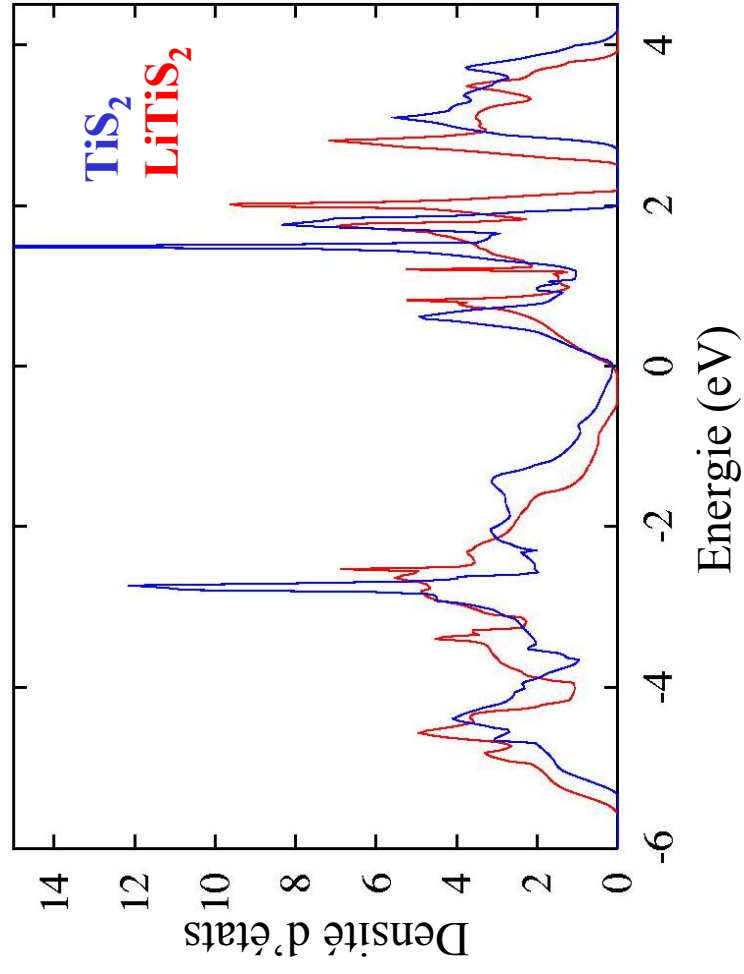
Figure 10. Représentation schématique de la structure de bande pour des dichalcogénures de métaux de transition avec le métal en site octaédrique, TiS_2 (a), et en site trigonal prismatique, NbS_2 (b) et MoS_2 (c).

précédemment. Il y a une équivalence entre potentiel redox et niveau de Fermi, qui d'ailleurs a été démontrée par H. Reiss en se basant sur des arguments de thermodynamique [Rei-85]. Concernant l'électrolyte, nous pouvons visualiser son domaine de stabilité entre son orbitale haute occupée (HO ou HOMO) et son orbitale basse vacante (BV ou LUMO). Pour un potentiel supérieur à la HO, l'électrolyte est oxydé et pour un potentiel inférieur à la BV, il est réduit.

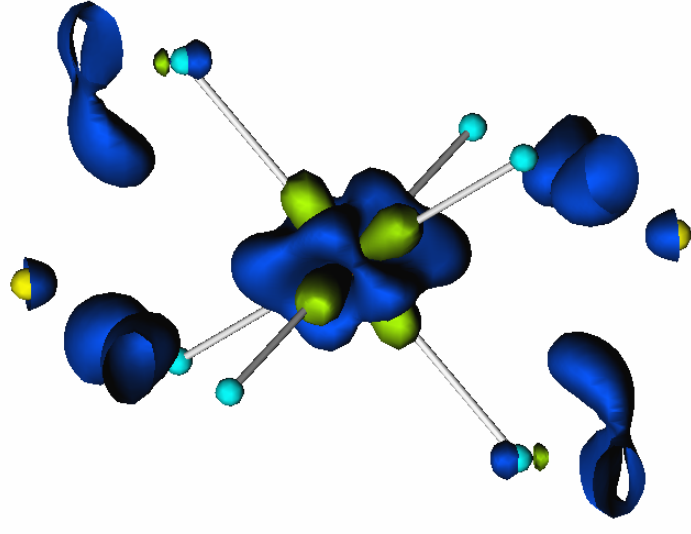
A travers ce diagramme énergétique d'une batterie au lithium telle que le système Li métal / Electrolyte liquide organique / TiS_2 , nous voyons à quel point il est important de connaître les structures de bandes des systèmes hôte (TiS_2) et intercalé (LiTiS_2). L'analyse de la structure électronique de l'hôte peut être source d'information sur la cinétique de l'intercalation et la stabilité de la structure intercalée. En effet, il est fréquent d'observer une intercalation plus aisée (cinétique plus rapide) dans le cas de chalcogénures à bande large (TiS_2 , ZrS_2 , TiSe_2) que dans le cas d'une bande étroite (NbS_2) (cf. Figure 10) [Rou-86]. Dans le cas de composés d'intercalation où le métal est en coordinence trigonale prismatique et avec une bande d_{z^2} pleine (MoS_2), il apparaît que l'intercalation conduit à une phase instable. Ce phénomène peut être justifié par le coût en énergie entraîné par l'ajout de l'électron (cédé par le lithium) dans une bande haute en énergie. Une explication plus détaillée de ce processus et de ses conséquences structurales sera donnée dans le chapitre suivant.

6.2. Succès et limites du modèle de bandes rigides

Quelle relation existe-t'il entre les structures électroniques de l'hôte et de la phase intercalée ? S'il en existe une, peut-on déduire aisément de l'hôte la structure électronique de du composé lithié ? Un élément de réponse peut être trouvé à travers le raisonnement suivant [Kin-87]. Les niveaux énergétiques correspondant au états 2s du lithium se situent haut en énergie comparés au niveau de Fermi de l'électrode positive (plusieurs eV au-dessus de E_F). De ce fait leur interaction avec la structure hôte est essentiellement basée sur un transfert électronique (interaction ionique) vers les niveaux d du métal de transition. L'approximation la plus simple sera alors de considérer que la structure de bande du composé intercalé est identique à celle de l'hôte, excepté un déplacement du niveau de Fermi vers les hautes énergies. Ce modèle plus communément appelé modèle des bandes rigides a été très utilisé afin de décrire les composés d'intercalation.



(a)



(b)

Figure 11. Densité d'états totales de TiS_2 et LiTiS_2 (a) et différence de densité électronique entre LiTiS_2 et TiS_2 (b).

La première étude autocohérente à avoir vérifié la validité d'une telle approche date de 1982 et est due à Umrigar et al. Dans cette étude, les auteurs ont étudié l'effet de l'intercalation de un lithium dans TiS_2 en se basant sur des calculs DFT (méthode LAPW) (cf. **Figure 11a**) [Umr-82]. Leur conclusion est que dans le cas précis de TiS_2 , le modèle des bandes rigides est raisonnable en première approximation. Aucun changement notable n'est observé au niveau de la forme de la densité électronique entre TiS_2 et LiTiS_2 . Par contre, si les bandes d les plus basses sont prises comme référence pour les deux systèmes, il est observé un décalage des bandes sp du soufre vers les basses énergies. L'origine de ce phénomène est attribuée à une polarisation du nuage électronique des atomes de soufre environnant par le lithium (cf. **Figure 11b**). Ceci a pour effet d'abaisser l'énergie des états sp du soufre (le soufre devient plus oxydant) de façon plus importante que celle des états d du métal de transition.

L'effet de l'intercalation sur la structure électronique peut donc être vu de deux manières selon les situations. Cette observation a amené Sellmyer à distinguer deux types de modèles bandes rigides : les versions gaz d'électron et impureté écrantée (cf. **Figure 12**) [Sell-78]. Dans le premier cas, la forme et l'énergie des bandes sont fixes et seul le niveau de Fermi augmente en énergie avec l'intercalation. Dans le second cas, la forme des bandes et le niveau de Fermi sont fixes par contre, la position des bandes évolue avec l'intercalation. Dans ce dernier modèle, le lithium est considéré comme une impureté qui développe un champ autour d'elle, qui est écranté par la densité de charge polarisée issue du soufre. Dans ce cas, il peut demeurer des zones dans le solide où le champ du lithium n'est pas ressenti et de ce fait le niveau de Fermi demeure constant (potentiel chimique des électrons). L'effet ressenti par le solide est alors un déplacement des bandes vers les basses énergies. Nous pouvons noter que dans le cas de Li_xTiS_2 , une situation intermédiaire entre ces deux modèles est observée, soit un déplacement des bandes vers les basses énergies et une légère augmentation en énergie du niveau de Fermi. Le modèle d'impureté écrantée, à lui seul, décrit correctement l'effet du lithium sur les bandes sp du soufre, par contre il ne permet pas d'expliquer la diminution progressive du potentiel en fonction de la quantité de lithium inséré (cf. **Figure 6**). En effet, ce modèle conduit à conserver constant le niveau de Fermi, et donc le potentiel en fonction de la quantité de lithium inséré, dans le cadre où le potentiel en circuit ouvert est défini par la différence entre les niveaux de Fermi des deux électrodes.

Pour conclure sur ce modèle d'impureté écrantée énoncé par Friedel, nous pouvons noter

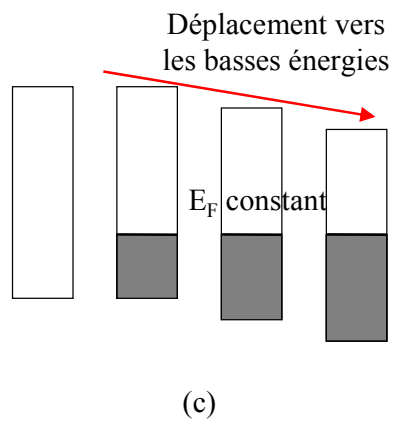
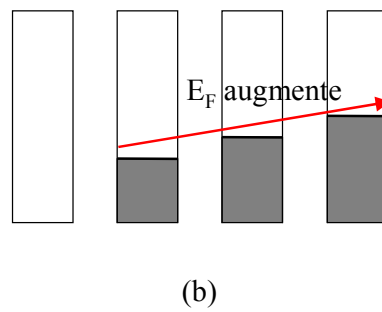
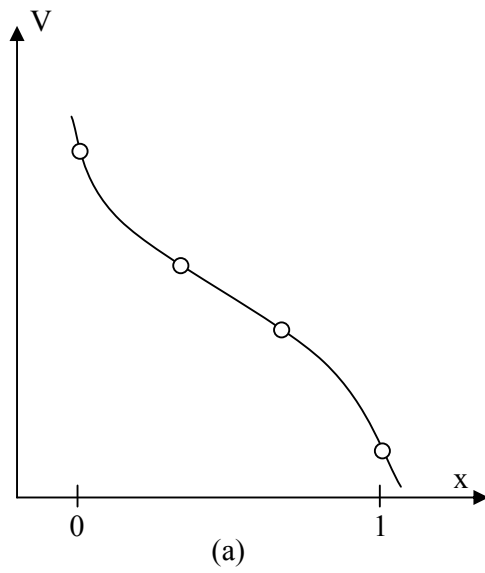


Figure 12. Comportement électrochimique (a) et modèles des bandes rigides, version gaz d'électron (b) et d'impureté-écrantée (c).

qu'il est valide dans le cas où le potentiel provenant de l'impureté (le lithium dans notre cas) varie lentement. Dans cette limite (modèle de Thomas-Fermi), l'énergie électronique est moyennée sur tout le solide, ce qui a pour effet de ne modifier que la position de la densité d'états et non sa forme par rapport à la structure hôte. Dans le cas contraire où le potentiel de l'impureté varie rapidement, le modèle des bandes rigides est incomplet et il faut alors envisager l'utilisation de méthodes plus robustes telles les méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité.

6.3. Modélisation ab initio des phénomènes mis en jeu au cours de l'intercalation

L'approche ab initio des phénomènes se déroulant au sein d'une batterie au lithium, a été envisagée pour chacune des composantes de la batterie : les électrodes négative et positive, l'électrolyte et également l'interface électrode / électrolyte. Notre sujet d'étude étant les matériaux d'électrode positive, nous allons retracer les grandes lignes des avancées réalisées dans leur étude via des calculs de premiers principes.

C'est à G. Ceder et al. que nous devons le regain d'intérêt dans la modélisation du comportement électrochimique basée sur des calculs de premiers principes. En effet, leur première activité a été de démontrer qu'il était possible de prédire le potentiel moyen d'un matériau quelconque, sur la base de calculs d'énergie totale [Ayd-97]. L'efficacité de leur approche a été mise en valeur par la prédiction du potentiel de différents composés de formulation Li_xMX_2 , de structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$. La particularité de cette étude est qu'elle se veut indépendante de toute donnée expérimentale. L'approche qui y est développée se base sur la combinaison de calculs ab initio (méthode onde planes / pseudo-potentiels), et de concepts de thermodynamique tels que ceux exposés plus haut. Une étude systématique de l'effet du métal ($M = \text{Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Al}$), de l'anion ($X = \text{O, S, Se}$) et de la structure sur le potentiel d'intercalation a été entreprise. L'aspect majeur de cette étude se situe au niveau de la façon dont G. Ceder et al. ont su utiliser avec profit les calculs ab initio comme outil de prédiction du potentiel électrochimique. Nous allons brièvement résumer leur approche.

Partons de la définition du potentiel d'intercalation énoncé précédemment tel que :

$$V(x) = \frac{\mu_{\text{Li}}^{\text{positive}}(x) - \mu_{\text{Li}}^{\text{negative}}}{zF} \quad (2.7)$$

où F est la constante de Faraday et z la charge portée par le lithium (c'est-à-dire +1) au sein de l'électrolyte. En se basant sur plusieurs approximations, il est possible de calculer le potentiel moyen à partir de calculs d'énergie totale. Les différentes approximations sont résumées ci-dessous :

- toutes les charges déplacées sont dues aux ions lithium ;
- les réactions sont considérées comme étant topotactiques : pas de changement structural au cours de l'intercalation du lithium ;
- la variation de l'énergie libre de Gibbs est approximée par le changement de l'énergie interne (ΔE) à 0K. Pour ce faire, les contributions volumique ($P\Delta V$) et entropique ($T\Delta S$) à ΔG sont négligées.

$$\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S \approx \Delta E \quad (2.8)$$

Dans ce contexte, l'évaluation du potentiel d'intercalation moyen requiert uniquement le calcul de trois énergies totales : le lithium métallique (structure cubique centrée) et les deux phases limites pour le composé d'intercalation (H).

$$\bar{V}(x_1, x_2) = \frac{-[E_{Li_{x_2}H} - E_{Li_{x_1}H} - (x_2 - x_1)E_{Li}]}{(x_2 - x_1)} \quad (2.9)$$

où E correspond à l'énergie interne totale et x_1 et x_2 aux compositions limites.

Les différentes conclusions issues de ces travaux sont les suivantes :

- le lithium est trouvé totalement ionisé dans le composé d'intercalation avec un transfert de charge vers le métal et l'anion ;
- le transfert de charge du lithium vers l'anion est responsable de l'augmentation du potentiel lorsque nous passons des séléniures aux sulfures puis aux oxydes ;
- les modifications de la structure au cours de l'intercalation du lithium peuvent causer des effets non rigides au niveau de la structure de bande.

Dans ces travaux, l'observation des cartes de différence de densité électronique entre les structures lithiées et hôte permet de visualiser les zones excédentaires ou déficitaires en électrons. Dans le cas présent, le passage d'un séléniure à un oxyde entraîne une augmentation

de densité excédentaire sur l'anion. L'interprétation de G. Ceder et al. est de dire que le lithium transfère plus d'électrons à l'oxygène qu'au sélénium [Ced-98], et que ce phénomène est à l'origine du potentiel plus fort des oxydes vis-à-vis des sulfures et séléniures. Cette interprétation nous semble erronée. En effet, dans ce cas précis, il faut baser l'essentiel du raisonnement sur l'évolution de l'interaction métal-anion. Le lithium, lorsqu'il est inséré dans la structure, transfère son électron vers le métal. L'occupation des bandes d du métal (les plus hautes occupées) entraîne alors un déplacement de ces bandes vers les hautes énergies. L'écart énergétique entre les niveaux d du métal et p de l'anion grandissant, leur interaction devient plus ionique, et par conséquent la contribution d du métal au niveau des orbitales p du ligand diminue. Cela a pour conséquence de plus localiser la charge autour de l'anion au détriment d'une distribution le long de la liaison. Le lithium transfère donc la plus grande part de son électron au métal et l'augmentation de l'ionicité de la liaison métal-anion, induite par ce transfert d'électron, est à l'origine d'une localisation accentuée de densité de charge autour de l'anion. Une discussion beaucoup plus détaillée de l'effet du réarrangement de la densité de charge sur le potentiel sera donnée dans le chapitre 5.

Cette étude fut en réalité le point de départ des travaux de G. Ceder et al. sur les matériaux pour batteries au lithium. Les travaux qui suivirent ont été essentiellement dédiés à l'étude de Li_xCoO_2 (lamellaire) en raison du haut potentiel (de l'ordre de 4 V) auquel il permet d'accéder. Ils ont entre autres évalué de façon théorique son diagramme de phase lors de la mise en ordre des lacunes et du lithium [Van-98]. Cette étude a nécessité le couplage entre une méthode de premiers principes et des calculs Monte Carlo. Par la suite, une démarche similaire a été appliquée pour les composés Li_xNiO_2 et Li_xMnO_2 [Mish-99].

A travers ces travaux, G. Ceder a montré toute la pertinence d'une approche couplant thermodynamique et calculs de premiers principes. La qualité des résultats qu'il a obtenus a conduit de nombreux chercheurs à se lancer dans des approches similaires, afin d'étudier d'autres matériaux pour batterie au lithium tels que les vanadates $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ [Ben-97, Ben-99] ou encore $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [Brai-99, Brai-00].

De notre point de vue, il apparaît essentiel de ne pas se couper de l'expérience dans l'étude de tels procédés. En effet, la possibilité d'avoir des réarrangements structuraux importants lors de l'intercalation de lithium pose le problème du choix de la structure de départ lorsque nous voulons réaliser une étude ab initio.

7. Les outils de caractérisation de l'effet du lithium

L'intercalation du lithium peut donc conduire à des changements structuraux tels que la variation des paramètres de maille, de la position et de la stœchiométrie du Li, ... Il est donc indispensable d'être en mesure de pouvoir quantifier ces différents effets. Pour ce faire, nous disposons de tout un arsenal de techniques :

- non-locales (diffraction des rayons X) : accès à la structure (paramètres de maille et/ou positions atomiques) ;
- locales (XAS, RMN, diffraction électronique...) : accès à la coordinence, aux distances interatomiques ;
- électrochimie : accès aux transformations de phases (solution solide, biphasage) ;
- calculs de structures électroniques : prédiction structurale, analyse de la liaison chimique, simulation de diagrammes RX, de comportements électrochimiques...

La combinaison de toutes ces techniques peut alors servir à définir aussi précisément que possible les processus structuraux et électroniques mis en jeu au cours de la réaction d'intercalation du lithium. Au cours de cette thèse, nous avons donc mis en dialogue les données expérimentales issues de la bibliographie avec des calculs de structures électroniques. L'objectif de cette thèse étant avant tout l'étude de réactions non-topotactiques, nous avons dans un premier temps envisagé de tester la validité de notre approche en considérant un composé modèle LiMoS_2 , puis nous avons généralisé notre approche à des composés d'intérêt industriel dont l'oxyde de vanadium $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

8. Bibliographie

[Arm-80] M.B. Armand, "Intercalation electrodes", Proceedings of a NATO Symposium on Materials for Advanced Batteries, Plenum, New York, 1980

[Ayd-97] M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides, Phys; Rev. B, Vol. 56, No. 3, 1997

[Brou-01] M. Broussely, communication privée, 2001

[Brou-01] M. Broussely, WANTED: new materials for Li-ion battery expansion, LiBD, 2001

[Can-79] J. V. McCanny, A theoretical study of the effects of lithium intercalation on the electronic structure TiS_2 , J. Phys. C: Solid State Phys. , Vol. 12, 1979

[Ced-98] G. Ceder, Y. M. Chiang, D. R. Sadoway, M. K. Aydinol, Y. I. Jang, B. Huang, Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations, Nature, Vol.392, No.6677, 1998

[Den-89] P. Deniard, Les composés intercalaires Li_xZrSe_y $1,85 < y < 1,95$ et Li_xTiSe_2 Etude du transfert électronique et de l'ordre local de l'espèce intercalée, Thèse, Nantes, 1989

[Den-94] P. Deniard, M. Suchaud, Y. Chabre, R. Brec, J. Rouxel, Monte Carlo Simulation on Short Range Ordering in Li_xTiSe_2 , Mol. Cryst. Liq. Cryst. , Vol. 245, 1994

[Etoi-92] J. Etourneau; J. Portier; F. Menil, The role of the inductive effect in solid state chemistry: how the chemist can use it to modify both the structural and the physical properties of the materials, J. Alloys Comp., Vol.188; 1992

[Gau-98] J. Gaubicher, Nouveaux matériaux d'électrode positive pour batteries au lithium, Thèse, Paris VI, 1998

[Guy-00] D. Guyomard, dans New Trends in Electrochemical Technology: Energy Storage Systems for Electronics, Gordon and Breach, New York, Chap. 9, 2000

[Guy-94] D. Guyomard, J-M. Tarascon, Rocking-Chair or Lithium-Ion Rechargeable Lithium Batteries, Adv. Mater. , Vol. 6, No. 5, 1994

[Guy-98] D. Guyomard, Stockage de l'énergie, cours de DEA de Chimie Avancée de l'Etat Solide, 1998

[Kin-87] W. R. McKinnon, "Electronic structure of transition-metal chalcogenides and their intercalation compounds", Chemical Physics of Intercalation, Plenum Press, New York, 1987, ISBN 0-306-42831-8

[Kin-95] W.R. McKinnon, "Insertion electrodes I: Atomic and electronic structure of the hosts and their insertion compounds," Chapter 7 in Solid State Electrochemistry, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

[Las-97] S. Lascaud, Le projet de R&D d'EDF sur les batteries lithium-polymère dans le cours de DEA de D. Guyomard **[Guy-98]**, 1997

[Mas-00] C. Masquelier, Etude cristallographique de matériaux conducteurs ioniques et hôtes ioniques et hôtes pour l'insertion / extraction d'éléments alcalins, Habilitation, Orsay, 2000

[Mish-99] S. K. Mishra, G. Ceder, Structural stability of lithium manganese oxides, Phys. Rev. B, Vol. 59, No. 9, 1999

[Miz-80] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): a new cathode material for batteries of high energy density, Mater. Res. Bull., Vol.15, No.6; 1980

[Murp-91] D. W. Murphy, "Intercalation Chemistry", Advances in the Synthesis and Reactivity of Solids, JAI Press Ltd, 1991, ISBN 1-55938-182-5

[Pad-97] A.K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, J. B. Goodenough, "Mapping of Transition Metal Redox Energies in Phosphates with NASICON Structure by Lithium Intercalation", J. Elec. Soc. , Vol. 144, No. 8, 1997

[Pad-97] A.K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J. B. Goodenough, "Effect of Structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox Couple in Iron Phosphates", J. Elec. Soc. , Vol. 144, No. 5, 1997

[Py-83] M. A. Py, R. R. Haering, Structural destabilization induced by lithium intercalation in MoS_2 and related compounds, Can. J. Phys. , Vol. 61, 1983

- [Rei-85]** H. Reiss, The Fermi Level and the Redox Potential, *J. Phys. Chem.* , Vol. 89, 1985
- [Rou-86]** J. Rouxel, R. Brec, Low-dimensional chalcogenides as secondary cathodic materials : some geometric and electronic aspects, *Ann. Rev. Mater. Sci.* , Vol. 16, 1986
- [Rou-98]** J. Rouxel, cours de DEA de Chimie Avancée de l'Etat Solide, 1998
- [Sell-78]** D. J. Sellmyer, dans *Solid State Physics*, Academic Press, New York, 1978
- [Tha-83]** M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, Lithium insertion into manganese spinels, *Mater. Res. Bull.*, Vol.18, No.4, 1983
- [Thom-81]** A. H. Thompson, C. R. Symon, Structural studies on Li_xTiS_2 , *Solid State Ionics*, Vol. 3/4, 1981
- [Umr-82]** C. Umrigar, D. E. Ellis, D-S. Wang, H. Krakauer, M. Posternak, Band structure, intercalation, and interlayer interactions of transition-metal dichalcogenides: TiS_2 and LiTiS_2 , *Phys. Rev. B*, Vol. 26, No. 9, 1982
- [Van-98]** A. Van der Ven, M. K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse, J. Hafner, First-principles investigation of phase stability in Li_xCoO_2 , *Phys. Rev. B*, Vol.58, No.6; 1998
- [Whi-78]** M. S. Whittingham, Chemistry of intercalation compounds: metal guests in chalcogenide hosts, *Prog. Solid State Chem.*, Vol.12, No.1, 1978

Chapitre 3

Effet de l'insertion du lithium dans un dichalcogénure : MoS_2

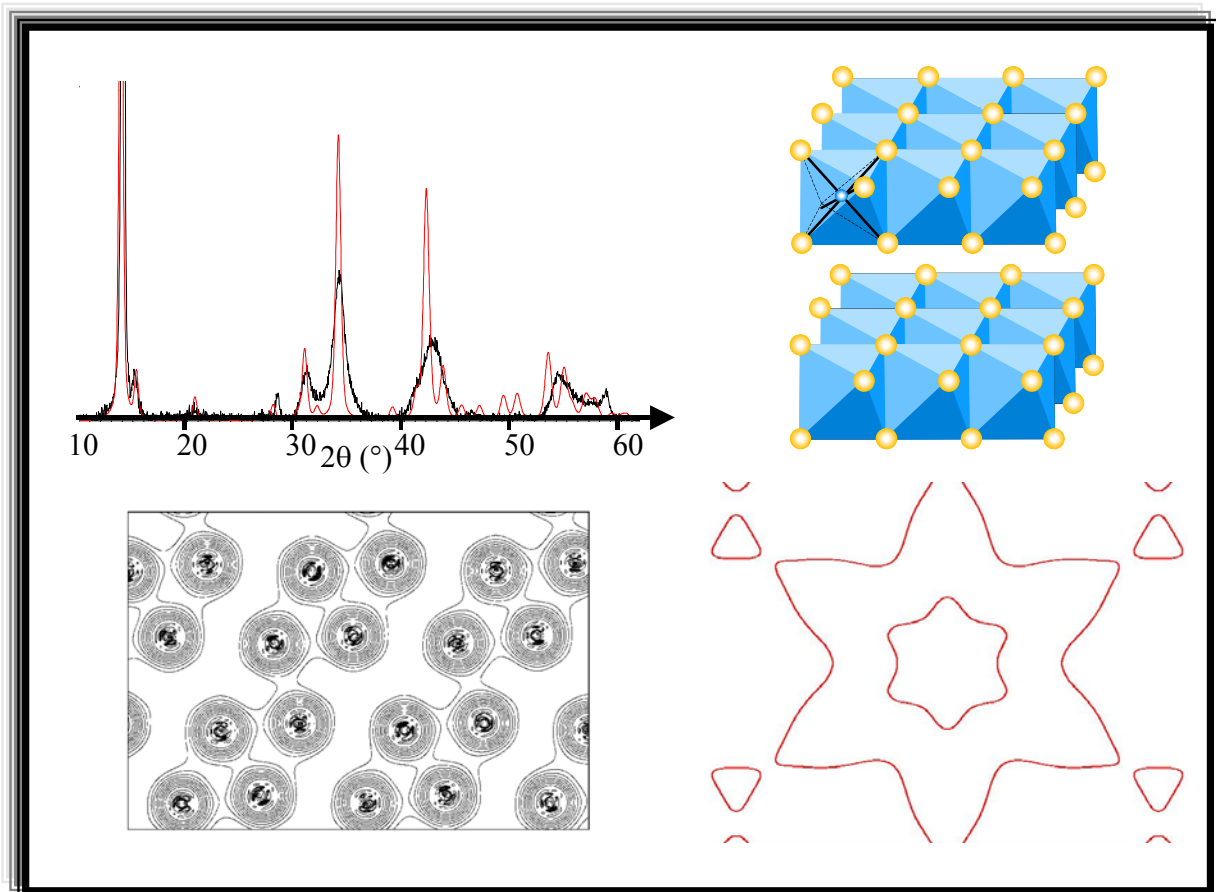


TABLE DES MATIERES : CHAPITRE 3

1. INTRODUCTION	53
2. IDEE DE BASE – BIBLIOGRAPHIE	54
2.1. CARACTERISTIQUES STRUCTURALES ET PROPRIETES DE MoS ₂	54
2.2. TRAVAUX PRECURSEURS DE PY ET HAERING	54
2.3. PREUVES EXPERIMENTALES DE LA PRESENCE D'UNE SURSTRUCTURE	55
2.4. BILAN DES DONNEES EXPERIMENTALES – DEMARCHE	56
3. ARRANGEMENT ATOMIQUE DU FEUILLET S-MO-S	56
3.1. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE DEPART (NON-DISTORDUE).....	56
3.2. GENERATION DES HYPOTHESES STRUCTURALES.....	56
3.3. OPTIMISATION DES POSITIONS ATOMIQUES.....	57
3.4. MODELE LE PLUS STABLE	57
3.5. OPTIMISATION DES PARAMETRES DE MAILLE DU MODELE LE PLUS STABLE	57
3.6. COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE (PARAMETRES DE MAILLE ET DISTANCES INTERATOMIQUES)	58
4. ETUDE DE L'EMPILEMENT ANIONIQUE	59
4.1. DESCRIPTION DES DIFFERENTES STRUCTURES SELON LE MODE D'EMPILEMENT ANIONIQUE.....	59
4.2. MODE D'EMPILEMENT LE PLUS STABLE.....	59
4.3. COMPARAISON DES SIMULATIONS DE DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X AVEC L'EXPERIENCE.....	60
5. ORIGINE DE LA STABILITE DE LA STRUCTURE DISTORDUE DE LIMOS₂	61
5.1. EXPLICATION DE LA DISTORSION DANS DES MX ₂	61
5.2. TRANSITION METAL-ISOLANT	62
5.3. ETUDE DE LA SURFACE DE FERMI	62
5.4. DIFFERENCE D'ENERGIE DE VALENCE	63
5.5. DISCUSSION SUR L'ONDE DE DENSITE DE CHARGE (ODC).....	64
6. AU-DELA DU MODELE DES BANDES RIGIDES	65
7. CONCLUSION	65
8. BIBLIOGRAPHIE	66

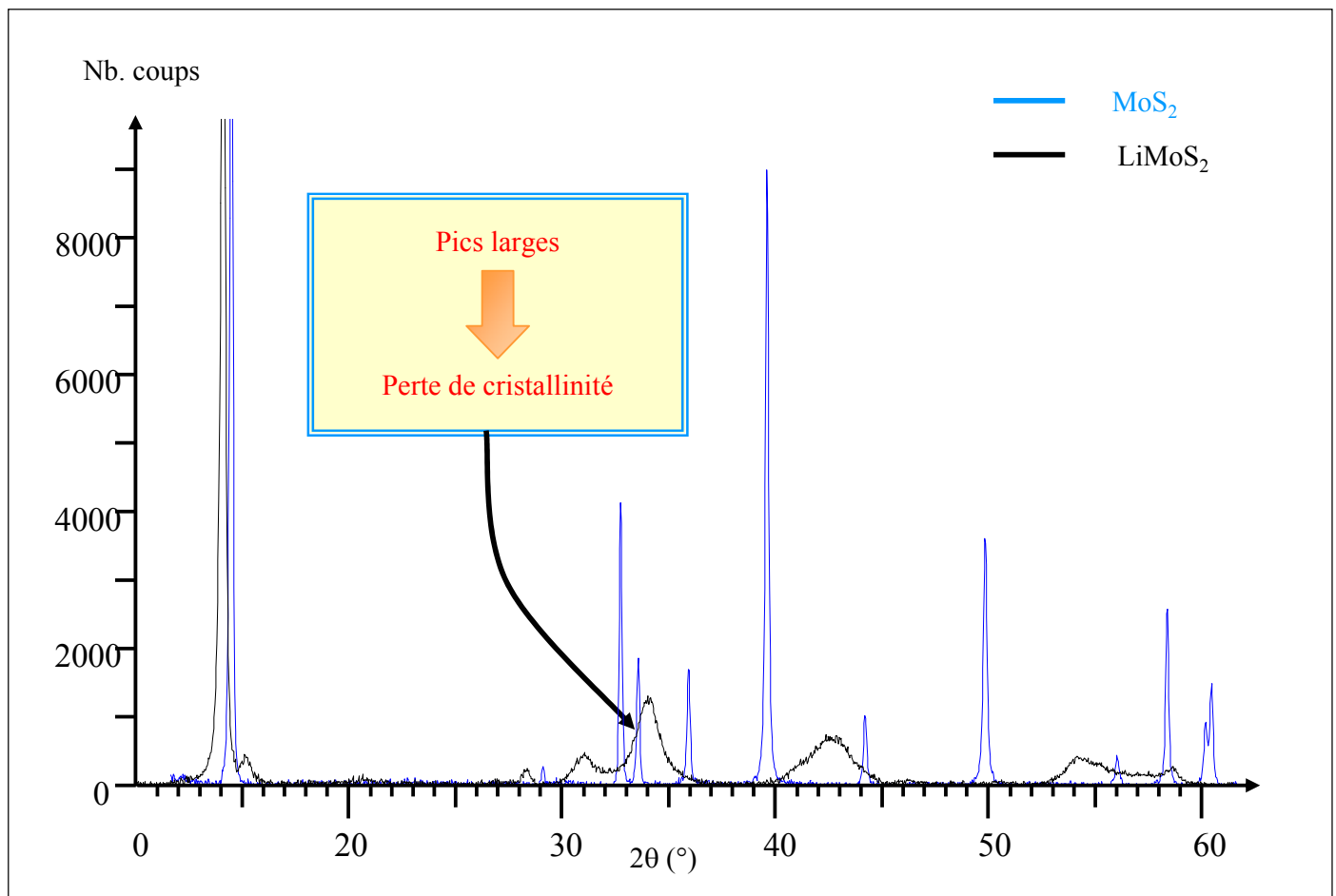


Figure 1. Diagramme de diffraction X sur poudre de MoS₂ et LiMoS₂.

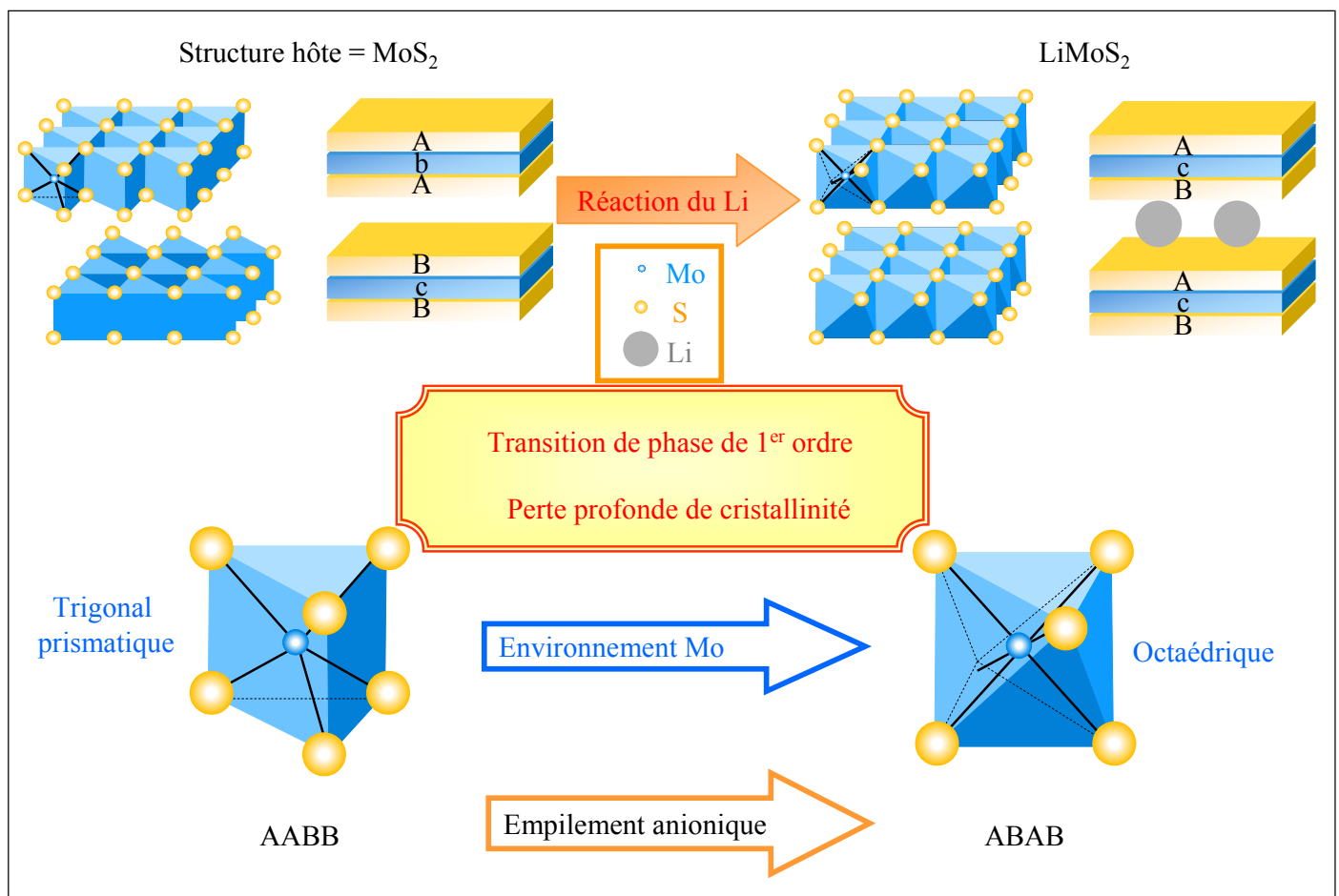


Figure 2. Modifications structurales lors de l'intercalation de un atome de lithium dans MoS₂.

1. Introduction

Au cours du chapitre précédent, nous avons abordé différentes notions en relation avec l'électrochimie, en nous basant sur l'exemple de Li_xTiS₂. Cela nous a permis d'énoncer les différents aspects de la réaction d'intercalation dans ce système. Pour résumer, nous pouvons dire que la réaction avec le lithium est topotactique, le processus est monophasé (solution solide) et le comportement électrochimique peut être modélisé à partir d'un modèle de gaz de réseau, auquel est ajouté un terme d'interactions répulsives entre le lithium et ses voisins. MoS₂ se comporte tout à fait différemment. Il donne lieu à une réaction non-topotactique avec le lithium, les transitions de phases sont essentiellement biphasées et la modélisation de son comportement électrochimique nécessite d'aller au-delà de modèles thermodynamiques simples comme celui utilisé pour Li_xTiS₂. L'étude de l'intercalation de MoS₂ est de ce fait beaucoup plus difficile. Du point de vue structural, il demeure des zones d'ombre dues à l'amorphisation du matériau lorsque nous passons de MoS₂ à LiMoS₂. Comme nous pouvons le voir sur la **figure 1**, le diagramme de diffraction X sur poudre de MoS₂ est constitué de pics fins, indiquant que le composé est bien cristallisé. Par contre, les pics sont fortement élargis lorsque un atome de lithium est inséré dans cette structure, ce qui est la signature d'une perte de cristallinité. Pour cette raison, la structure de LiMoS₂ ne peut être résolue et seule une estimation des paramètres de maille peut être envisagée à partir de ce diagramme de diffraction sur poudre.

A ce jour, nous disposons de nombreuses données expérimentales sur LiMoS₂. Cependant elles demeurent partielles en raison de la mauvaise qualité cristalline du composé obtenu par intercalation d'un lithium dans MoS₂. Parmi ces informations, certaines sont contradictoires et il est donc essentiel de les confronter afin de définir le meilleur modèle structural pour LiMoS₂. L'approche que nous allons exposer, après un bref rappel des principales études structurales de LiMoS₂, est basée sur l'optimisation de géométrie d'hypothèses structurales. La méthode utilisée est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Elle a pour sigle FLAPW, ce qui signifie "Full potential Linearized Augmented Plane Waves" (onde plane augmentée linéarisée / potentiel complet). Nous avons réalisé l'ensemble de nos calculs à partir du code WIEN97 développé par le groupe de Karlheinz Schwarz. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec Karlheinz Schwarz et Peter Blaha de l'institut de physique et de chimie théorique de l'université de technologie de Vienne.

2. Idée de base – Bibliographie

2.1. Caractéristiques structurales et propriétés de MoS₂

Le composé lamellaire MoS₂ est principalement connu pour ses remarquables propriétés lubrifiantes. De par son caractère bidimensionnel marqué, il est également utilisé dans le domaine de l'intercalation. La structure hôte MoS₂ consiste en l'empilement de feuillets [S-Mo-S], interagissant faiblement les uns avec les autres. Au sein du feuillet, les atomes de molybdène sont en coordinence trigonale prismatique. Les prismes sont connectés entre eux par leurs arêtes. Dans l'espace interfeuillet, les interactions sont de type Van der Waals et il est possible d'y insérer des espèces invitées de nature très variée. Pour certains intercalaires, l'intercalation ne peut se faire directement. Elle peut alors être réalisée en exfoliant en milieu aqueux le composé LiMoS₂, puis en recondensant les feuillets MoS₂ autour de la nouvelle espèce invitée [**Lem-98**, **Mir-99**, **Pow-00**]. Cette voie de synthèse originale et douce permet d'accéder à de nouvelles phases présentant selon les espèces insérées des propriétés très variées : magnétique [**Frin-91**], catalytique [**Bock-96**], etc. Une autre application envisageable est l'intercalation réversible de lithium au sein de MoS₂ dans le but de stocker de l'énergie électrique (batterie au lithium). L'étude de LiMoS₂ présente donc un double intérêt. Du point de vue de la chimie d'exfoliation / recondensation, LiMoS₂ est un composé intermédiaire dont les particularités structurales peuvent se retrouver dans les produits de la synthèse (arrangement dans le feuillet, mode d'empilement). Du point de vue de l'électrochimie, Li_xMoS₂ (0 ≤ x ≤ 1) est un matériau d'électrode positive qui subit des changements structuraux importants au cours de la première décharge de la batterie partant de MoS₂-2H. Pour ces deux raisons il apparaît essentiel de connaître dans le détail la structure de LiMoS₂.

2.2. Travaux précurseurs de Py et Haering

Py et Haering, au cours d'une étude basée sur de la diffraction RX in-situ, ont mis en évidence qu'une transition de phase de premier ordre avait lieu lors de l'insertion de Li dans MoS₂ (cf. **Figure 2**) [**Py-83**]. Cette transition de MoS₂ à LiMoS₂ a deux conséquences majeures : la coordinence du molybdène passe de trigonale prismatique à octaédrique et l'empilement anionique passe d'une séquence AABB (2H : 2 feuillets de symétrie hexagonale **D3h** par maille) [**Bron-86**] à une séquence ABAB (1T : 1 feuillet de symétrie hexagonale

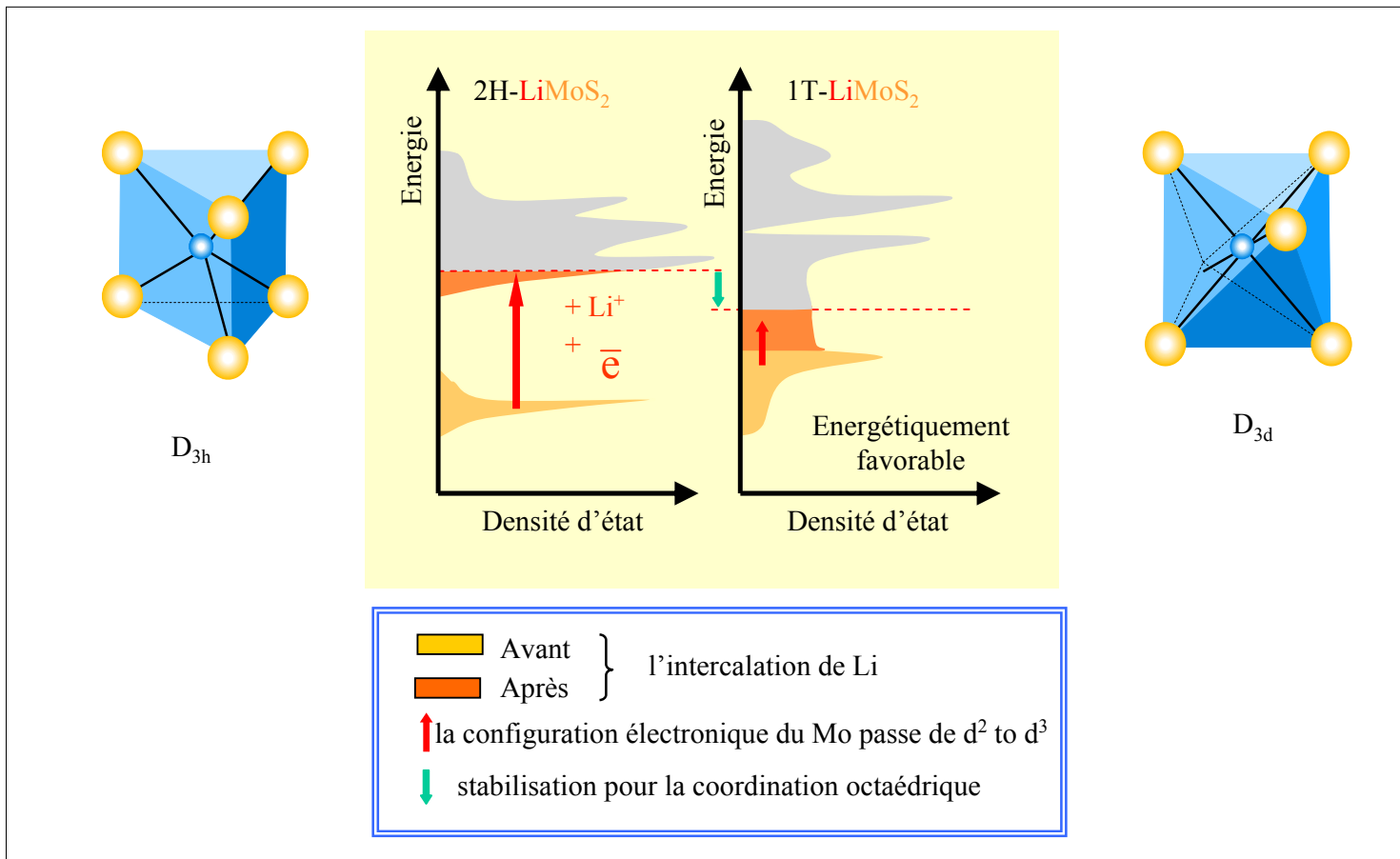


Figure 3. Modèle des bandes rigides proposé par Py et Haering.

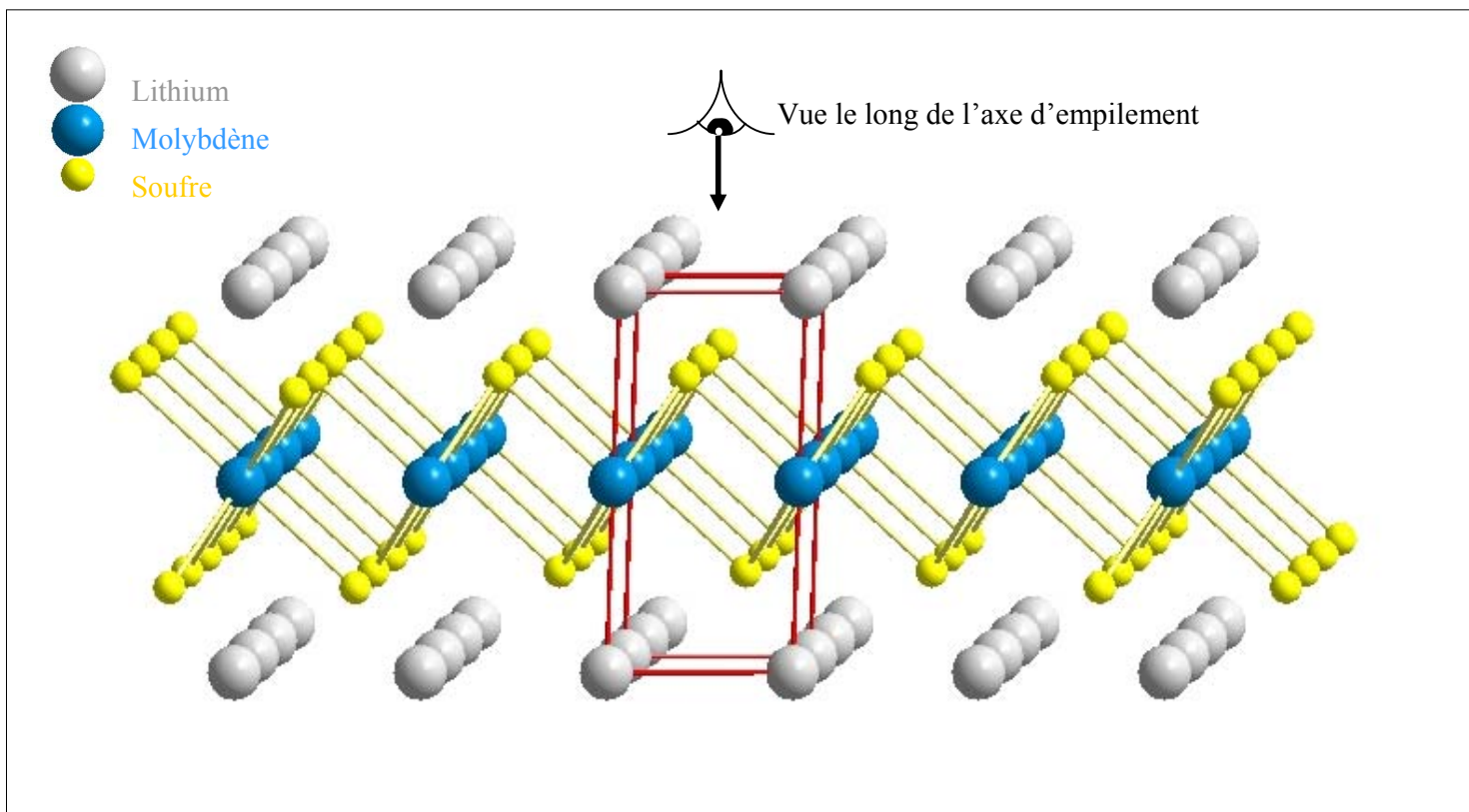


Figure 4. Vue en perspective de LiMoS_2 non-distordu hypothétique.

D3d par maille). Ces deux effets imposent un réarrangement structural nécessitant plus que de simples glissements de feuillets, ce qui entraîne une perte de cristallinité. Ce changement d'environnement peut s'expliquer par une modification de la configuration électronique des atomes de molybdène, qui passent du degré d'oxydation IV (d^2) dans MoS₂, au degré d'oxydation III (d^3) dans LiMoS₂. Py et Haering, à travers une approche de bandes rigides ont proposé une explication de cette transition. La transition serait dirigée par un abaissement de l'énergie électronique lorsque LiMoS₂ passe de la forme 2H à 1T. La **figure 3** illustre ce propos. Les densités d'états schématisées de 2H-Li_xMoS₂ et 1T-Li_xMoS₂ sont représentées respectivement à gauche et à droite. Si nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation des bandes rigides, nous pouvons constater que pour $x = 0$ la structure donnant l'énergie électronique la plus basse (structure la plus stable) est associée à la forme 2H, tandis que pour $x = 1$, elle est associée à la forme 1T. A ce stade, la structure de LiMoS₂ est de type 1T, c'est-à-dire de symétrie hexagonale et les paramètres de mailles déduits des travaux de Py et Haering sont tels que $a = b = 3,36 \text{ \AA}$ et $c = 6,29 \text{ \AA}$.

2.3. Preuves expérimentales de la présence d'une surstructure

Par la suite, d'autres études ont été réalisées, afin de préciser l'arrangement atomique au sein des feuillets MoS₂ dans le composé LiMoS₂. Deux études en particulier ont mis en évidence l'apparition d'une surstructure ($2a \times 2a$) lorsque un Li est inséré dans MoS₂. La première, basée sur de la diffraction électronique, a amené Chrissafis et al. à proposer une mise en ordre du Li dans l'espace interfeuillelet comme origine de la surstructure [**Chri-89**]. La seconde, de Mulhern et al., indique une voie de synthèse offrant la possibilité d'obtenir Li_xMoS₂ ($x < 1$) hautement cristallisé. Néanmoins la structure précise de LiMoS₂ n'a pu être affinée, la phase LiMoS₂ étant obtenue par voie électrochimique [**Mul-89**]. Cette étude basée sur la diffraction RX leur a toutefois permis d'observer la même surstructure ($2a \times 2a$) que Chrissafis et al. Par contre, l'origine suspectée de la surstructure n'est pas attribuée à une mise en ordre du lithium dans l'espace interfeuillelet, mais à une déformation du plan des atomes de molybdène. Ceci se traduit par une faible distorsion triclinique ou monoclinique par rapport au système hexagonal parfait proposé par Py et Haering.

Plus récemment, une étude EXAFS au seuil K du Mo réalisée par Dungey et al. a mis en évidence la présence de distances courtes Mo-Mo dans LiMoS₂ [**Dung-98**]. Ils ont émis l'hypothèse de la formation d'amas triangulaires de Mo lorsqu'un Li est inséré dans MoS₂.

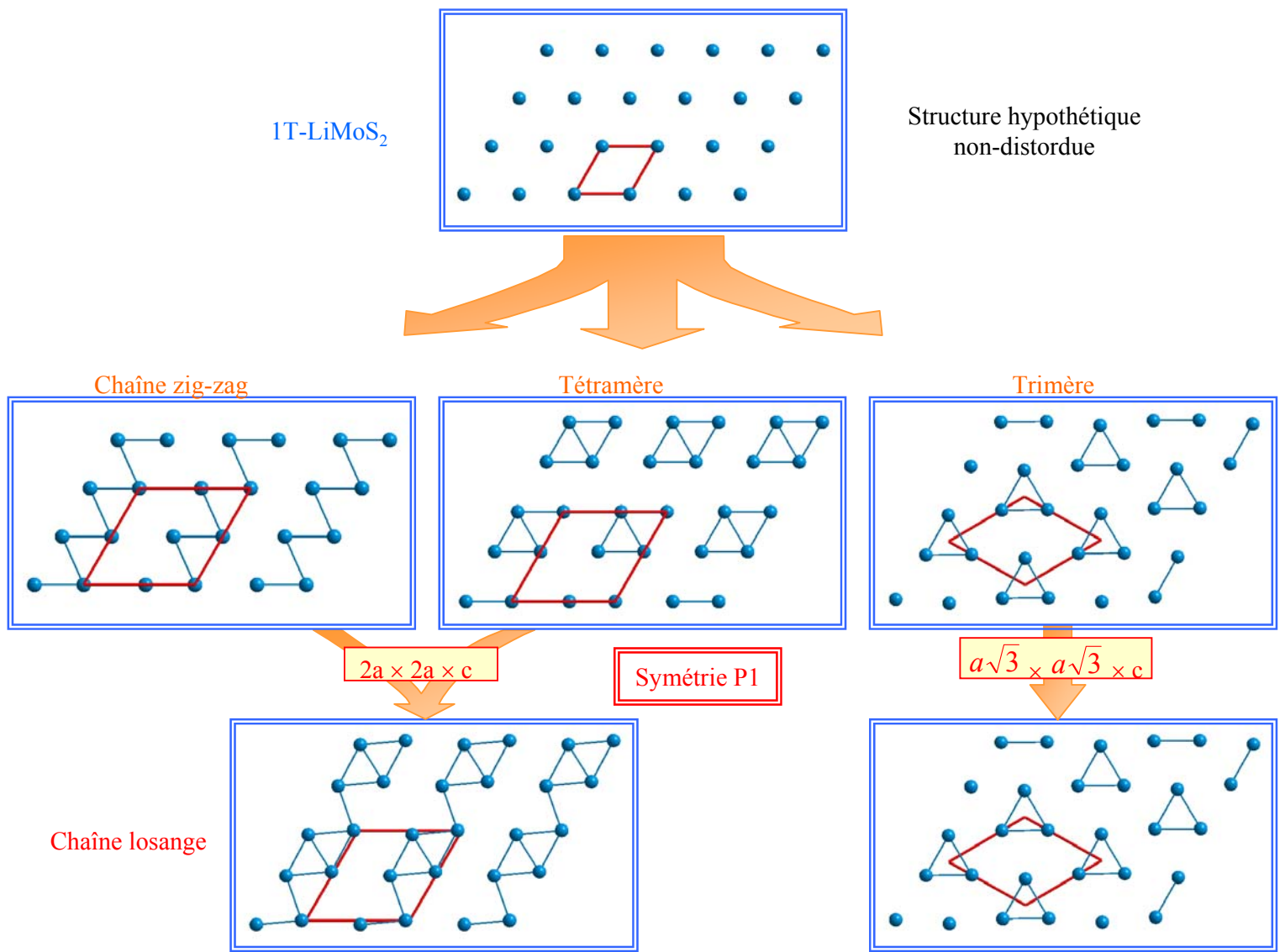


Figure 5. Démarche - Optimisation des positions atomiques des hypothèses structurales.

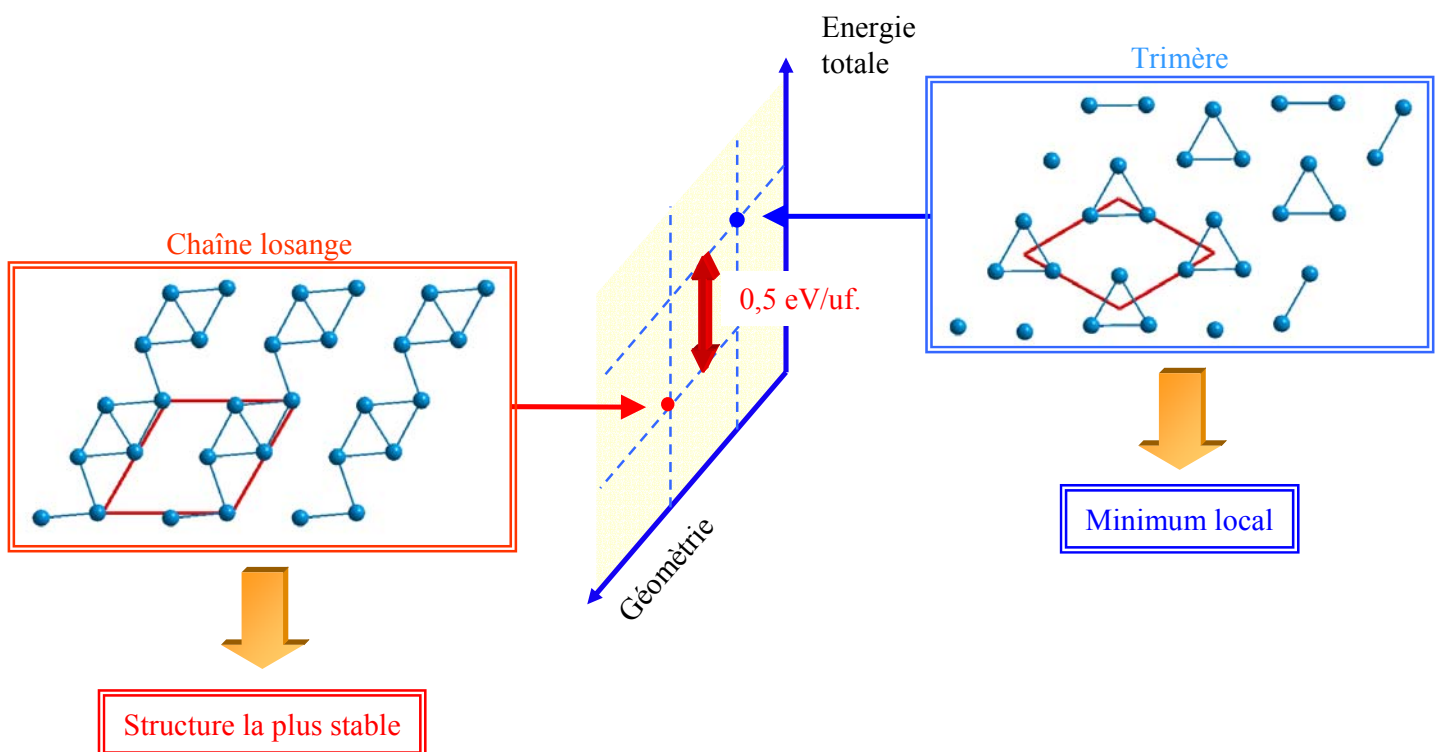


Figure 6. Démarche - Détermination de la structure la plus stable.

2.4. Bilan des données expérimentales – démarche

L'ensemble de ces données expérimentales semble indiquer que la structure de LiMoS₂ est issue d'une symétrie hexagonale, avec cependant l'existence d'une surstructure ($2a \times 2a$) entraînant une faible distorsion due à la présence d'amas de Mo. Afin d'examiner cette proposition, uniquement basée sur des faits expérimentaux, et dans le but de préciser la structure de LiMoS₂, nous avons entrepris des calculs de structures électroniques basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

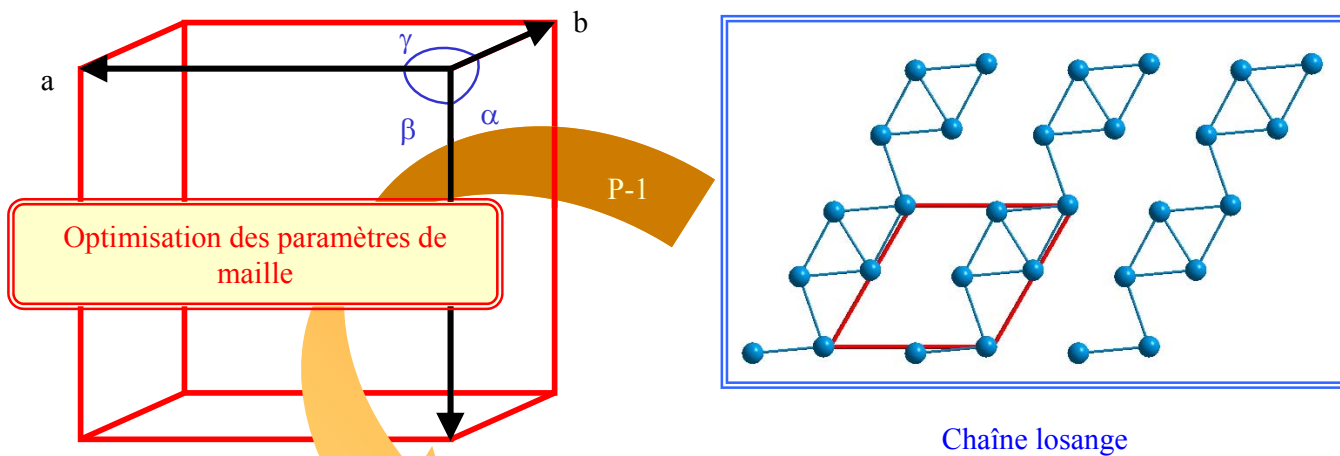
3. Arrangement atomique du feuillet S-Mo-S

3.1. Description de la structure de départ (non-distordue)

Afin de décrire la démarche que nous avons suivie au cours de cette étude, nous visualiserons l'ensemble des structures LiMoS₂ en représentant uniquement les atomes de Mo contenus dans un feuillet MoS₂, vu selon l'axe d'empilement. Le point de départ de cette étude est une structure hypothétique non-distordue 1T-LiMoS₂. Une vue tridimensionnelle est donnée **figure 4** avec l'indication de l'axe de projection. Les paramètres de maille ont été choisis en accord avec la littérature et le lithium a été placé dans le site octaédrique de l'espace interfeuillet. Il est en effet fréquent que le lithium occupe un tel site dans le cas de sulfures lamellaires [Murp-91]. De plus, il semble que l'insertion de plus d'un lithium dans la structure soit difficile. Ces arguments vont tous deux dans le sens de l'occupation totale du site octaédrique par le lithium, plutôt qu'une occupation partielle des deux sites tétraédriques également disponibles dans l'espace interfeuillet. Dans le cas d'une occupation des sites tétraédriques par le lithium, nous pourrions en effet nous attendre à obtenir la stœchiométrie Li₂MoS₂.

3.2. Génération des hypothèses structurales

Partant de cette structure non-distordue, nous avons généré 3 hypothèses structurales différant par la distorsion présente dans le plan des atomes de molybdène (cf. **Figure 5**). Parmi ces trois modèles, le premier présente un arrangement d'atomes de molybdène en motif chaîne zig-zag, la deuxième un motif en tétramère et la dernière un motif triangulaire. Ces différents modèles avaient été préalablement décrits par Heising et Kanatzidis pour des MoS₂ et WS₂ recondensés [Hei-99]. Afin de minimiser les temps de calcul, nous avons choisi de décrire les deux premières structures dans la maille ($2a \times 2a \times c$) et la dernière dans une autre



Paramètres	optimisés	expérimentaux ⁽¹⁾	expérimentaux ⁽²⁾
a et b (Å)	6,70	6,720	6,798-6,754
c (Å)	6,39	6,294	6,262
α et β (°)	≈ 90	90	90
γ (°)	≈ 120	120	121,2

Figure 7. Démarche - Optimisation des paramètres de maille.

Distances (Å)	Calculées	Tabulées ⁽¹⁾	Données EXAFS ⁽²⁾	MMo ₂ S ₄ ⁽³⁾	
				M = Fe	M = Co
Li-S	2,56 [2,46 ; 2,67]	2,600	–	–	–
Mo-S	2,46 [2,37 ; 2,58]	2,460	2,44	2,46 [2,34 ; 2,61]	2,46 [2,31 ; 2,62]
Mo-Mo	2,91 [2,78 ; 3,03]	–	2,94	2,89 [2,75 ; 3,03]	2,90 [2,76 ; 2,99]

Tableau 1. Distances interatomiques dans LiMoS₂.

maille ($a\sqrt{3} \times a\sqrt{3} \times c$). En effet, la plus petite maille ($6a \times 6a \times c$) commune à ces trois modèles est trop volumineuse pour être envisagée dans de tels calculs. Les paramètres de maille de référence sont ceux proposés par Py et Haering [Py-83].

3.3. Optimisation des positions atomiques

Le premier temps de notre étude a donc été de réaliser une optimisation des positions atomiques de ces trois structures. Afin d'autoriser un maximum de degrés de liberté pour les déplacements atomiques lors de l'optimisation, nous avons choisi de décrire l'ensemble de ces structures dans le groupe d'espace P1. Les deux premières structures, décrites dans la maille ($2a \times 2a \times c$), ne sont pas stables et les deux optimisations conduisent à une seule et même structure qui présente des atomes de molybdène ségrévés en motif chaîne losange. La troisième structure, quant à elle, conserve le motif triangulaire Mo₃ après relaxation des positions atomiques.

3.4. Modèle le plus stable

A ce stade, il nous reste à faire un choix entre les deux modèles restants. Or, si nous comparons les deux structures résultantes en terme d'énergie totale, nous remarquons que la structure chaîne losange est plus stable que la structure triangulaire de 0,5 électron-volt par unité formulaire (eV/u.f.) (cf. **Figure 6**). Cette dernière structure correspond en réalité à un minimum local imposé par notre choix de maille ($a\sqrt{3} \times a\sqrt{3} \times c$). Autrement dit, ce motif semble être le plus stable pour la maille ($a\sqrt{3} \times a\sqrt{3} \times c$). A ce stade, nous avons relaxé uniquement les coordonnées fractionnaires de tous les atomes (Mo, Li et S) et cela nous a conduit à conserver une seule structure (la plus stable), qui offre un arrangement d'atomes de molybdène en motif chaîne losange. Il est à noter que la structure retenue est de type ReS₂ et de symétrie triclinique (groupe d'espace P-1).

3.5. Optimisation des paramètres de maille du modèle le plus stable

L'étape suivante a consisté en l'optimisation des paramètres de maille pour cette structure. Cela a été réalisé de manière itérative, en imposant la symétrie P-1 à la structure choisie. La **figure 7** illustre la démarche que nous avons appliquée. L'optimisation a consisté en le calcul de l'énergie en fonction de l'un des paramètres ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), en gardant constants les autres. Pour chaque jeu de paramètres, une optimisation des positions atomiques est également réalisée. Une telle procédure nécessite d'être réalisée en boucle, de manière à

s'assurer que nous avons obtenu un jeu de paramètres optimal. Dans le cas d'un système triclinique, une telle démarche peut être très délicate, mais dans notre cas le couplage entre les paramètres du plan (a , b , β) et les paramètres hors du plan (c , α , γ) est faible, ce qui simplifie significativement le problème.

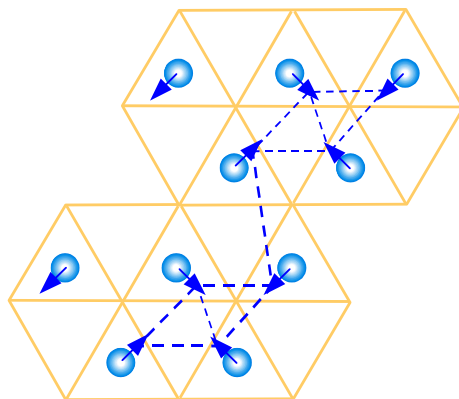


Figure 8. Distorsion dans le plan des atomes de Mo. Les flèches indiquent le changement de position par rapport à la symétrie hexagonale.

3.6. Comparaison avec l'expérience (paramètres de maille et distances interatomiques)

Les paramètres de maille obtenus à partir de cette procédure offrent un accord très satisfaisant avec les paramètres expérimentaux (cf. **Figure 7**) [Py-83, Mul-89]. Une différence de moins de 0,5 % est trouvée pour les paramètres a et b , tandis que le paramètre c est seulement 1,5 % plus grand que le paramètre expérimental. Aucune déviation importante n'est observée concernant les angles α , β et γ , comparés à qui est attendu pour le système hexagonal (90, 90, 120). Ces résultats sont tout à fait acceptables pour des calculs utilisant un potentiel d'échange et corrélation de gradient généralisé (GGA : generalized gradient approximation). Qu'en est-il à présent des distances interatomiques obtenues pour ce jeu de paramètres de maille (**Tableau 1**) ? La longueur de la liaison Mo-S (2,46 Å en moyenne) est en bon accord avec la valeur déduite des études EXAFS [Dung-98] (2,44 Å) ainsi que la valeur tabulée [Shan-81] (2,46 Å). En ce qui concerne la longueur de la liaison Li-S, nous ne disposons pas de données expérimentales auxquelles nous pourrions confronter les valeurs que nous avons obtenues. Par contre, si nous comparons la longueur moyenne Li-S (2,56 Å) issue du calcul, avec les valeurs tabulées (2,60 Å) et les valeurs provenant d'un autre composé d'intercalation LiTiS₂ (2,57 Å), alors nous pouvons conclure que nos valeurs sont comparables. De notre point de vue, la distance Mo-Mo est la plus importante (**Tableau 1** +

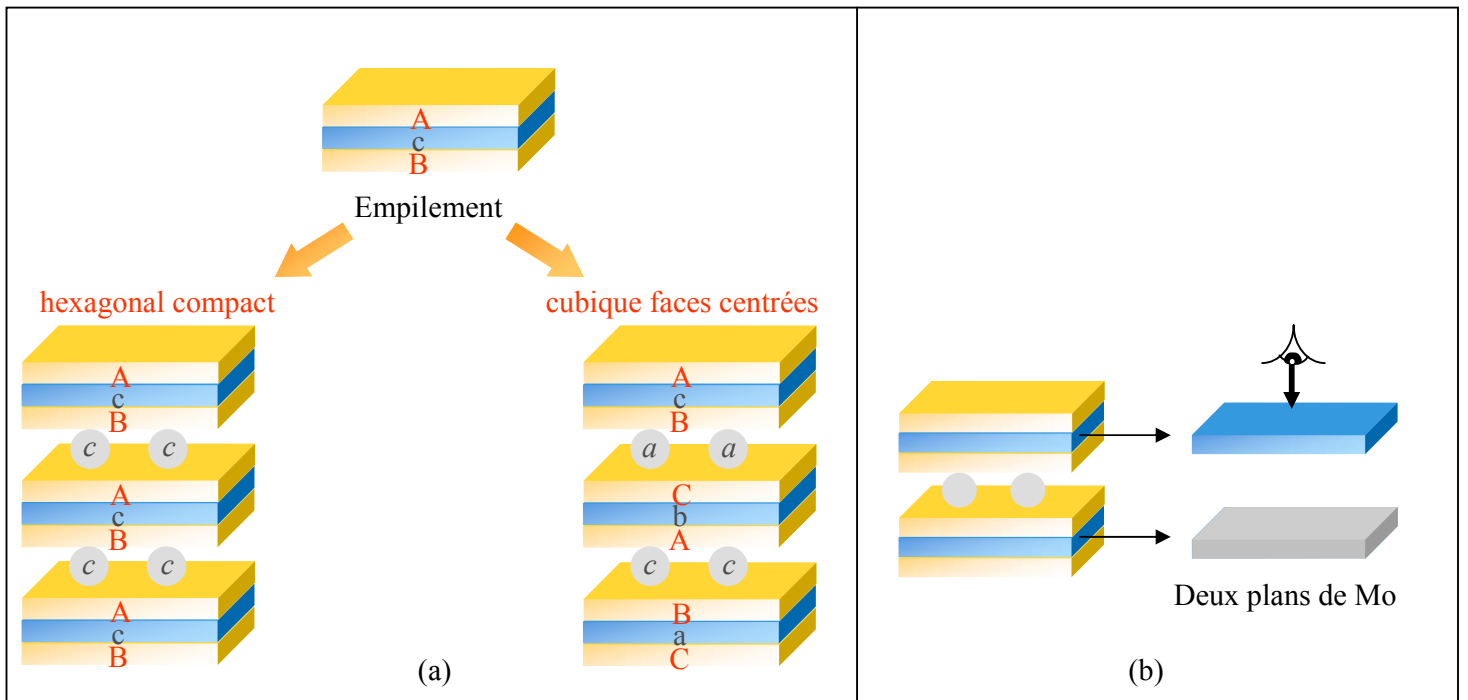


Figure 9. Empilement anionique compact avec le métal en site octaédrique (a) et manière de se représenter les différents empilements (b).

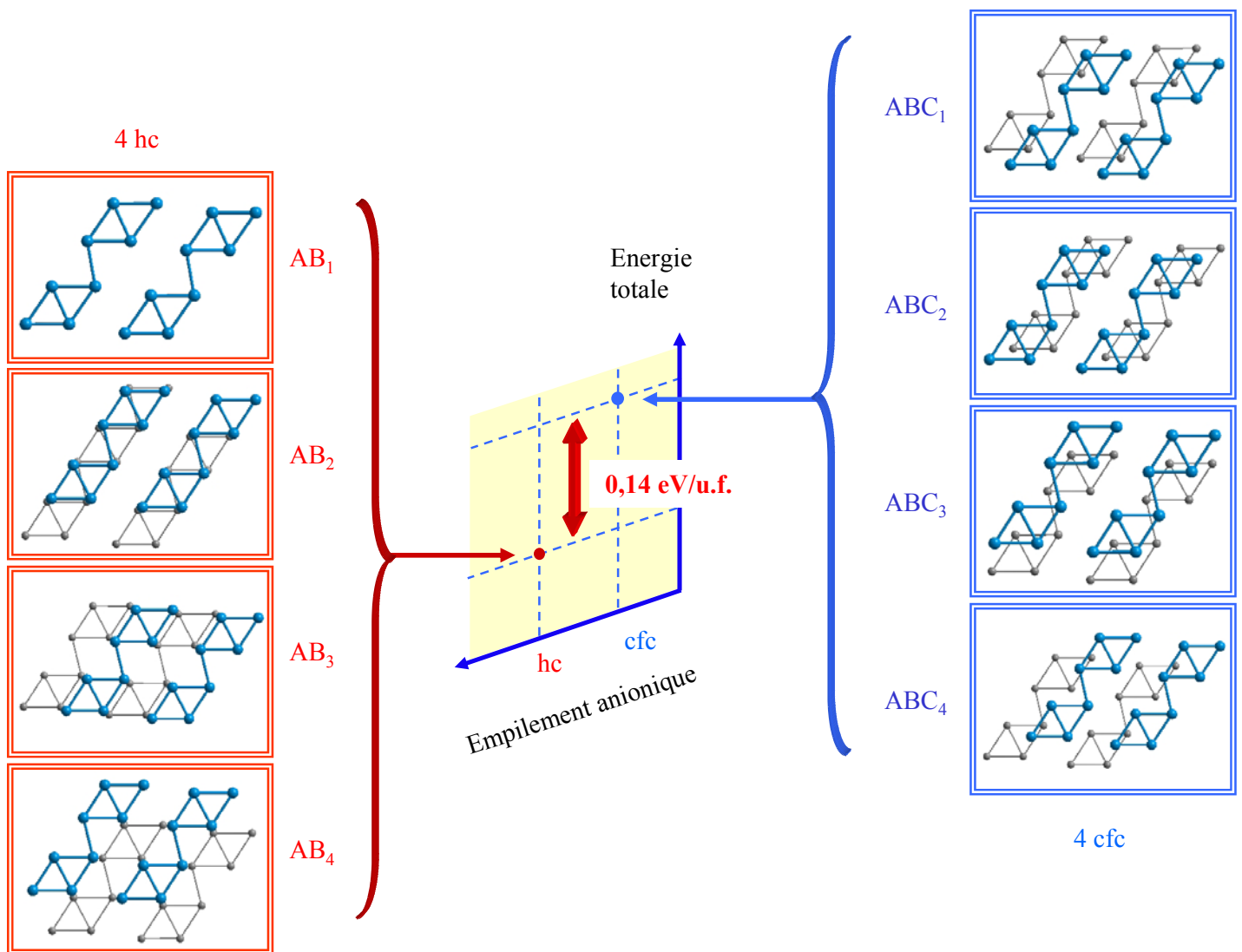


Figure 10. Démarche - Optimisation des positions atomiques des 8 empilements et comparaison en terme d'énergie totale.

Figure 8), car elle est le siège de la distorsion et, de ce fait, à l'origine de la surstructure ($2a \times 2a$). En effet, sans distorsion la distance entre deux atomes de molybdène serait de 3,16 Å. Or la distance moyenne déduite des études EXAFS est de 2,94 Å, ce que notre calcul reproduit avec une grande précision (2,91 Å). De plus, nous pouvons noter que la dispersion des distances Mo-Mo dans notre calcul (de 2,78 Å à 3,03 Å) est similaire à ce qui est trouvé dans des composés de formulation MMo_2S_4 ($M = Co, Fe$) [Guil-74], où le molybdène a également une configuration électronique d^3 . Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que la structure du feuillet de $LiMoS_2$ optimisé est en bon accord avec l'ensemble des données expérimentales et des valeurs tabulées. Nous prédisons donc un arrangement des atomes de molybdène en motif chaîne losange, avec des paramètres de maille optimisés qui confirment l'idée d'une faible distorsion du réseau par rapport à un système hexagonal parfait.

4. Etude de l'empilement anionique

4.1. Description des différentes structures selon le mode d'empilement anionique

A présent que nous connaissons l'arrangement intra-feuillet, nous pouvons nous poser la question de l'empilement anionique dans $LiMoS_2$. Jusqu'à présent, nous avons considéré uniquement un type d'empilement anionique donné. Or il est bien connu que dans la famille des dichalcogénures lamellaires plusieurs phases polytypiques peuvent exister pour une même composition. A titre d'exemple, MoS_2 existe sous deux formes polytypiques, $2H_b$ (AABB) et $3R$ (AABBCC) [Tak-64]. Il est donc intéressant d'envisager toutes les possibilités d'empilement anionique compact compatibles avec l'arrangement intra-feuillet précédemment obtenu. Il nous faut considérer huit structures différant par l'empilement anionique : quatre de type hexagonal compact (ABAB) et quatre de type cubique à faces centrées (ABCABC). Ces huit structures ont été générées en déplaçant un feuillet par rapport à l'autre tout en prenant soin de maintenir constante la distance inter-feuillet. Nous pouvons remarquer que dans le cas de l'empilement anionique hexagonal compact (ABAB), tous les cations (Li et Mo) sont les uns en-dessous des autres, alors que dans le cas de l'empilement cubique à faces centrées ce n'est pas le cas (cf. **Figure 9**). Une manière de décrire chacune de ces structures est de représenter uniquement 2 plans successifs de molybdène en projection selon l'axe c .

4.2. Mode d'empilement le plus stable

Pour chacune de ces structures, nous avons optimisé uniquement les positions atomiques.

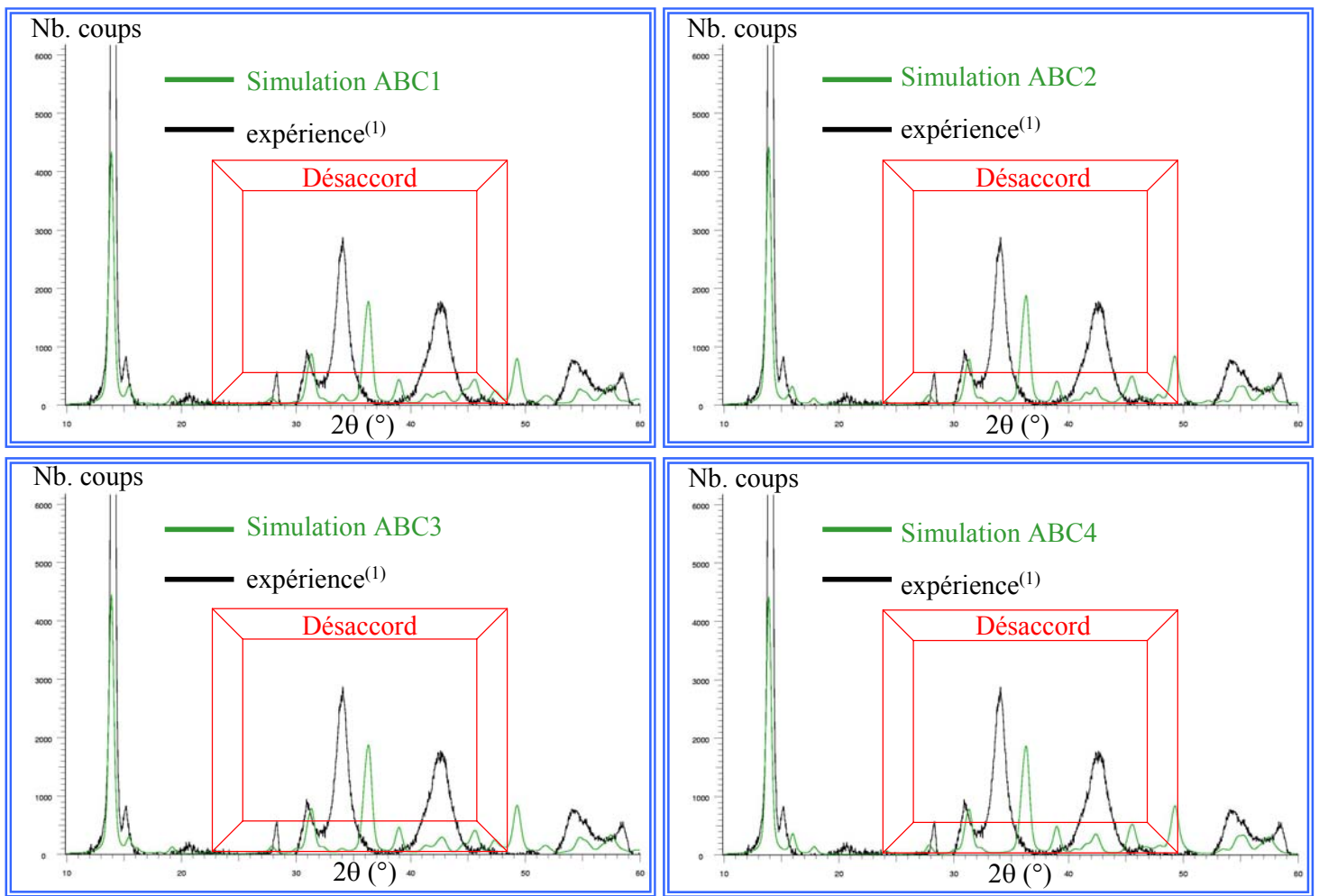


Figure 11. Démarche - Simulation de diagrammes de diffraction X sur poudre - cfc.

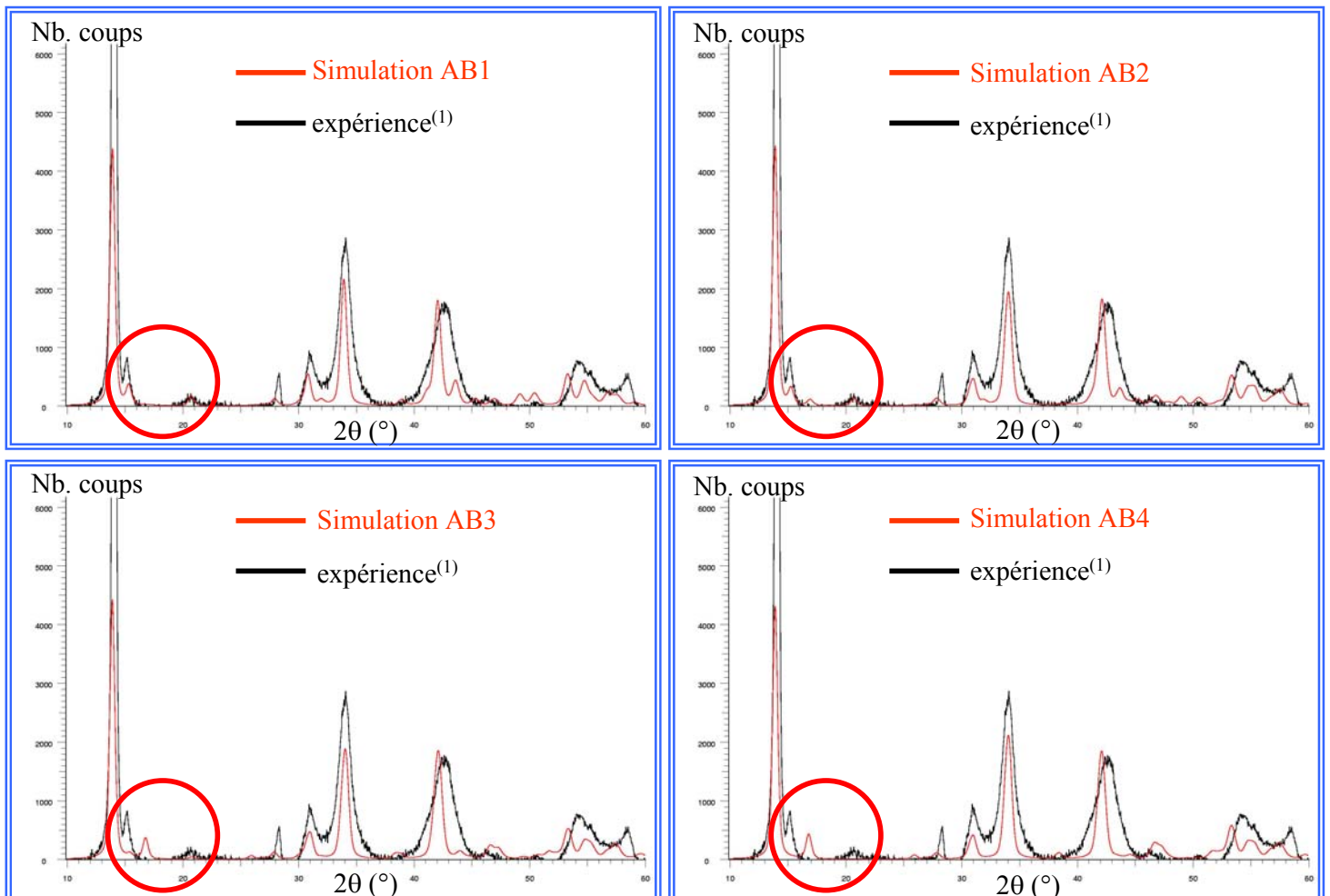


Figure 12. Démarche - Simulation de diagrammes de diffraction X sur poudre - hc.

Les énergies totales obtenues ont été comparées afin de déterminer quelle était la structure la plus stable. Ces calculs (cf. **Figure 10**) montrent qu'en moyenne, les structures présentant un mode d'empilement anionique hexagonal compact (ABAB) sont plus stables de 0,15 eV/u.f. que les structures cubiques faces centrées (ABCABC). Nous prédisons donc un empilement anionique hexagonal compact, ce qui est en accord avec les observations de Py et Haering et de Mulhern et al. Une interprétation chimique de ce phénomène peut être trouvée dans l'interaction entre les orbitales atomiques des atomes de soufre et des cations dans la direction de l'empilement. Il est à noter que les calculs présentés dans cette étude ne permettent pas de différencier les structures présentant le même type d'empilement ($\Delta E \leq 0.03$ eV/u.f).

4.3. Comparaison des simulations de diagrammes de diffraction des rayons X avec l'expérience

A ce stade, il est important de confronter nos résultats à l'expérience, en se basant sur la simulation de diagramme de diffraction X sur poudre. Si nous considérons dans un premier temps les simulations correspondant aux 4 structures cubiques faces centrées (les moins stables), il apparaît très clairement une zone de désaccord important avec l'expérience entre 20 et 60° en 2 θ (cf. **figure 11**). Par contre, les quatre simulations de diagrammes correspondant aux structures hexagonales compactes (les plus stables), donnent un accord tout à fait satisfaisant avec l'expérience et tout particulièrement la structure AB1 aux bas angles de diffraction (cf. **figure 12**). Ces deux critères de sélection : énergie totale et simulation de diagramme X sur poudre convergent vers une même solution : la structure présente un empilement de type hexagonal compact. De plus, il apparaît que, bien que nous ne puissions faire de différence entre les 4 structures hexagonales compactes en terme d'énergie totale, il n'en est pas de même du point de vue des simulations de diagramme X, qui semblent en faveur d'une structure en particulier (AB1).

Partant d'un diagramme de diffraction X sur poudre ne permettant pas de résoudre la structure de LiMoS₂, nous avons choisi la voie de l'optimisation de géométrie d'hypothèses structurales afin d'accéder à la structure de LiMoS₂ (cf. **Figure 13**). Une autre voie peut être envisagée, qui consiste à optimiser la voie de synthèse de LiMoS₂, afin d'obtenir une meilleure cristallinité et être apte à résoudre la structure de LiMoS₂. Cette seconde approche a été réalisée avec succès récemment par I. Bouessay au sein de notre groupe dans le cadre de son stage de DEA. Le diagramme obtenu est "étonnamment" proche de celui issu de notre

simulation et de la même façon la structure affinée est très proche de notre optimisation [Boue-00].

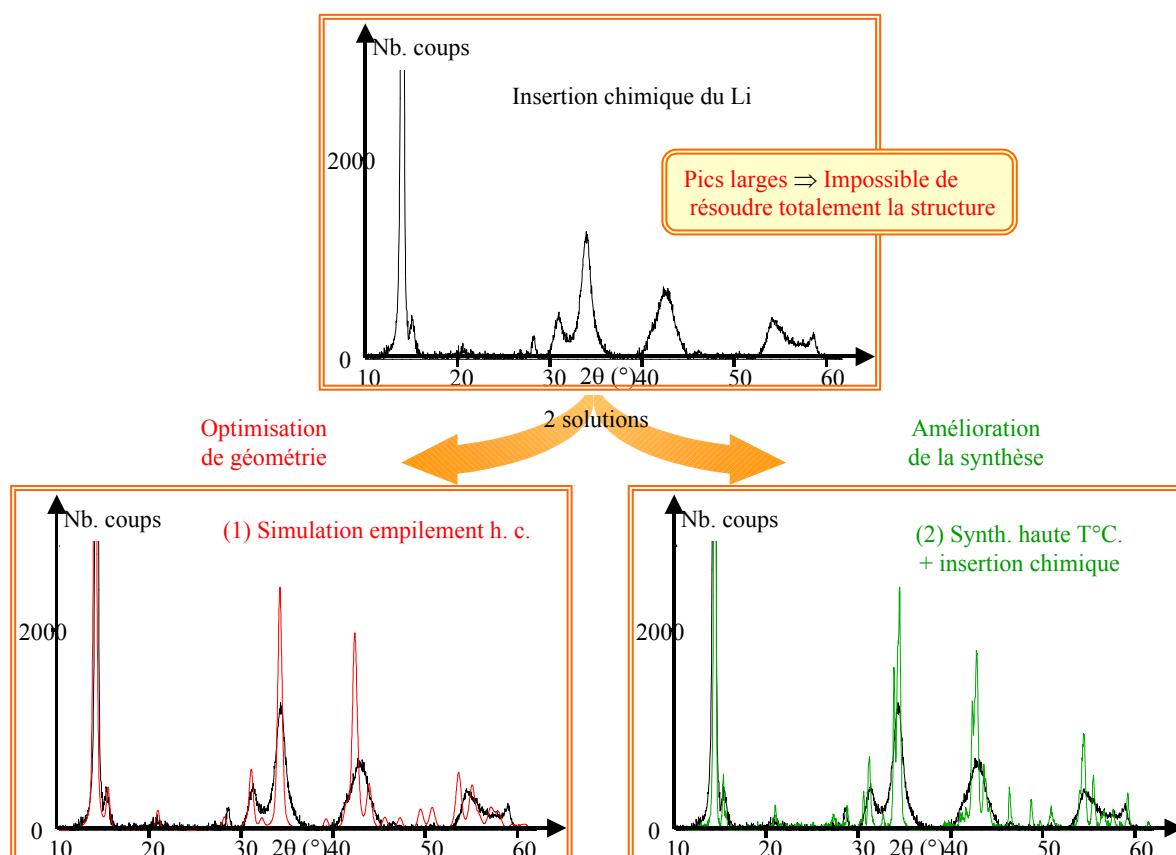


Figure 13. Bilan - Simulation diagrammes de diffraction X sur poudre.

5. Origine de la stabilité de la structure distordue de LiMoS₂

5.1. Explication de la distorsion dans des MX₂

A présent, la question de la stabilité de la structure distordue de LiMoS₂ peut être posée. Afin de répondre à cette question, nous pouvons remarquer tout d'abord que ReS₂ [Mur-94], comme MMo₂S₄ (M = Co, Fe) [Gui-74], possède un métal de transition (Mo ou Re) en configuration électronique d³. Dans chacun de ces composés, les atomes de molybdène ou de rhénium s'arrangent en motif chaîne losange, comme nous l'avons prédit pour LiMoS₂. Cet aspect a été étudié d'un point de vue théorique plusieurs années auparavant par M. Kertesz et R. Hoffmann [Ker-84], ainsi que M-H Whangbo et E. Canadell. [Whan-92] Dans la première étude, une explication basée sur le concept de distorsion Jahn-Teller est donnée dans le cas de ReSe₂. Dans la seconde étude, sur des composés de formulation MX₂ (M : métal de transition, X : chalcogène) contenant des métaux de configuration électronique d³, M-H. Whangbo et E.

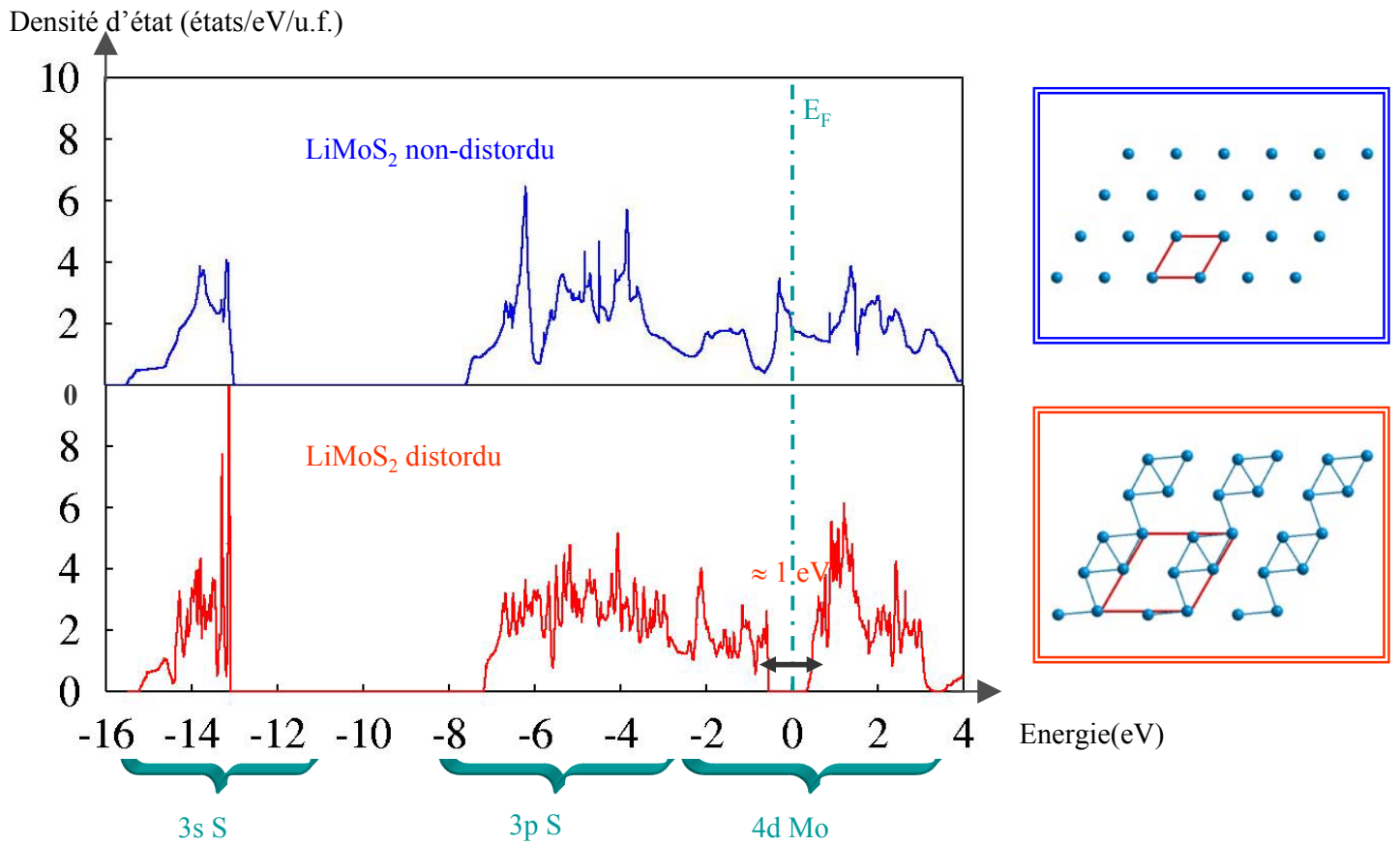


Figure 14. Densités d'états totales de LiMoS₂ non-distordu et distordu.

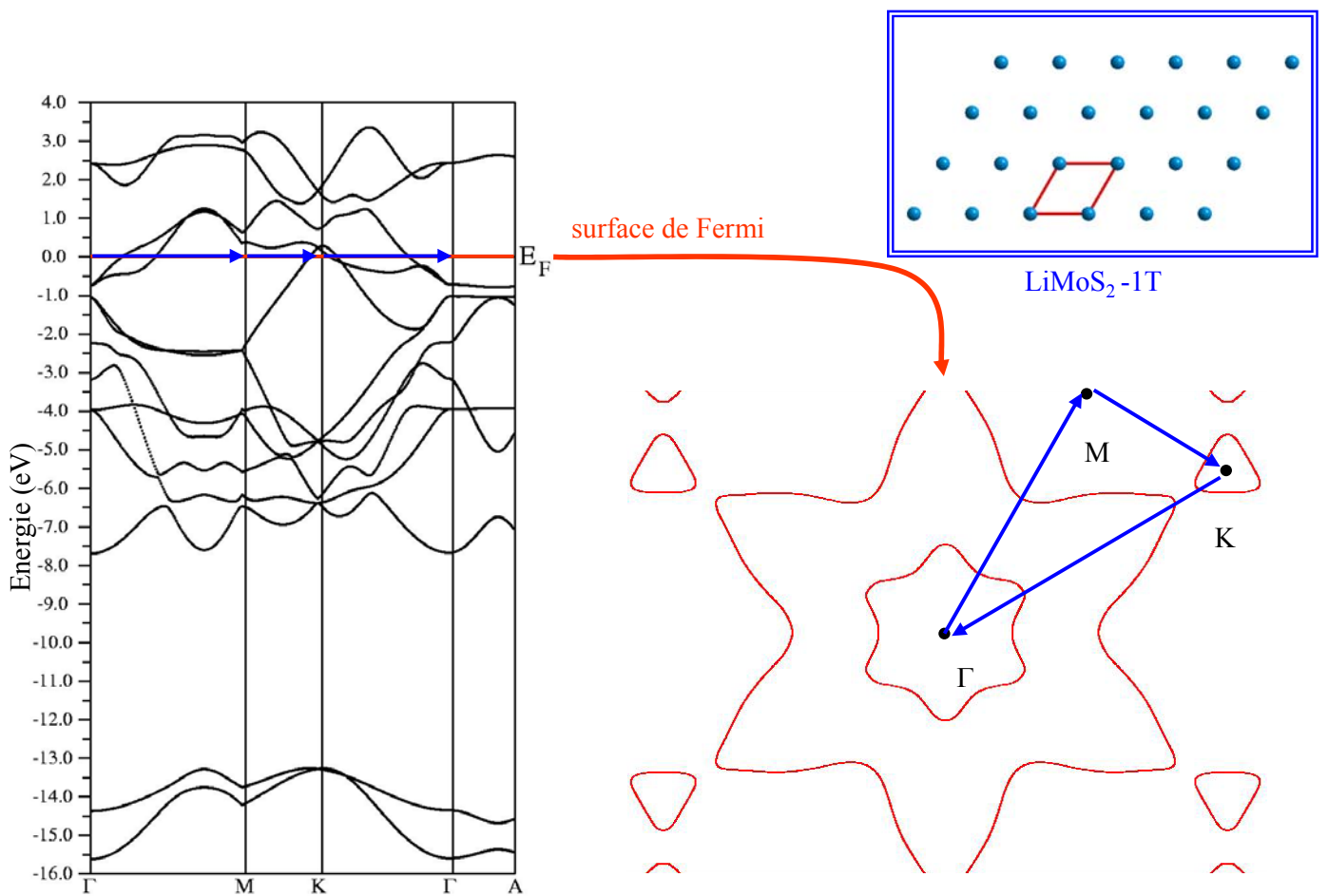


Figure 15. Structure de bande et surface de Fermi de LiMoS₂ non-distordu.

Canadell suggèrent la possibilité de trois ondes de densité de charge (ODC) comme force motrice de la distorsion [Whan-92]. Dans cet article, les auteurs expliquent également l'équivalence entre les modulations structurales prédites à partir de surfaces de Fermi emboîtées dans le cas de métaux de basse dimension, avec les distorsions de Jahn-Teller de premier ordre dans le cas de molécules. Ceci justifie pourquoi, partant d'une approche moléculaire, M. Kertesz et R. Hoffmann étaient capables d'expliquer l'origine de la distorsion dans le matériau ReSe₂.

Au cours de notre démarche, nous avons obtenu une structure pour LiMoS₂ présentant une telle distorsion. Pouvons-nous à présent confirmer l'hypothèse d'une origine de type onde de densité de charge (ODC) pour la modulation structurale prédite dans LiMoS₂ ? Pour répondre à cette question nous avons réalisé un calcul de structure électronique pour la phase hypothétique non-distordue (LiMoS₂ 1T).

5.2. Transition métal-isolant

Tout d'abord, la comparaison des densités d'états totales des structures non-distordue et distordue montre que la distorsion conduit à l'ouverture d'un gap d'environ 1 eV dans la structure électronique (cf. **Figure 14**). La distorsion entraîne donc une perte du caractère métallique. Ce point mérite d'être discuté de façon plus approfondie. Si nous reprenons l'explication de Py et Haering, la transition de phase de MoS₂ 2H vers LiMoS₂ 1T peut être expliquée par la forte déstabilisation due à l'ajout d'un électron fortement déstabilisé dans la structure de bande de Li_xMoS₂ 2H (présence d'un gap) comparée à celle de Li_xMoS₂ 1T (cf. **Figure 14**). Or, comme nous venons de le voir, LiMoS₂ 1T est en réalité distordu et, de ce fait, il y a ouverture d'un gap d'au moins 1 eV (valeur DFT). Ceci a pour conséquence d'augmenter la stabilité de LiMoS₂ sous la forme 1T comparée à la forme 2H.

5.3. Etude de la surface de Fermi

LiMoS₂-1T non-distordu étant métallique, il lui correspond donc en principe une surface de Fermi. Cette surface définit la séparation entre les états occupés et inoccupés au niveau de la structure électronique. Si nous la traçons, nous pouvons noter qu'elle est complexe et qu'il n'est pas aisé de définir des vecteurs d'emboîtement (cf. **Figure 15**). Néanmoins, il est possible de décomposer le problème en se basant sur le raisonnement développé par Whangbo et Canadell, qui consiste à envisager le feuillet MoS₂ comme constitué de trois chaînes

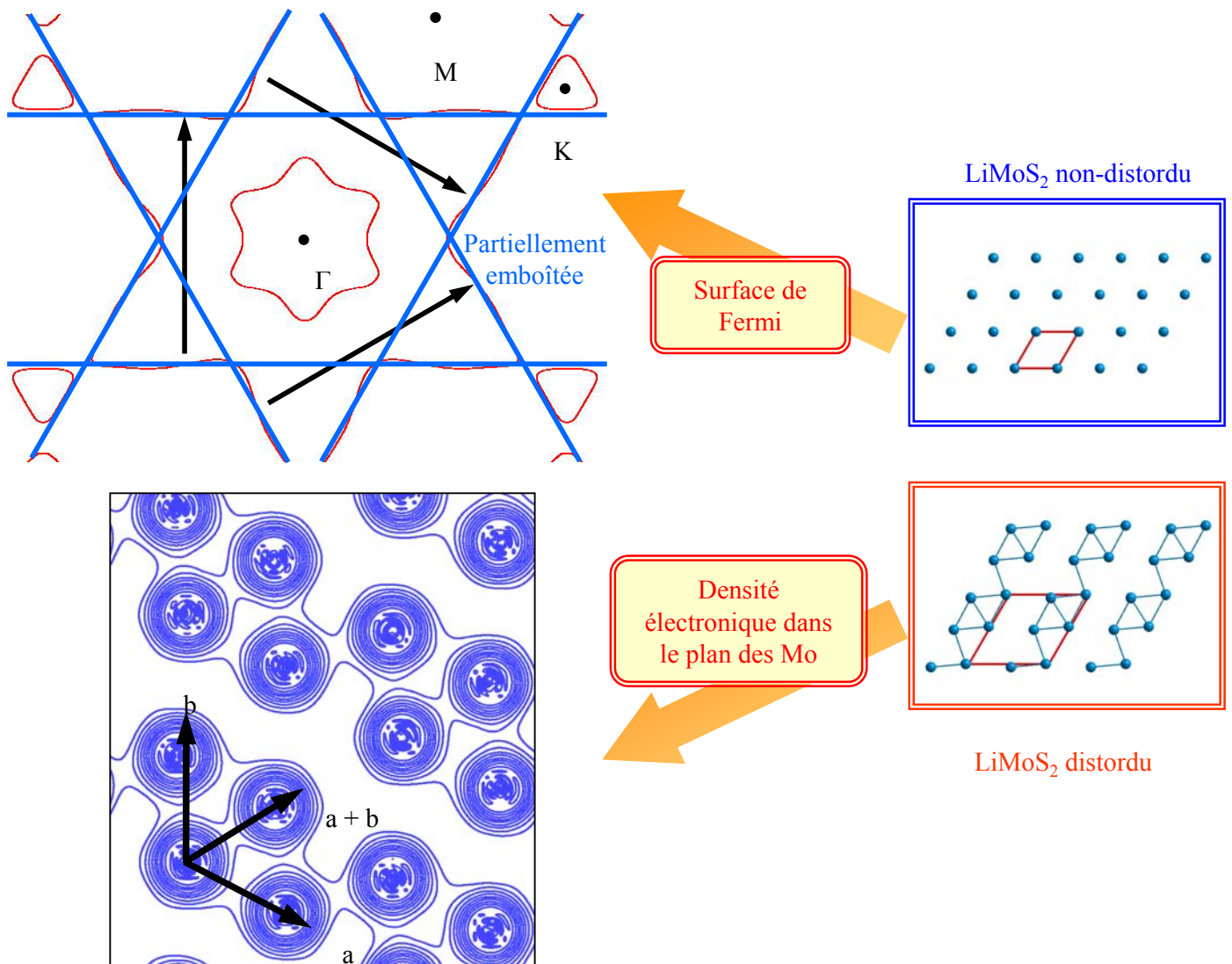


Figure 16. Surface de Fermi de LiMoS_2 non-distordu et densité électronique de LiMoS_2 distordu.

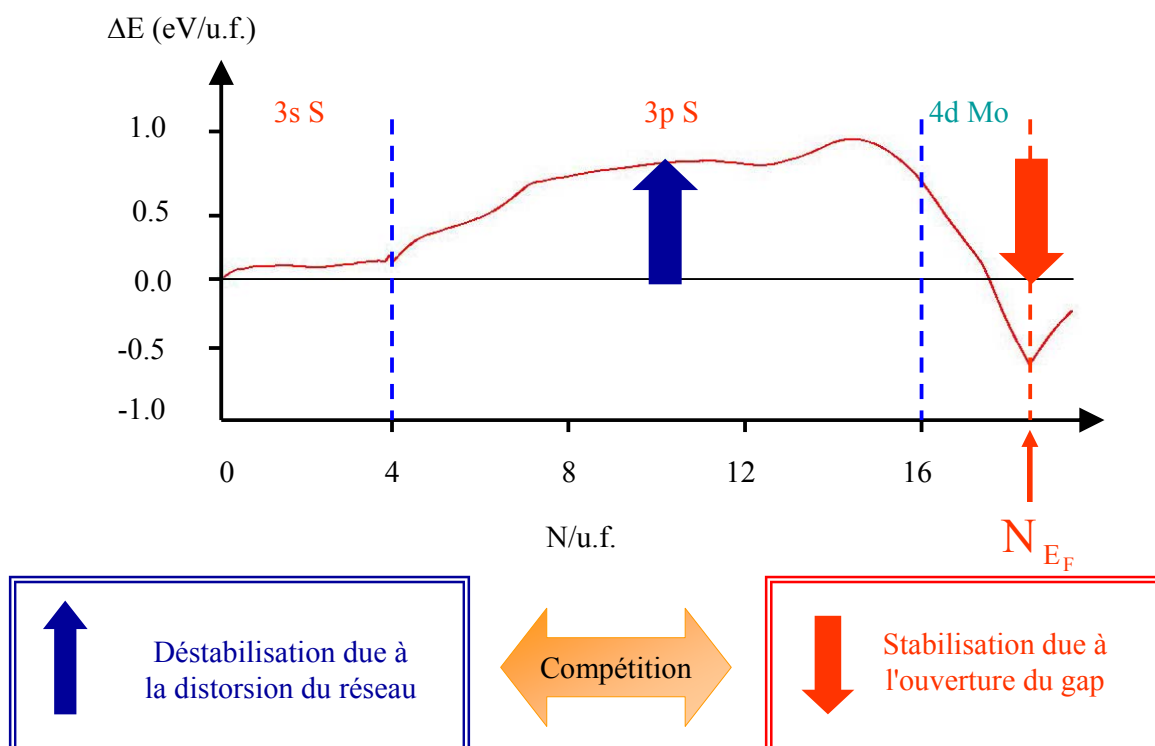


Figure 17. Différence d'énergie de valence entre LiMoS_2 non-distordu et LiMoS_2 distordu.

unidimensionnelles d'octaèdres MoS₆ liés par des arêtes. Ces chaînes correspondent en fait aux directions dans le plan selon lesquelles les orbitales t_{2g} du molybdène interagissent entre elles. Dans cette hypothèse, il est possible de décomposer cette surface de Fermi en 3 surfaces associées à ces trois chaînes (cf. **Figure 16**). Ce point de vue n'est valide que si les interactions entre les chaînes sont négligeables. Dans le cas de fortes interactions entre les chaînes, une déformation importante de la surface de Fermi par rapport à la forme idéale en étoile de David est attendue. La surface de Fermi issue de notre calcul DFT reproduit assez fidèlement cette forme en étoile de David (cf. **Figure 16**), avec de très faibles oscillations à proximité des bords de zone et la disparition de certains plans près du centre de zone. Cette surface est "partiellement emboîtée" et trois vecteurs probables d'emboîtement peuvent être définis. A ces trois vecteurs correspondent trois directions de dimérisation, selon a, b et a + b, qui sont les directions selon lesquelles les orbitales t_{2g} interagissent fortement entre elles. La norme de ces vecteurs correspondant à une demi période de l'espace réciproque, nous nous attendons à un doublement des périodicités dans ces trois directions de l'espace direct et donc à une dimérisation des atomes de molybdène dans ces directions. Notre prédiction est bien en accord avec ce raisonnement puisque les trois directions de dimérisation Mo-Mo peuvent être visualisées à partir du tracé de la densité électronique dans le plan du molybdène de LiMoS₂ distordu.

Au concept de surface de Fermi emboîtée est souvent relié le concept d'onde de densité de charge. En effet, la question qui se pose dès lors est : quelle est l'origine de la distorsion ?

5.4. Différence d'énergie de valence

Afin de trouver un autre argument à l'apparition d'une ODC dans LiMoS₂, nous avons calculé la différence d'énergie de valence entre les deux systèmes (distordu et non-distordu) en fonctions du nombre d'électrons par unité formulaire (cf. **Figure 17**). D'un point de vue décompte électronique, pour une unité formulaire (LiMoS₂) nous avons 2 atomes de soufre et donc 2 blocs 3s et 2 blocs 3p soit 4 électrons majoritairement à caractère "3s S" et 12 électrons majoritairement "3p S". Par contre nous avons uniquement un atome de molybdène de configuration électronique d^3 , soit 1 bloc majoritairement "4d Mo" dans lequel 3 électrons doivent être ajoutés. A travers cette figure, nous observons une différence d'énergie nulle au niveau des bandes à caractère majoritaire 3s S. Cela signifie qu'aucun effet stabilisant ou déstabilisant n'est ressenti dans cette zone. Par contre, lorsque nous ajoutons des électrons

dans les bandes à caractère majoritaire 3p S, nous avons une différence positive entre les deux énergies de valence issues de chacune des structures, ce qui est le signe d'une déstabilisation due à la distorsion du réseau anionique. Finalement, l'occupation électronique des bandes à caractère majoritaire 4d Mo se traduit par une diminution progressive de ΔE jusqu'à atteindre des valeurs négatives pour le dernier électron ajouté. Ceci correspond à une stabilisation due à l'ouverture du gap dans la structure de bande du composé distordu. Cette figure illustre clairement la compétition entre la déstabilisation due à la déformation du réseau, principalement dans partie 3p du soufre, et la stabilisation électronique, principalement dans les 3d du Mo. Il est important de noter que la structure distordue LiMoS₂ ne devient réellement stable que lorsque le dernier électron est ajouté, soit lorsque nous passons de la configuration électronique d^2 à la configuration d^3 pour le molybdène. Ce phénomène stabilisant se produit sur une zone d'énergie à proximité du niveau de Fermi. Tous les facteurs pertinents à l'apparition d'une ODC sont donc réunis dans LiMoS₂ : une surface de Fermi partiellement emboîtée, l'ouverture d'un gap électronique et une localisation de la stabilisation près du niveau de Fermi.

5.5. Discussion sur l'onde de densité de charge (ODC)

Peut-on réellement parler de phénomène d'onde de densité de charge dans le cas de LiMoS₂ ?

Cette question contient en réalité deux informations, l'origine de la distorsion (**ODC**) et le fait que nous parlons d'un **phénomène** qui par définition doit être expérimentalement observé pour être validé. Notre point de vue est le suivant. L'origine de la distorsion est d'un point de vue théorique en relation avec une onde de densité de charge (ou transition de Peierls). Du point de vue expérimental, le phénomène d'onde de densité de charge n'a jamais été observé dans le cas de LiMoS₂. Observer ce phénomène revient à être capable de supprimer la distorsion en appliquant un champ électrique ou bien en chauffant le composé par exemple. Or la différence d'énergie (0,86 eV / u.f.) entre les structures distordue et non-distordue est telle que le composé sera dégradé avant de pouvoir supprimer l'effet de l'onde de densité de charge. La réversibilité du phénomène d'ODC ne peut donc être observé ici. Pour cette raison, nous faisons la distinction entre l'origine de la distorsion, qui est de type ODC, et le phénomène ODC qui doit être observé pour être discuté en tant que tel.

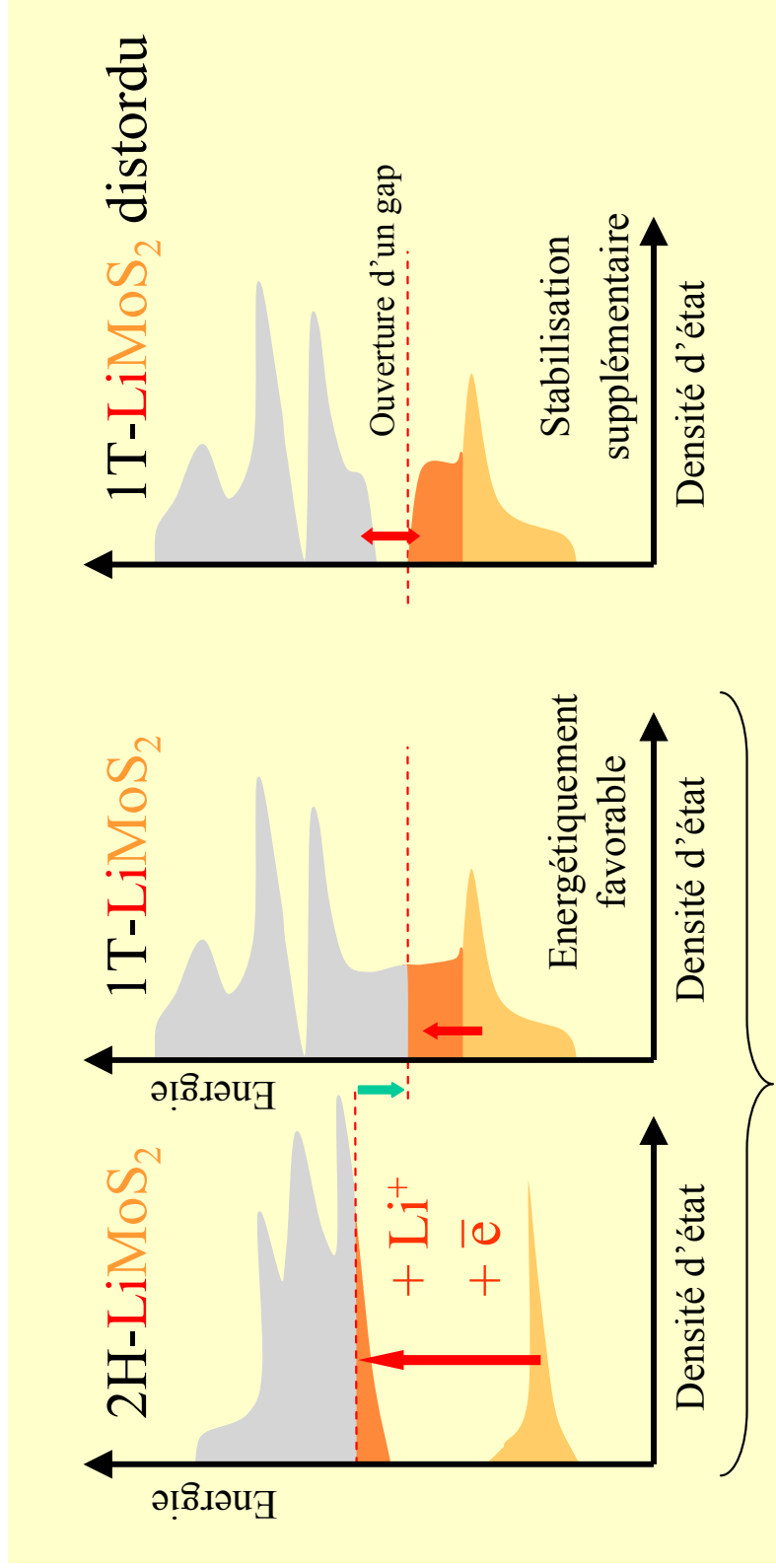


Figure 18. Bilan de cette étude par rapport au modèle bande rigide.

6. Au-delà du modèle des bandes rigides

L'ensemble de ce travail nous amène à proposer une étape supplémentaire dans l'explication de la stabilité de la forme 1T par rapport à la forme 2H, lorsque un atome de lithium est inséré dans MoS₂. Une partie de l'explication peut être donnée à travers le modèle des bandes rigides (cf. **Figure 18**). Le passage de LiMoS₂-2H à LiMoS₂-1T entraîne un abaissement du niveau de Fermi (passage d'un isolant à un métal). Cependant, cette explication est incomplète puisque, comme nous l'avons démontré à travers nos calculs, LiMoS₂ n'est pas un métal. La ségrégation des atomes de molybdène entre eux le rend semi-conducteur (gap calculé ≈ 1 eV). La stabilité de LiMoS₂ sous la forme 1T est donc indissociable de sa distorsion par rapport à la symétrie hexagonale parfaite (structure de type ReS₂).

7. Conclusion

A travers cette étude nous avons mis en place une démarche couplant données expérimentales et calculs de structures électroniques ab initio. L'intérêt d'une telle approche est clairement mis en relief à travers l'étude structurale de LiMoS₂ [**Roc-00**]. Partant d'hypothèses structurales basées sur des constatations expérimentales, nous avons obtenu des structures optimisées en très bon accord avec l'expérience. Deux critères de sélections nous ont été nécessaires afin d'accéder à une structure très proche de celle récemment obtenue par I. Bouessay et al. à travers une étude basée sur l'optimisation des conditions de synthèse de LiMoS₂. Ces deux critères sont l'énergie totale et la simulation de diagramme X sur poudre. Une fois la structure connue, nous avons étudié l'origine de la distorsion en nous basant sur l'analyse des densités d'états, de la surface de Fermi de LiMoS₂ non-distordu et en calculant la différence d'énergie de valence entre les structures distordue et non-distordue. Une telle démarche semble donc tout à fait adaptée à l'étude de composés mal cristallisés tels que les matériaux de batteries au lithium. L'étape qui a suivi cette validation de notre approche a donc été l'application à des composés d'intérêt industriel.

8. Bibliographie

[**Bock-96**] B. C. Bockrath, D. S. Parfitt, Exfoliated MoS₂ catalysts in coal liquefaction, Fuel and Energy Abstracts, Vol. 37, No. 2, 1996

[**Boue-00**] I. Bouessay, Synthèse et Caractérisation Structurale de la Phase Li_xMoS₂, DEA, Nantes, 2000

[**Bron-86**] K. D. Bronsema, J. L. De Boer, F. Jellinek, structure RX de MoS₂-2H, Z. Anorg. Allg. Chem. , Vol. 540, 1986

[**Chri-89**] K. Chrissafis, M. Zamani, K. Kambas, J. Stoemenos, N. A. Economou, J. Samaras, C. Julien, Structural Studies of MoS₂ Intercalated by Lithium, Mat. Sci. Eng. , B3, 1989

[**Dung-98**] K. E. Dungey, M. D. Curtis, J. E. Penner-Hahn, Structural Characterization and Thermal Stability of MoS₂ Intercalation Compounds, Chem. Mater. , Vol. 10, 1998

[**Frin-91**] R. F. Frindt, A. S. Arrott, A. E. Curzon, Exfoliated MoS₂ monolayers as substrates for magnetic materials, J. Appl. Phys. , Vol.70, No.10, 1991

[**Guil-74**] J. Guillevic, J-Y. Le Marouille, D. Grandjean, Etude Structurale de Combinaisons Sulfurées et Sélénées du Molybdène - IV. Structures Cristallines de CoMo₂S₄ et de FeMo₂S₄, Acta Cryst. , B30, 1974

[**Heis-99**] J. Heising, M. G. Kanatzidis, Structure of Restacked MoS₂ and WS₂ Elucidated by Electron Crystallography, J. Am. Chem. Soc. , Vol. 121, 1999

[**Ker-84**] M. Kertesz, R. Hoffmann, Octahedral vs. Trigonal-Prismatic Coordination and Clustering in Transition-Metal Dichalcogenides, J. Am. Chem. Soc. , Vol. 106, 1984

[**Lem-97**] F. Lemoigno,. La liaison chimique dans les solides : Structure électronique et simulation d'absorption X dans les chalcogénures de titane et les oxydes de manganèse, Thèse, Nantes, 1997

[**Lem-98**] S. Lemaux, Intercalation du mercure et du lithium dans les dichalcogénures lamellaires de métaux de transition : caractérisation structurale et électronique, Thèse, Nantes, 1998

- [**Mir-91**] B. K. Miremadi, T. Cowan, S. R. Morrison, New structures from exfoliated MoS₂, *J. Applied Phys.* , Vol. 69, No. 9, 1991
- [**Mul-89**] P. J. Mulhern, Lithium intercalation in crystalline Li_xMoS₂, *Can. J. Phys.* , Vol. 67, No. 11, 1989
- [**Mur-94**] H. H. Murray, S. P. Kelty, R. R. Chianelli, C. S. Day, Structure of rhenium disulfide, *Inorg. Chem.* , Vol. 33, 1994
- [**Murp-91**] D. W. Murphy, "Intercalation Chemistry", *Advances in the Synthesis and Reactivity of Solids*, JAI Press Ltd, 1991, ISBN 1-55938-182-5
- [**Pow-00**] A. V. Powell, L. Kosidowski, A. McDowal, Novel intercalation compounds of MoS₂, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , Vol. 341, 2000
- [**Py-83**] M. A. Py, R. R. Haering, Structural destabilization induced by lithium intercalation in MoS₂ and related compounds, *Can. J. Phys.* , Vol. 61, 1983
- [**Roc-00**] X. Rocquefelte, F. Boucher, P. Gressier, G. Ouvrard, P. Blaha, K. Schwarz, Mo cluster formation in the intercalation compound LiMoS₂, *Phys. Rev. B*, Vol. 62, 2000
- [**Shan-81**] R. D. Shannon, *Structure and Bonding in Crystals*, Academic, New York, Vol. 2, 1981, ISBN 0-12-525102-5
- [**Tak-64**] Y. Takeuchi, W. Novacki, Detailed crystal structure of rhombohedral MoS₂ and systematic deduction of possible polytypes of molybdenite, *Schweiz. Miner. Petro. Mitt.* , Vol. 44, 1964
- [**Whan-92**] M-H. Whangbo, E. Canadell, Analogies between the Concepts of Molecular Chemistry and Solid-State Physics concerning Structural Instabilities. Electronic Origin of the Structural Modulations in Layered Transition-Metal Dichalcogenides, *J. Am. Chem. Soc.* , Vol. 114, 1992

Chapitre 4

Généralisation à des composés

d'intérêt industriel : V_2O_5

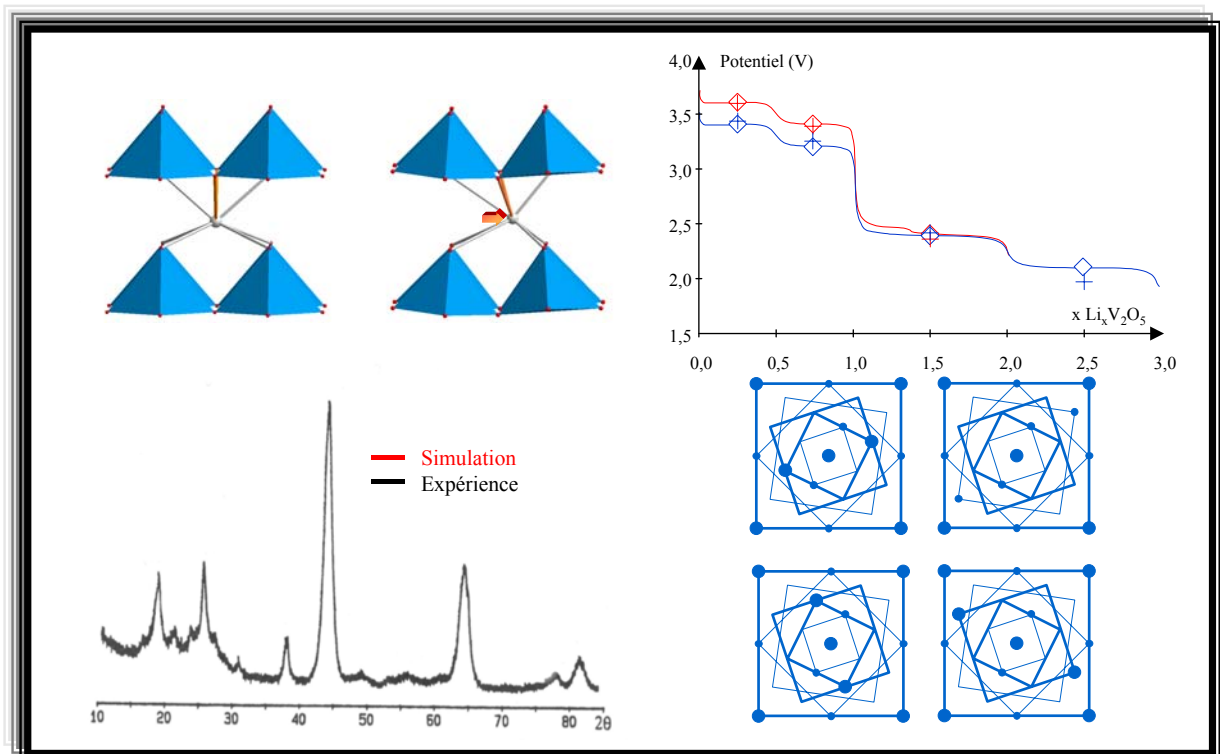
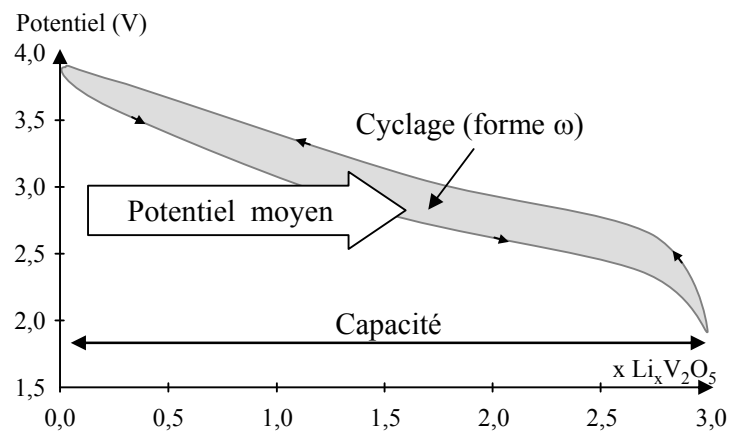
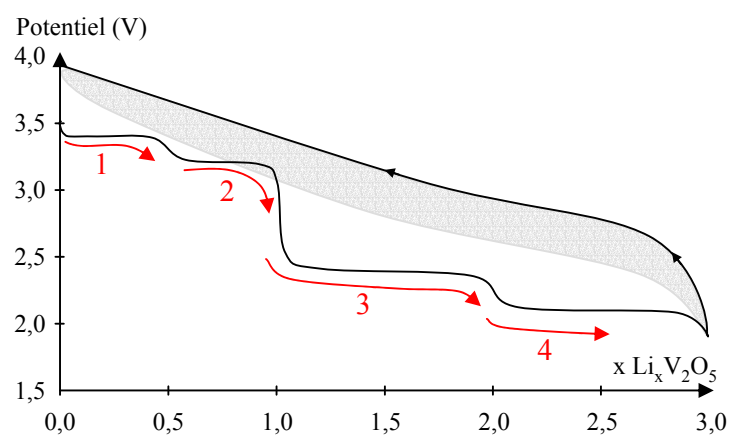


TABLE DES MATIERES : CHAPITRE 4

1. INTRODUCTION	68
2. ETUDE DE $Li_xV_2O_5$: CLASSIFICATION	68
3. $Li_xV_2O_5$ VU DE L'ELECTROCHIMIE	69
3.1. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE DEPART : α - V_2O_5	69
3.2. INTERCALATION REVERSIBLE DE LITHIUM DANS UN HOTE [V_2O_5] DE TYPE α	70
3.3. INTERCALATION REVERSIBLE DE LITHIUM DANS UN HOTE [V_2O_5] DE TYPE γ	71
3.4. INTERCALATION REVERSIBLE DE LITHIUM DANS UN HOTE [V_2O_5] DE TYPE ω	71
3.5. BILAN DES DIFFERENTS COMPORTEMENTS ELECTROCHIMIQUES (α , γ , ω).....	72
4. $Li_xV_2O_5$ VU PAR LA SIMULATION DE SON COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE	73
5. OBJET DE L'ETUDE : α-CPD ET γ-CPD	76
6. DEMARCHE SUIVIE	78
7. VALIDATION DES PSEUDOPOTENTIELS	78
8. ETUDE STRUCTURALE	79
8.1. PREMIERE DECHARGE PARTANT DE α - V_2O_5 (α -CPD).....	80
8.2. PREMIERE DECHARGE PARTANT DE γ (γ -CPD).....	88
9. PRISE EN COMPTE DE LA MISE EN ORDRE MAGNETIQUE	90
9.1. STRUCTURE MAGNETIQUE DE γ - LiV_2O_5	90
9.2. HYPOTHESE DE MISE EN ORDRE MAGNETIQUE POUR ζ - $Li_2V_2O_5$	91
10. SIMULATION DES COURBES DE PREMIERE DECHARGE	92
11. CONCLUSIONS	93
12. BIBLIOGRAPHIE	95



(a)



(b)

Figure 1. Intérêt de $\text{Li}_x \text{V}_2 \text{O}_5$ - point de vue industriel (a) et fondamental (b).

1. Introduction

Comme nous l'avons montré au cours du chapitre précédent pour $LiMoS_2$, l'étude de la réaction du lithium au sein d'un composé d'intercalation peut profiter grandement du couplage étroit entre calculs de premiers principes et données expérimentales. Qu'en est-il maintenant si nous appliquons une telle démarche à des composés d'intérêt industriel ? Pour un grand nombre de ces composés, les informations structurales se limitent là encore aux paramètres de maille. Il est donc nécessaire d'optimiser leur structure avant d'envisager l'étude de la liaison chimique. Notre choix s'est donc porté sur l'étude de l'effet de l'insertion du lithium dans V_2O_5 . Ce composé présente un intérêt industriel évident (cf. **figure 1a**), par sa capacité élevée et son potentiel moyen d'environ 2,5 V, ainsi que pour sa bonne cyclabilité sous la forme ω . Il est également un très bon candidat pour notre étude de réactions non-topotactiques (cf. **figure 1b**). En effet, l'insertion de lithium dans α - V_2O_5 conduit à de profondes modifications structurales qu'il est important de bien comprendre.

2. Etude de $Li_xV_2O_5$: classification

Les travaux consacrés à l'étude de l'intercalation du lithium dans V_2O_5 sont très nombreux. En effet, les potentialités de $Li_xV_2O_5$ comme matériau constitutif d'électrode positive dans les batteries au lithium, ont été étudiées sous différentes facettes, que nous pouvons regrouper en quelques catégories :

- **Insertion par voie électrochimique** de lithium dans V_2O_5 : cette voie a été particulièrement développée par le groupe de C. Delmas [**Delm-94**] dans les années 90. Leur contribution à l'étude de $Li_xV_2O_5$ est considérable, puisqu'ils ont réussi, entre autres, à mettre en évidence les différentes transitions de phases ayant lieu lors de l'intercalation de lithium dans α - V_2O_5 . Ils ont également étudié le comportement électrochimique de γ - $Li_xV_2O_5$ et ont été les premiers auteurs à avoir reporté l'insertion d'un troisième lithium dans la structure, conduisant à l'obtention du composé ω - $Li_3V_2O_5$.
- **Insertion par voie chimique** de lithium dans V_2O_5 : cette voie de synthèse permet l'obtention de composés de meilleure qualité cristalline que ceux obtenus par voie électrochimique. De ce fait, elle est préférée lorsque l'objectif est la détermination structurale [**Galy-92**]. Par contre, il faut être vigilant quant au fait que les phases

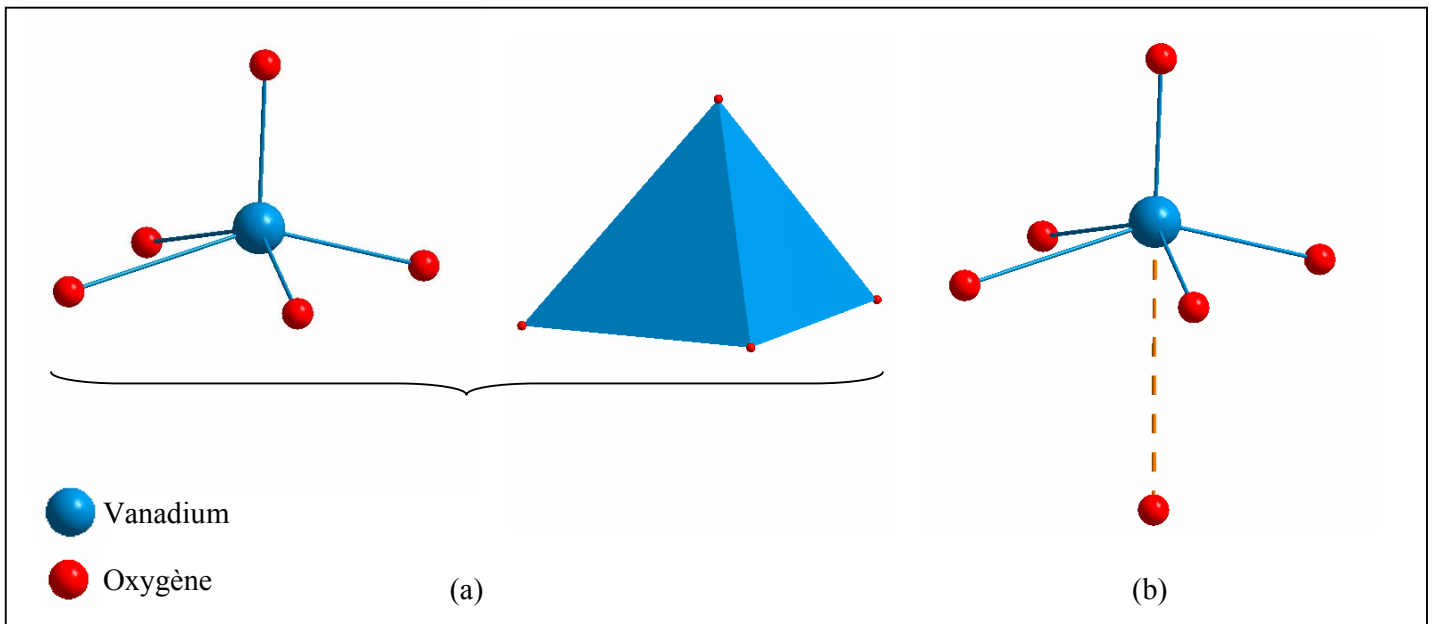


Figure 2. Coordination du vanadium dans $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ - pyramide à base carrée (a) - pseudo-octaèdre (b).

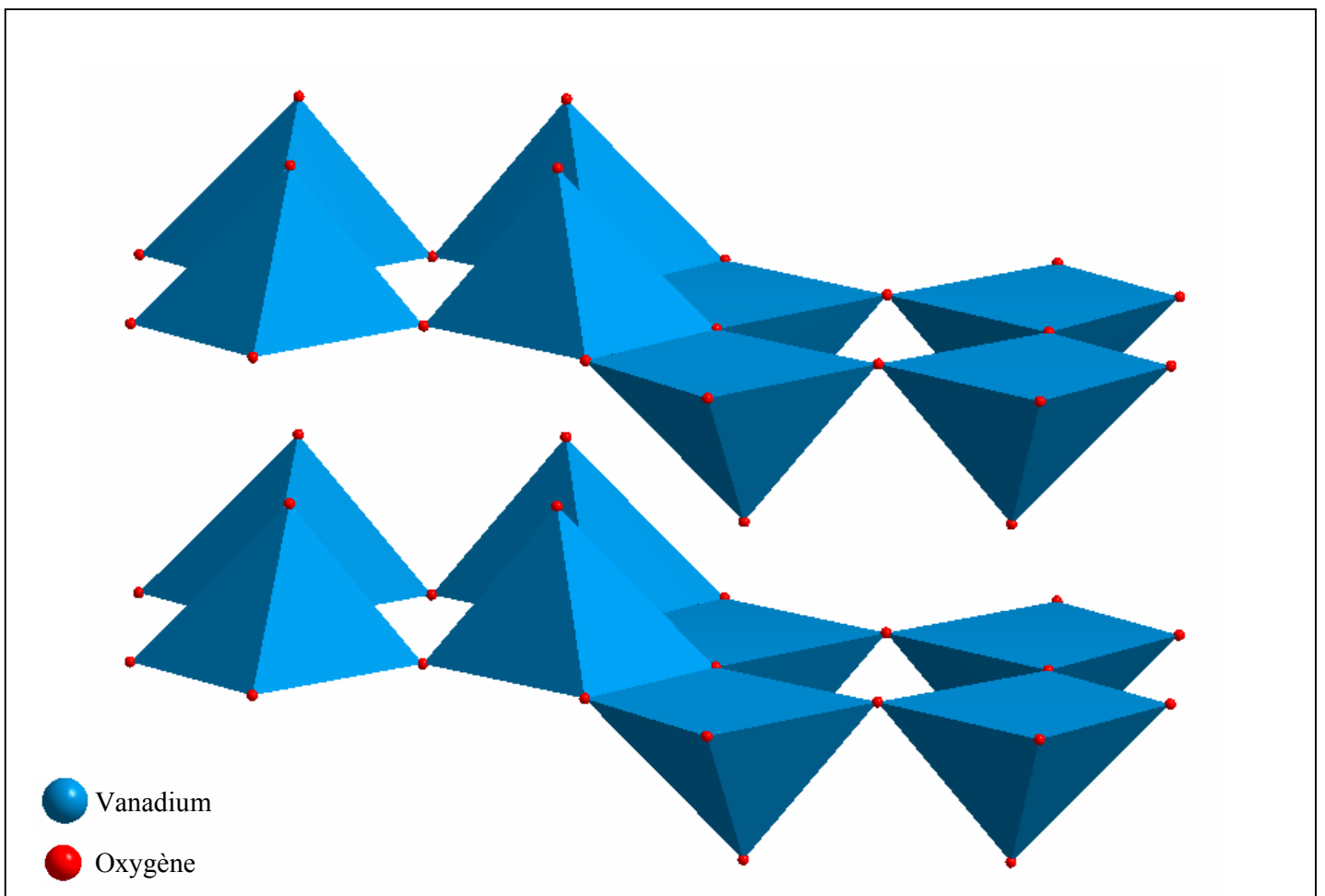


Figure 3. Vue en perspective de la structure de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$.

synthétisées de cette façon peuvent différer des phases obtenues par intercalation électrochimique (phase métastable), les températures, et donc les énergies d'activation, étant différentes.

- **Optimisation des conditions industrielles** : ce domaine, plus proche de l'application, consiste à déterminer les principaux facteurs influant sur les performances (le potentiel, la capacité, la cyclabilité...) d'une batterie au lithium [And-00].
- **Etude théorique** : ce domaine est également assez vaste, puisque chaque composant de la batterie a fait l'objet de travaux, avec cependant une attention particulière au niveau de l'électrode positive ainsi que de son interface avec l'électrolyte. Dans la quatrième partie de ce chapitre, nous présenterons une étude de J. S. Braithwaite et al. qui a tout particulièrement retenu notre attention [Brai-99, Brai-00].

3. $Li_xV_2O_5$ vu de l'électrochimie

3.1. Description de la structure de départ : α - V_2O_5

La structure de α - V_2O_5 , de par son caractère bidimensionnel, est apte à recevoir du lithium entre ses feuillets. Il est possible d'insérer jusqu'à trois atomes de lithium dans cette structure hôte. Cependant la structure de type α n'est pas conservée tout au long de ce processus. $Li_xV_2O_5$ est à ce titre un composé pseudo-biphasique ou biphasique (II ou III selon la classification de Armand) (cf. **figure 1**).

La structure de α - V_2O_5 peut être décrite à partir de deux types de briques unitaires : soit avec une pyramide à base carrée soit à partir d'un pseudo-octaèdre [Delm-94]. En effet, le vanadium forme avec l'oxygène une distance V=O courte apicale (liaison vanadyle : 1,54 Å) et quatre liaisons V-O plus longues (liaison basales ≈ 2 Å) (cf **Figure 2**). Une sixième liaison peut ensuite être considérée comme venant compléter la coordinence pseudo-octaédrique. Du fait du caractère fortement anisotrope (bidimensionnel) de α - V_2O_5 , nous avons choisi de décrire la structure de cette phase à partir de pyramides à base carrée. Cette structure consiste en l'empilement selon l'axe c de feuillets V_2O_5 interagissant faiblement entre eux. Le feuillet, en lui-même, est construit à partir de l'association de pyramides à base carrée VO_5 partageant des arêtes et des sommets (cf **Figure 3**).

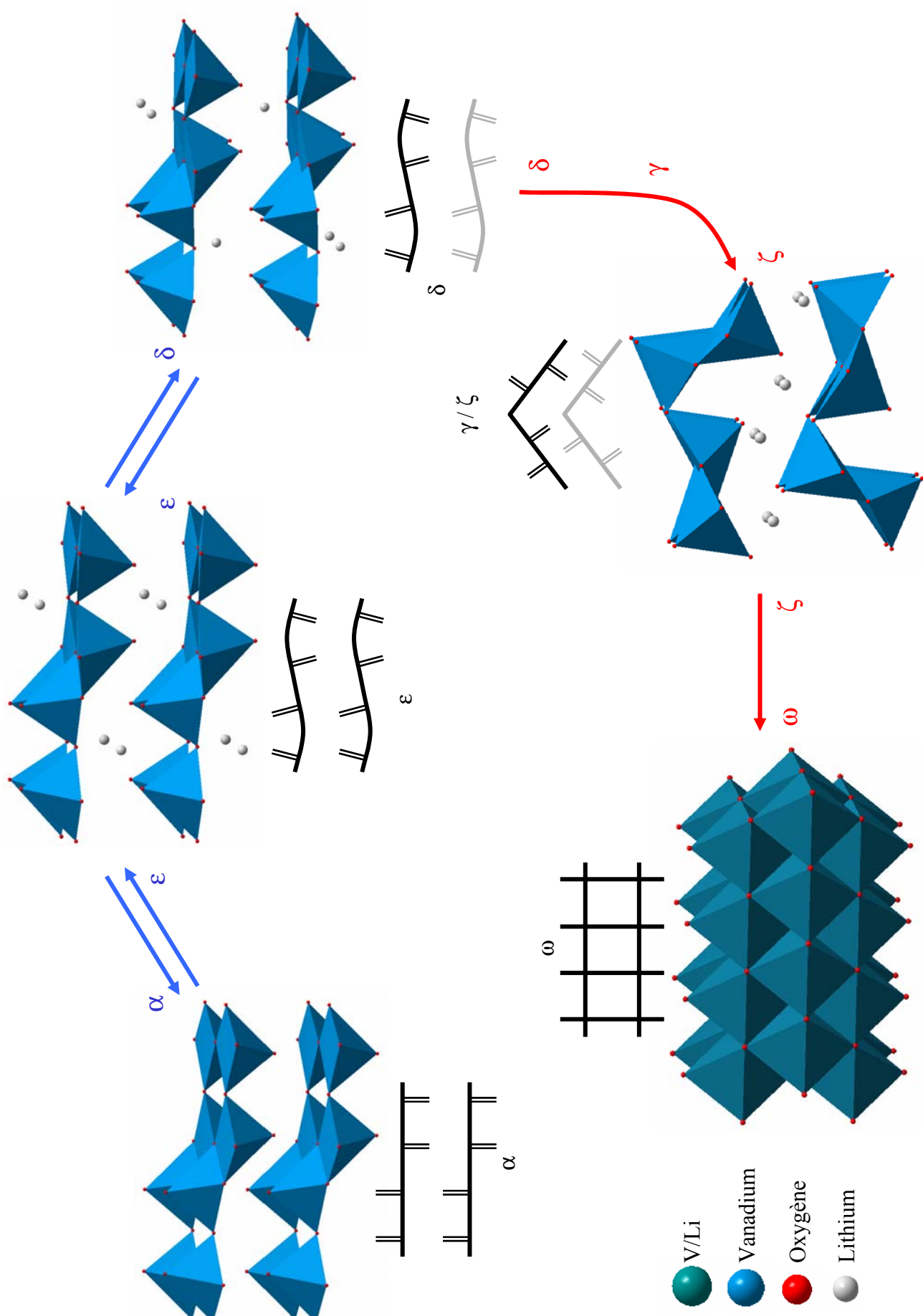


Figure 4. Représentation schématique du squelette $[V_2O_5]$ superposée à une vue en perspective pour chacune des structures. La couleur grise indique un décalage entre les feuillet.

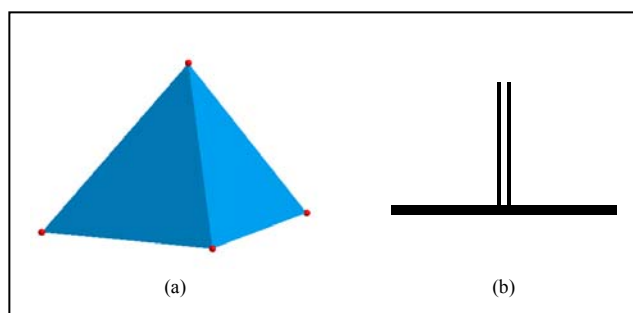
Nous allons à présent décrire les différentes transitions de phases observées lors du processus d'intercalation du lithium, en nous basant sur les trois grands types structuraux rencontrés (α , γ et ω). Pour cette raison, il est intéressant de reprendre l'évolution de l'utilisation de V_2O_5 au sein de batteries au lithium. En effet, cette utilisation s'est faite au fur et à mesure de la découverte de nouveaux domaines électrochimiques présentant une bonne réversibilité :

le domaine de type " α " : de $x \approx 0$ à $x \approx 1$;

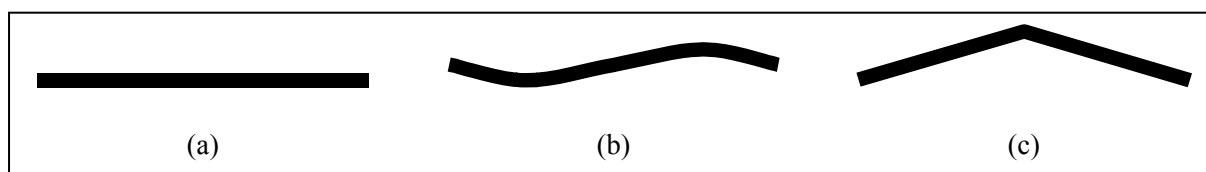
le domaine de type " γ " : de $x \approx 0$ à $x \approx 2$;

le domaine de type " ω " : de $x \approx 0$ à $x \approx 3$.

Nous allons dans un premier temps nous attacher à décrire les processus rencontrés dans ces trois domaines. Afin de simplifier notre discours, nous utiliserons une symbolique basée sur le motif figurant dans l'encadré ci-contre. La pyramide à base



carrée sera schématisée par un trait horizontal épais, représentant le plan basal de la pyramide, et un double trait vertical, représentant l'orientation de la liaison vanadyle $V=O$. L'enchaînement des pyramides entre elles sera matérialisé par un trait épais (forme du plan basal) dont la courbure sera fonction de la déformation du feuillet : "droit" pour un feuillet de type α parfaitement plat (a), "ondulé" pour un feuillet de type α gaufré (b), "zigzag" pour un feuillet de type γ (c).



3.2. Intercalation réversible de lithium dans un hôte [V_2O_5] de type α

Nous avons choisi de dénommer le premier domaine " α " car les phases générées au cours de l'insertion de lithium dans α - V_2O_5 sont toutes étroitement liées à la structure de départ (cf. **figure 4**, en haut). Nous allons successivement avoir la formation des phases α , ϵ et δ [Delm-94]. L'arrangement des pyramides au sein des feuillets est identique à celui rencontré dans α - V_2O_5 , exceptée l'apparition d'une ondulation des feuillets, qui augmente avec le taux de

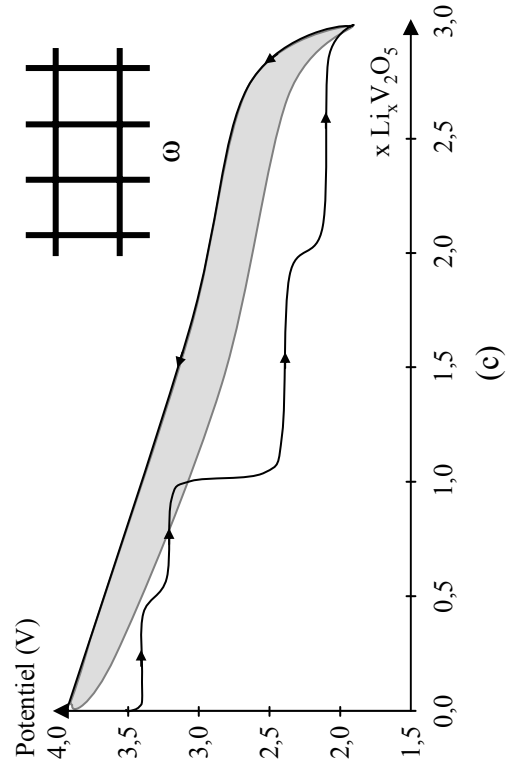
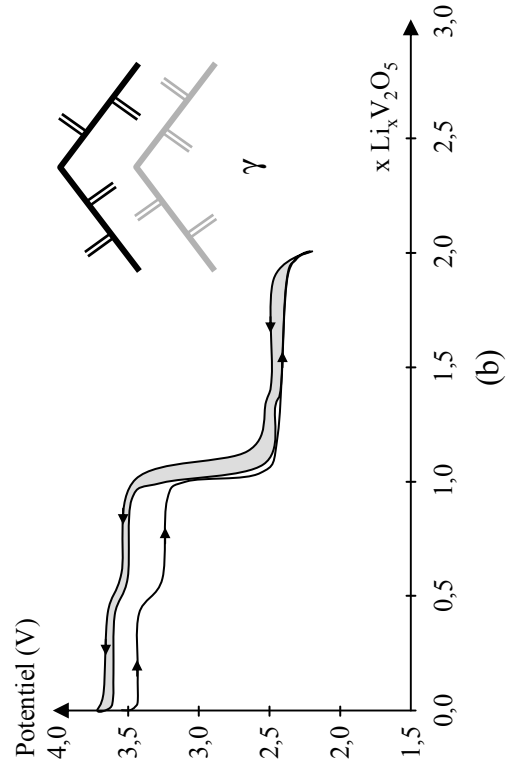
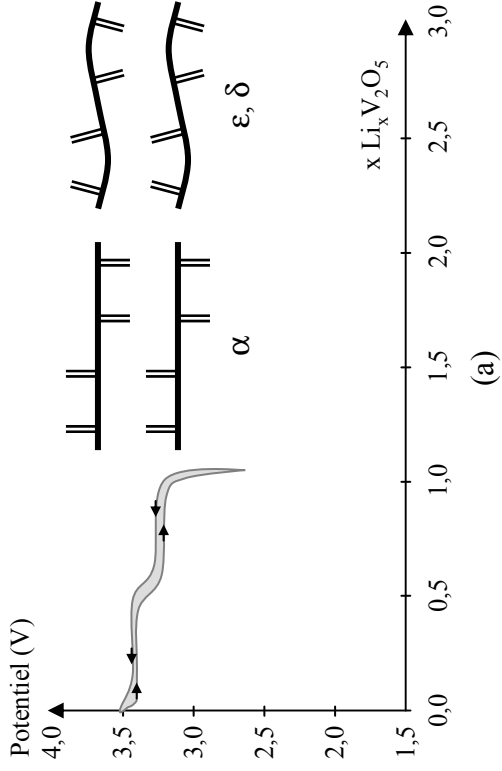


Figure 5. Courbes électrochimiques idéalisées dans le cas d'un cyclage sur les phases de type α , γ (b) et ω (c).

lithium intercalé. L'empilement des feuillets V_2O_5 est identique à celui rencontré pour α dans le cas de la structure ε , par contre il diffère pour δ . L'empilement de la phase δ peut être obtenu en considérant une translation de $\mathbf{b}/2$ d'un feuillet sur deux, ce qui a également pour effet de doubler le paramètre c et de créer un centrage de maille de type A. La courbe électrochimique, quant à elle, reflète ces différentes transitions de phases qui peuvent être visualisées par deux plateaux : le premier à environ 3,4 V, correspond au passage de α à ε , et le second au alentours de 3,2 V, pour la transition de ε vers δ (cf. **Figure 5a**). Nous avons représenté les squelettes $[V_2O_5]$ correspondants aux trois phases rencontrées au cours de ce cyclage de type α . Qu'en est-il à présent si nous essayons d'intercaler plus d'un lithium dans le matériau ?

3.3. Intercalation réversible de lithium dans un hôte $[V_2O_5]$ de type γ

Au-delà de $x \approx 1$, une transition de phase irréversible a lieu, conduisant à la formation d'une phase de type γ . Pour montrer la différence entre les structures précédentes (α , ε et δ) et cette nouvelle structure, nous avons représenté sur la **Figure 4** les arrangements atomiques relatifs à α - V_2O_5 et à γ - $Li_xV_2O_5$. Comme nous pouvons le noter, l'arrangement des pyramides à base carrée est profondément altéré. Elles partagent toujours des arêtes et des sommets, seulement leur succession le long de l'axe \mathbf{a} passe d'une alternance " $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ " à " $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ ", où les flèches représentent l'orientation de la liaison vanadyle. De plus, les oxygènes du plan basal décrivent en projection selon l'axe \mathbf{b} , non plus une courbe ondulée ($\alpha \rightarrow \varepsilon \rightarrow \delta$) mais une forme zigzag (cf. **figure 4**). Le comportement électrochimique dans ce domaine de type γ est très semblable à celui de type α , avec approximativement trois plateaux au lieu de quatre : les deux premiers, d'allure très similaire aux deux plateaux du domaine de type α , mais situés à des potentiels d'environ 3,6 V et 3,5 V, respectivement, tandis que le troisième plateau de $x \approx 1$ à $x \approx 2$ se trouve à environ 2,4 V (cf. **Figure 5b**) [Cocc-91].

3.4. Intercalation réversible de lithium dans un hôte $[V_2O_5]$ de type ω

Finalement, il est possible d'ajouter un troisième lithium dans la structure afin d'obtenir ω - $Li_3V_2O_5$. Cette dernière transition de phase est également irréversible et conduit à un changement structural considérable. En effet, la structure jusqu'ici avait conservé un semblant de caractère "bidimensionnel". Le feuillet s'est progressivement courbé (ε , δ), puis une déformation importante est survenue à partir de $x \approx 1$, se traduisant au niveau du feuillet par un plissement très accentué. Pour $x = 2$, la structure n'a plus un caractère bidimensionnel à

proprement parler, mais elle conserve un caractère anisotrope dans le sens où l'interaction entre les feuillets demeure faible. Pour $x = 3$, il n'en est plus du tout de même, car la structure a totalement perdu son aspect ouvert. Comme l'illustre la **figure 4**, cette nouvelle phase ω a un caractère tridimensionnel très marqué (structure de type NaCl) [Delm-94]. Sur cette figure, nous avons représenté de la même manière les sites du lithium et du vanadium. En effet, ils occupent tous deux des sites octaédriques. Cette dernière transition fait donc passer le vanadium d'un site pyramidal à base carrée à un site octaédrique. De même, le comportement électrochimique dans le domaine de type ω diffère notablement de ceux que nous avons observés précédemment. Le potentiel varie continûment avec le taux d'intercalation et aucun plateau marqué n'est visible. Nous sommes en présence d'un phénomène monophasé (solution solide). Ce comportement électrochimique présente de nombreux avantages aux yeux de l'industriel, qui a pour objectif d'intégrer le matériau au sein d'un dispositif donné (milieu confiné). Il faut donc un matériau qui subisse de faibles transitions structurales, et dont le volume varie peu en fonction du taux de lithium intercalé. Or, c'est dans le cas de composés "solution solide" (type I dans la classification de Armand) que ces qualités sont le plus souvent rencontrées.

3.5. Bilan des différents comportements électrochimiques (α , γ , ω)

Si nous traçons sur un même graphique (cf. **Figure 6**) les trois courbes de décharge/charge correspondant à chacun des domaines que nous avons définis, nous remarquons qu'à tous les points de vue, la phase ω donne les meilleures caractéristiques eu égard à l'application visée. Il est à noter que ces courbes sont idéalisées, car nous avons négligé les problèmes de pertes

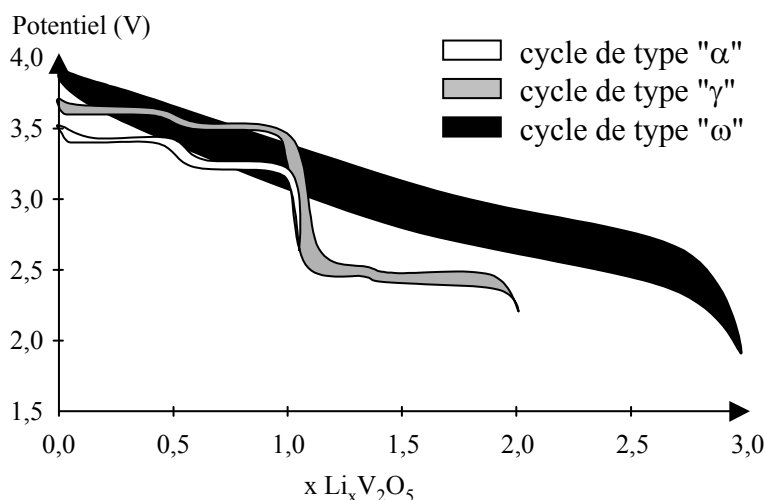


Figure 6. Courbes électrochimiques idéalisées dans le cas d'un cyclage sur les phases de type α , γ et ω .

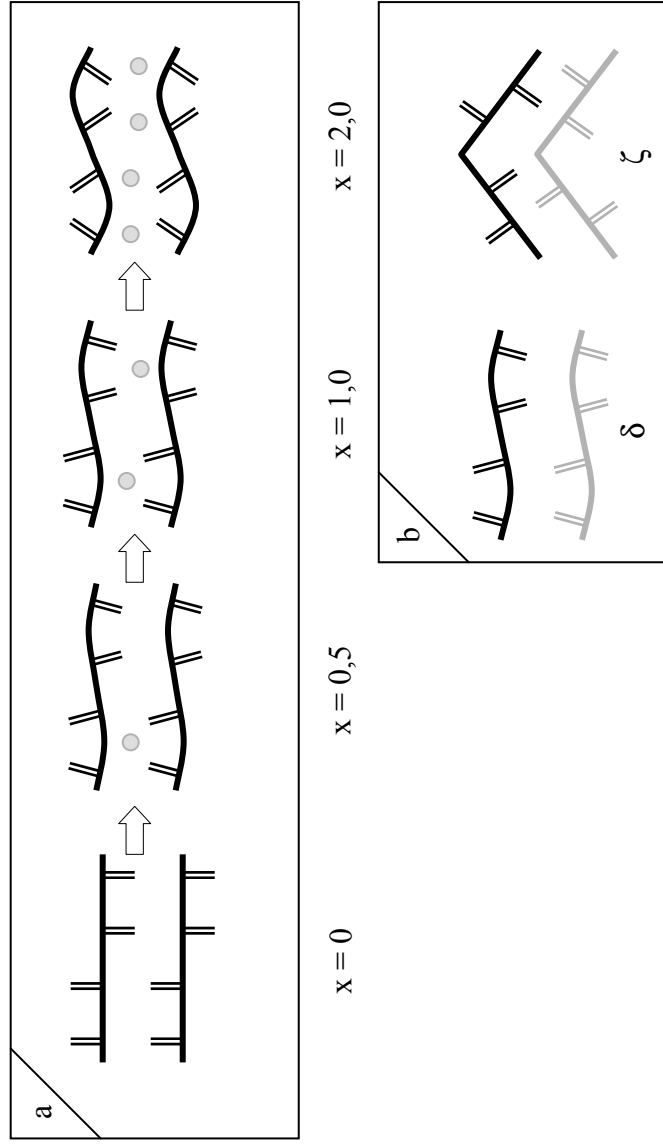


Figure 7. Représentation schématique des structures obtenues par Braithwaite et al. (a). Elles sont toutes de type α et les structures calculées pour $x = 1$ et 2 sont comparées aux structures expérimentalement attendues (b) (le lithium n'est pas représenté dans le cas de la phase ζ car sa position n'est pas connue).

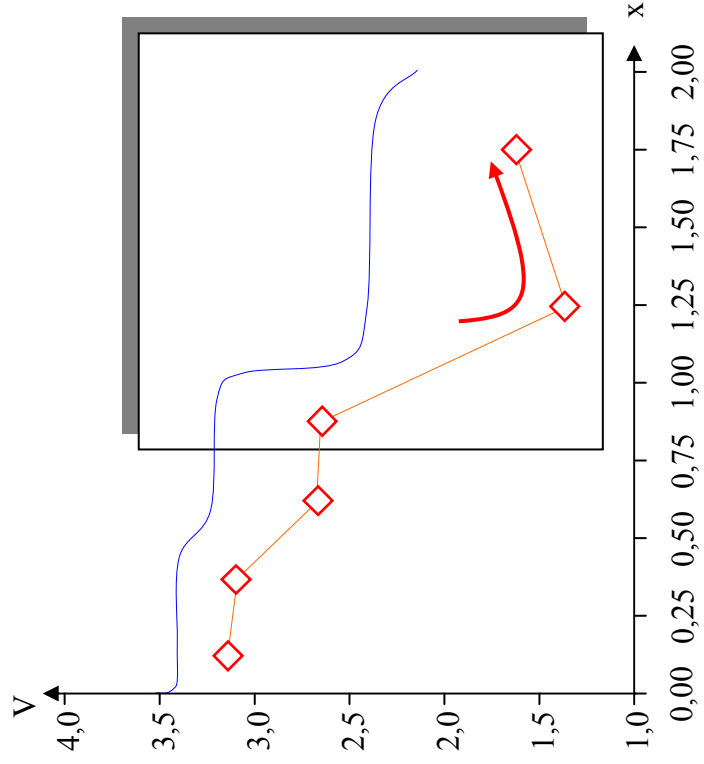
de capacité, en considérant que nous étions aptes à intercaler et désintercaler complètement trois lithium dans le cas de la phase ω . Cependant la comparaison de ces trois comportements est riche en enseignements. Lorsque nous allons des domaines de type α vers γ puis ω , nous diminuons progressivement le potentiel moyen, par contre la capacité de la cellule augmente. A cela vient s'ajouter le passage de phénomènes essentiellement biphasés dans les deux premiers cas à un processus monophasé dans le dernier cas.

4. $Li_xV_2O_5$ vu par la simulation de son comportement électrochimique

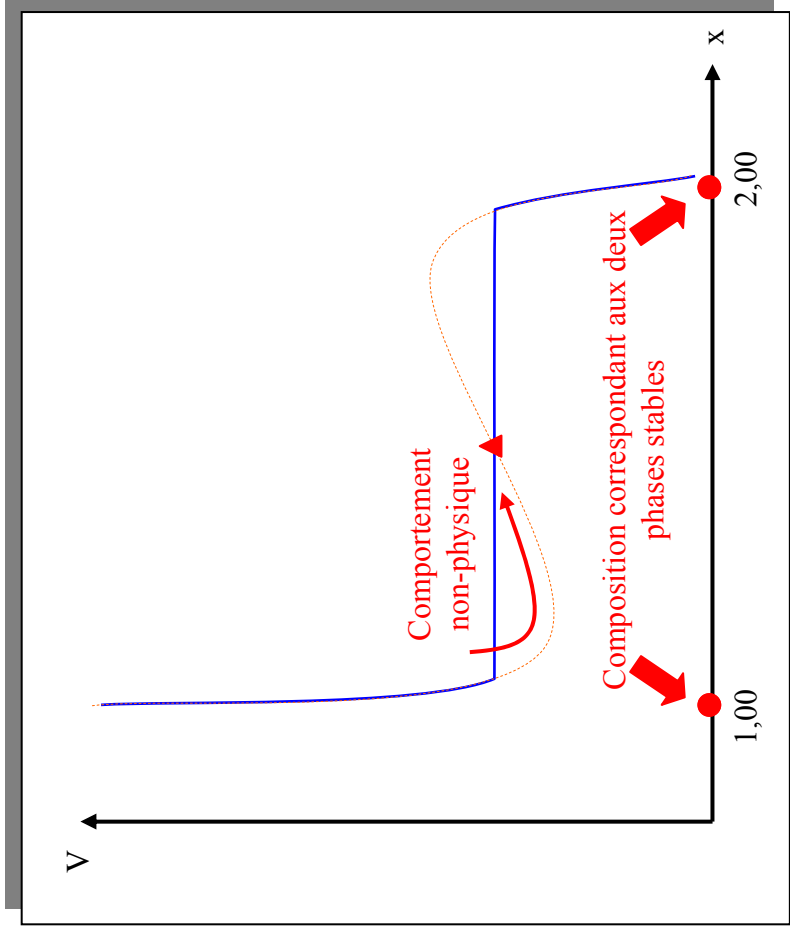
L'étude récemment publiée par Braithwaite et al. a tout particulièrement retenu notre attention [Brai-99]. En effet, à partir d'une approche exclusivement théorique, ils ont proposé des arrangements structuraux pour plusieurs compositions ($x = 0,25 / 0,50 / 0,75 / 1,00 / 1,50$ et $2,00$) [Brai-00], calculé la courbe électrochimique correspondante et réalisé une étude de la diffusion du lithium au sein de V_2O_5 .

L'objectif clairement avoué de cette étude est la prédiction des différents changements structuraux pouvant survenir lorsque du lithium est inséré dans α - V_2O_5 . L'unique appel à l'expérience est fait au niveau de l'étape initiale pour définir la structure de α - V_2O_5 . Ensuite, leur démarche peut se résumer en deux étapes. Pour chaque composition, la position la plus probable du lithium est estimée sur la base de calculs semi-empiriques : calculs de défauts basés sur l'utilisation de potentiels interatomiques modèles. Puis, pour chaque structure déduite de l'étape précédente, une optimisation totale de la géométrie (maille et position atomiques en symétrie P1) est réalisée via une méthode de premiers principes. Une méthode basée sur l'utilisation d'ondes planes et de pseudopotentiels a été utilisée. A ce stade, les énergies totales issues des calculs de premiers principes servent à la détermination théorique des potentiels électrochimiques.

Avant d'exposer notre approche, nous pensons qu'il est essentiel de résumer les résultats obtenus dans cette étude, afin de les commenter brièvement. Du point de vue structural, le lithium est positionné dans les canaux se propageant dans la direction $[010]$ (selon **b**) et l'ensemble des structures obtenues à travers cette procédure sont de type α plus ou moins distordues, selon le taux de lithium inséré (cf. **Figure 7a**). La déformation du feuillet menant aux phases ε est donc correctement prédite. Par contre, le décalage d'un feuillet par rapport à l'autre de $b/2$ pour δ ($x \approx 1$) n'est pas reproduit. De même la structure γ n'est pas prédite pour x



(a)



(b)

Figure 8. Potentiels électrochimiques calculés par Braithwaite et al. (a). Explication de l'obtention d'un minimum de potentiel (b).

> 1 (cf. **Figure 7b**). A la place de ces structures de type δ et γ , le calcul prédit l'apparition de structures de type α pour lesquelles les feuillets sont de plus en plus plissés. Braithwaite et al., à travers cette approche théorique prédisent donc des structures ne dépassant jamais le stade de phases ε hautement gaufrées. Autrement dit, le passage aux phases de type δ et γ nécessite des changements structuraux qui ne peuvent être réalisés sans se placer dans des conditions particulières du point de vue du calcul. Un glissement d'un feuillet par rapport à l'autre, ou bien un réarrangement structural de δ vers γ , sont des processus qui nécessitent d'être "activés" au niveau du calcul. Le passage de δ vers γ est en effet conditionné par la possibilité de franchir une barrière d'énergie. Une façon de procéder serait d'activer thermiquement le système, mais cette approche n'a pas été abordée dans cette étude. Les structures proposées correspondent donc à des minima locaux d'énergie et non aux structures les plus stables.

Qu'en est-il du point de vue de la simulation du comportement électrochimique de α - V_2O_5 ($0 \leq x \leq 2$) ? Tout d'abord, les potentiels calculés sont systématiquement inférieurs aux potentiels expérimentaux (cf. **Figure 8a**). Ceci est attendu lorsque nous réalisons des calculs de potentiels basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En effet, le calcul du potentiel nécessite de prendre en compte l'énergie de cohésion du lithium au sein de l'électrode négative, qui dans le cas présent est du lithium à l'état métallique (cf. chapitre 2). Or, il a été montré que les calculs DFT surestiment cette énergie de cohésion de manière significative.[Ceder] Cette énergie intervient avec un signe négatif au niveau de l'équation menant au potentiel, ce qui justifie que le potentiel calculé soit inférieur au potentiel expérimental. A ce stade, bien que le potentiel soit décrit en se basant sur des structures uniquement de type " α ", la simulation est globalement satisfaisante. Cependant, si nous regardons de plus près cette courbe nous pouvons noter qu'à $x = 1,25$ un minimum de potentiel est obtenu (cf **Figure 8a**). Ce comportement n'est pas physique, puisque d'un point de vue thermodynamique le potentiel doit diminuer pour un taux de lithium intercalé croissant. Une façon assez simple de le démontrer est de reprendre l'expression que nous avons rappelée dans le chapitre 2 :

$$V(x) = -\frac{1}{ze} \cdot (\mu_{Li}^{[H]}(x) - \mu_{Li}^{\circ}) \quad (4.1)$$

Sachant que le potentiel chimique ressenti par le lithium au sein du métal lui même est forcément supérieur à celui que le lithium ressent dans la structure hôte, nous voyons que d'un

point de vue thermodynamique $\mu_{Li}^{[H]}(x)$ augmentera avec x croissant, et comme μ_{Li}° est constant, le potentiel diminuera.

L'explication de Braithwaite et al. consiste à dire qu'un nombre insuffisant de compositions ont été prises en compte pour le calcul du potentiel. Autrement dit, dans le cas extrême où une infinité de compositions serait considérée, cet artefact serait supprimé. Cette proposition confirme l'idée que Braithwaite et al. se sont placés dans une approximation de solution solide. En effet, dans ce cas précis, plus le calcul prendra en compte de compositions plus il sera précis. De même, dans cette hypothèse, les changements structuraux sont mineurs, ce qui va dans le sens des résultats obtenus dans cette étude. Pourtant il a été expérimentalement démontré que les processus transitoires n'étaient pas monophasés, mais essentiellement biphasés. Nous proposons donc une toute autre explication à l'observation de cet artefact dans les calculs de Braithwaite et al. En effet, cet artefact est inhérent à leur approche, car ils cherchent à décrire une transition biphasée à partir de processus monophasés. Ce phénomène est connu et a pour conséquence d'entraîner la description d'une courbe imaginaire présentant un minimum de potentiel (cf. **Figure 8b**). La courbe réelle présente un plateau de potentiel qui rend compte du biphasage. Dans ce cas précis, seules deux phases sont donc stables et ont une signification physique. Les compositions intermédiaires correspondent à la coexistence de ces deux phases limites. Le minimum de potentiel obtenu pour $x = 1,25$ n'a donc aucune validité physique.

Pour résumer, nous pensons que cette étude offre différents aspects positifs. Elle a permis d'une part la validation de pseudopotentiels pour le vanadium, l'oxygène et le lithium dans la description de $Li_xV_2O_5$. D'autre part, une étude de la diffusion du lithium dans ces phases a été réalisée. Cependant, les structures proposées pour $x \geq 1$ et l'idée qu'il est nécessaire de considérer beaucoup plus de compositions pour décrire correctement la courbe électrochimique sont de notre point de vue incorrectes. L'observation d'un minimum de potentiel dans les calculs de Braithwaite et al. est inhérente à l'approximation de solution solide faite dans cette étude. Cette étude illustre également toute la difficulté à aborder ce type de problématique, uniquement avec des outils théoriques sans couplage étroit avec l'expérience.

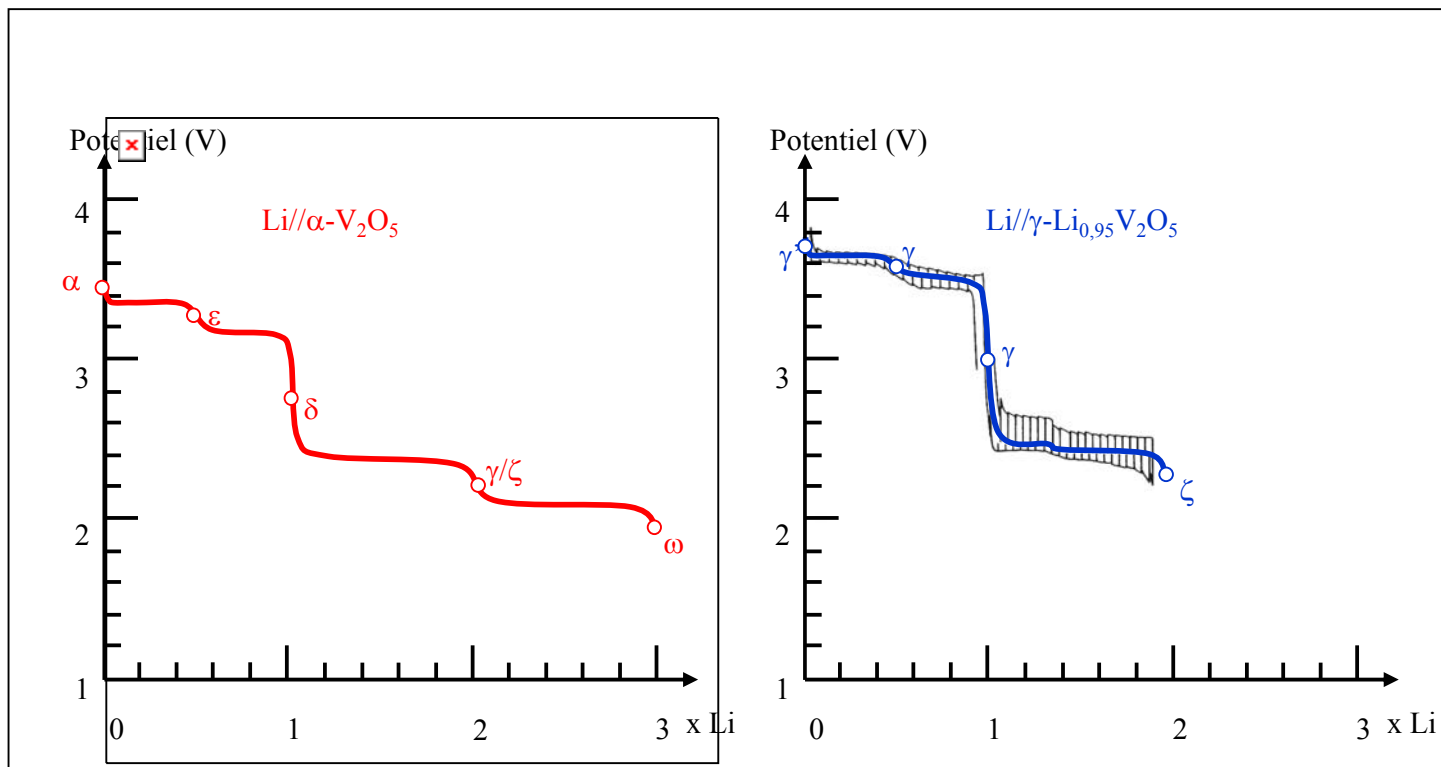


Figure 9. Courbes de première décharge idéalisées partant de α - V_2O_5 et γ' - V_2O_5 .

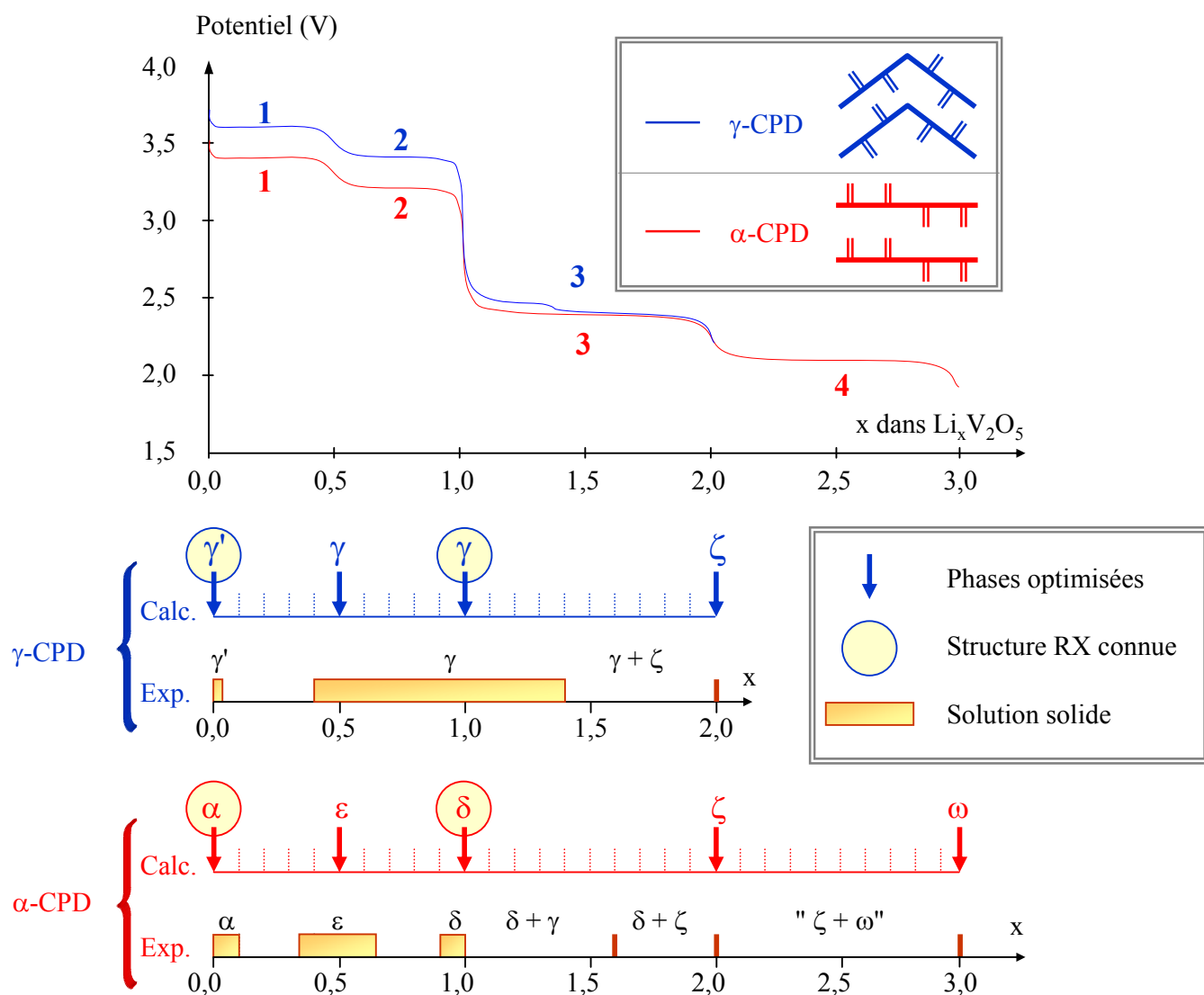


Figure 10. Superposition de α -CPD et γ -CPD avec les différentes phases observées expérimentalement et prises en compte dans nos calculs.

5. Objet de l'étude : α -CPD et γ -CPD

L'ensemble de ces travaux nous a donc amenés à nous pencher sur l'étude du comportement électrochimique de $Li_xV_2O_5$, en appliquant une toute autre approche que celle que nous venons de décrire. En effet, la démarche que nous allons exposer est basée sur un couplage très étroit entre données expérimentales et calculs *ab initio*. Nous allons donc nous attacher à l'étude de deux courbes de première décharge (CPD), l'une partant de α - V_2O_5 ($0 \leq x \leq 3$) et l'autre partant de γ' - V_2O_5 ($0 \leq x \leq 2$). Nous les noterons α -CPD et γ -CPD, respectivement, par la suite. Ces deux courbes ont déjà été brièvement décrites dans le paragraphe 3 (cf. **Figure 5**). Elles ont été déduites d'une extrapolation des courbes de charge/décharge réalisées en mode galvanostatique intermittent (GITT: Galvanostatic intermittent titration technic) c'est-à-dire proche de l'équilibre thermodynamique (cf. **Figure 9**). Nous avons donc négligé les effets multiphasés. Nous pouvons également noter que la courbe γ -CPD est déduite d'un cycle complet charge/décharge en circuit ouvert (OCV) partant de γ - $Li_{0,95}V_2O_5$ [Cocc-92]. Une superposition de ces deux courbes est donnée sur la **figure 10**. Il apparaît une différence de potentiel proche de 0,2 V entre ces deux courbes, de $x = 0$ à $x = 1$, que nous pouvons relier aux différences structurales entre les phases de type α et γ . Quoiqu'il en soit, ces courbes présentent plusieurs variations de potentiel qu'il serait intéressant de reproduire afin de mieux comprendre leur origine.

La **figure 10** récapitule également l'état actuel des connaissances concernant les transitions de phases qui ont lieu lors de la première décharge partant de α - V_2O_5 ($0 \leq x \leq 3$) et de γ' - V_2O_5 ($0 \leq x \leq 2$). Dans le cas où nous négligeons les domaines de solution solide (rectangles colorés), α -CPD et γ -CPD peuvent alors être vues comme composées de quatre et trois plateaux respectivement, lesquels correspondent à des phénomènes biphasés. Dans cette approximation, seulement huit phases (compositions limites) ont une signification physique et doivent être envisagées dans nos calculs : α - V_2O_5 , ϵ - $Li_{0,5}V_2O_5$, δ - LiV_2O_5 , ζ - $Li_2V_2O_5$ et ω - $Li_3V_2O_5$ pour α -CPD, ainsi que γ' - V_2O_5 , γ - $Li_{0,5}V_2O_5$ et γ - LiV_2O_5 (ζ - $Li_2V_2O_5$ étant déjà pris en compte) pour γ -CPD (cf. **Figure 11**). Parmi ces huit phases (repérées par des flèches sur la **figure 10**), quatre sont précisément connues (entourées sur la **figure 10**), c'est-à-dire que nous disposons de leur structure déterminée par diffraction des rayons X. Pour les quatre autres structures, nous disposons uniquement des paramètres de maille et d'hypothèses quant à leurs

arrangements atomiques.

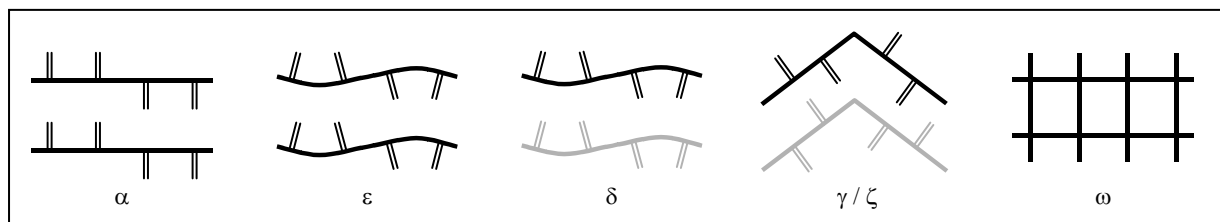


Figure 11. Récapitulatif des différentes phases rencontrées au cours de la première décharge partant de α - V_2O_5

A ce niveau, deux approches peuvent être envisagées. Une première, totalement ab initio, passerait par la dynamique moléculaire ab initio et ne ferait appel à l'expérience que pour la structure de départ : α - V_2O_5 . L'autre démarche est similaire à ce que nous avons envisagé dans l'étude de $LiMoS_2$, c'est-à-dire qu'elle se base sur un couplage très étroit entre données expérimentales et calculs ab initio. Notre choix s'est dirigé vers la seconde méthode, que nous pourrions qualifier de semi ab initio en raison du rôle important accordé aux données expérimentales qui, entre autres, servent de préconditionnement des calculs. Ce choix a été motivé par plusieurs raisons. Tout d'abord, la dynamique moléculaire est très coûteuse en temps de calcul. De plus, nous discutons de phases métastables obtenues par une voie de synthèse électrochimique (donc douce). La technique exposée plus haut qui consiste à chauffer le système pour qu'il puisse faire la transition est donc très délicate dans le cas présent, car nous pourrions accéder à une structure trop stable, correspondant à une phase obtenue expérimentalement via une synthèse à haute température. Par exemple, le passage de ϵ à δ pourrait dans ce type de calcul être masqué par le passage de ϵ à γ . En effet, pour $x \approx 1$ la phase obtenue par intercalation électrochimique de lithium dans α - V_2O_5 est δ - LiV_2O_5 , alors que la phase obtenue en synthèse solide à haute température est γ - LiV_2O_5 .

Le choix de la méthode de calcul a été fait en fonction de deux critères essentiels à la bonne réalisation de cette étude : pouvoir envisager le traitement de systèmes de taille importante avec des temps de calculs raisonnables, et être apte à relaxer toute la structure (positions atomiques et paramètres de maille). Nous avons donc envisagé de passer d'une méthode ondes planes augmentées / potentiel exact / tous électrons à une méthode ondes planes / pseudopotentiels / électrons de valence. Ces méthodes couplant l'utilisation d'ondes planes comme base des fonctions d'ondes et des pseudopotentiels (OP/PP) s'éloignent encore un peu plus de notre vision de la liaison chimique, basée sur la notion de recouvrement

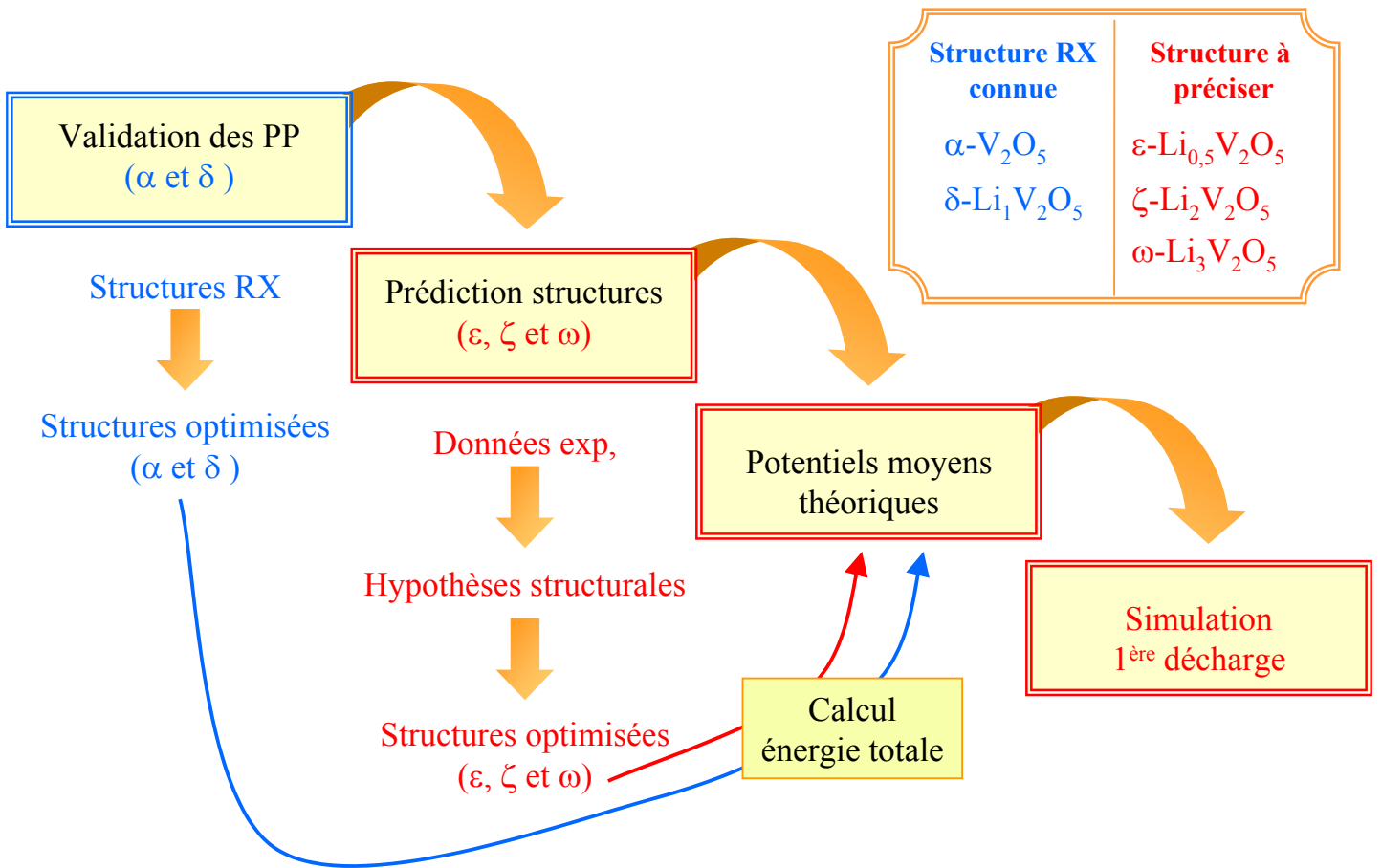


Figure 12. Illustration de la démarche suivie dans le cas de la première décharge partant de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$.

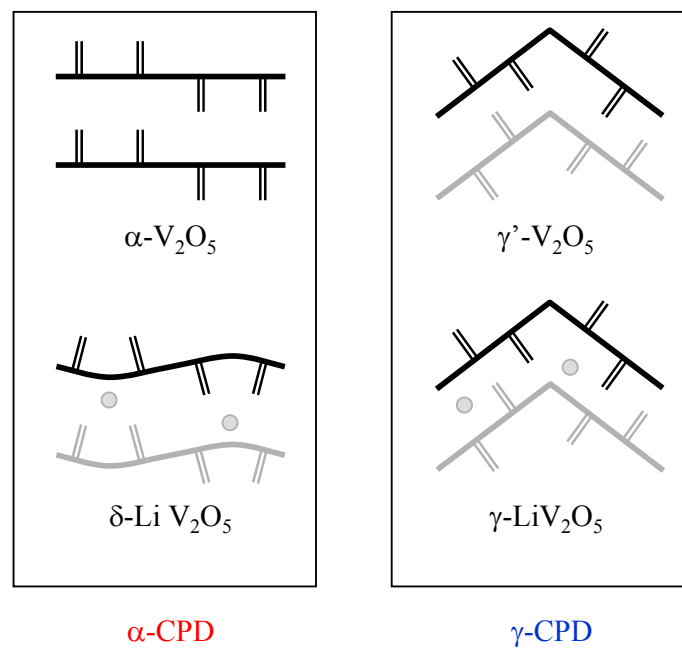


Figure 13. Structure connues - validation des pseudopotentiels.

orbitale. Elles sont cependant d'une efficacité redoutable lorsque l'objectif est l'optimisation de la géométrie. Nous avons pour ce faire utilisé le code VASP, développé par le groupe de J. Hafner [Kre-96].

6. Démarche suivie

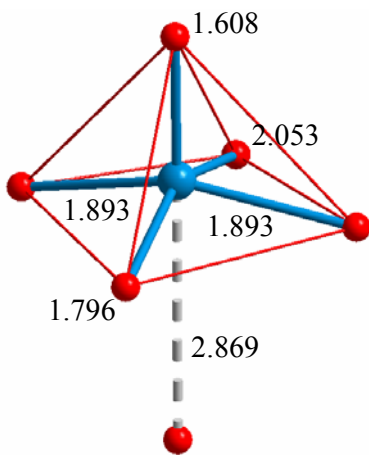
La démarche que nous avons suivie est résumée sur la **figure 12**. A la différence de la méthode FLAPW, où le travail consiste principalement à s'assurer de la convergence du calcul, dans les méthodes OP/PP il faut en plus vérifier que les pseudopotentiels choisis pour représenter les différents atomes permettent de décrire correctement la structure donnée. La première étape de cette étude a donc été de valider les pseudopotentiels choisis pour les atomes d'oxygène, de vanadium et de lithium afin de décrire les systèmes de formulation $Li_xV_2O_5$. La seconde étape a ensuite consisté en l'optimisation de la structure des phases partiellement connues. L'ensemble des structures étant déterminé, nous avons alors calculé les différents potentiels moyens correspondant aux sept plateaux (quatre pour α -CPD et 3 pour γ -CPD), afin de simuler les deux courbes de première décharge.

7. Validation des pseudopotentiels

Comme nous l'avons mentionné auparavant, l'utilisation de méthodes basées sur des pseudopotentiels nécessite de s'assurer de leur validité pour les composés étudiés. Pour ce faire, nous avons optimisé les structures RX des phases connues (α , δ , γ' , γ) que nous avons ensuite comparées à l'expérience (cf. **Figure 13**). Un accord très satisfaisant est obtenu aussi bien pour les paramètres de maille que pour les distances interatomiques. Nos résultats sont rassemblés dans les **tableaux 1, 2 et 3** pour α - V_2O_5 et δ - LiV_2O_5 . L'optimisation de la structure de α - V_2O_5 conduit à des paramètres de maille en très bon accord avec l'expérience (cf. **Tableau 1**) [Enj-86]. Les paramètres de maille optimisés sont surestimés d'environ 1 %, excepté pour le paramètre d'empilement qui est surestimé d'environ 2,5 %. Une justification peut être trouvée dans le fait que les interactions interfeuillettes sont faibles et que, par conséquent, elles ne sont pas entièrement prises en compte dans de tels calculs GGA. Concernant les distances interatomiques au sein de α - V_2O_5 , nous pouvons remarquer que l'environnement pyramidal à base carrée de VO_5 est correctement reproduit par le calcul (cf. **Tableau 2**). Nous retrouvons bien une distance V=O courte apicale (liaison vanadyle optimisée : 1,61 Å) et quatre liaisons V-O plus longues (valeur optimisée moyenne : 1,91 Å).

	$\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$		$\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$	
Paramètres de maille (Å)	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
a	11,51	11,69	11,24	11,35
b	3,56	3,59	9,91	9,97
c	4,37	4,48	3,60	3,63

Tableau 1. Comparaison des paramètres de maille optimisés et expérimentaux des composés $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ et $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$.



Distances (Å)	Exp.	Calc.
V=O ($\times 1$)	1,59	1,61
V-O ($\times 4$)	1,89	1,91
	[1,78 ; 2,02]	[1,80 ; 2,05]
V-O ($\times 1$)	2,79	2,87

Tableau 2. Distances interatomiques optimisées et expérimentales dans $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$.

Distances (Å)	Exp.	Calc.
V=O ($\times 1$)	1,61	1,62
V-O ($\times 4$)	1,91	1,93
	[1,87 ; 1,96]	[1,86 ; 2,01]
Li-O ($\times 4$)	2,07	2,09
	[2,04 ; 2,10]	[2,02 ; 2,15]
Li-O ($\times 2$)	2,38	2,45

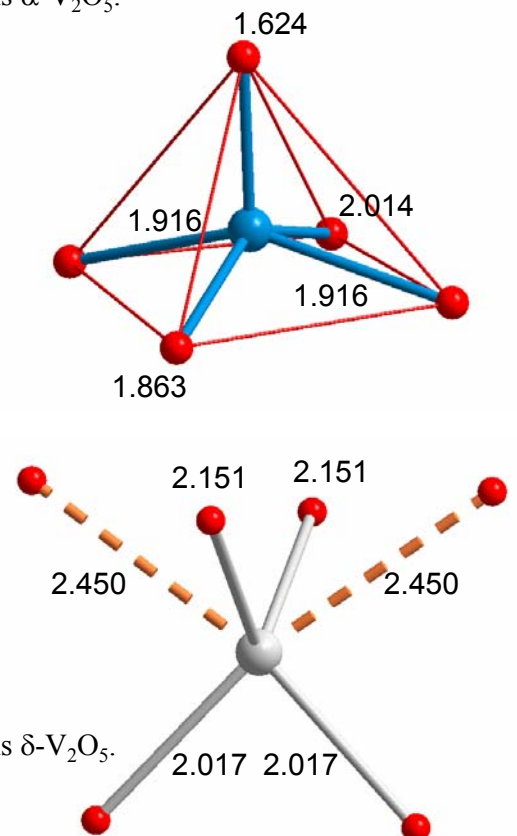


Tableau 3. Distances interatomiques optimisées et expérimentales dans $\delta\text{-V}_2\text{O}_5$.

La sixième liaison qui vient compléter la coordinence pseudo-octaédrique est légèrement surestimée, ce qui montre clairement que la surestimation du paramètre d'empilement est essentiellement due à une description incomplète des interactions interfeuillettes.

De la même façon que pour la phase α , les paramètres de maille et les longueurs de liaisons V-O de la phase δ sont en bon accord avec les données expérimentales (cf. **Tableaux 1 et 3**) [Cava-86]. La coordination du Li est tétraédrique bicappée en accord avec des calculs de Brown (cf. **Encadré 1**). [Bre-91] Pour une coordinence tétraédrique nous obtenons une valence très inférieure à 1 (exp.: 0,781 ; théo.: 0,751). Seule la prise en compte du bicappage du tétraèdre permet d'obtenir une valence proche de un pour le lithium (exp.: 0,996 ; théo.: 0,979). Les longueurs de liaison Li-O sont correctement reproduites. Un accord comparable est obtenu pour les structures γ' - V_2O_5 et γ - LiV_2O_5 [Galy-71, Cocc-91, Cocc-92].

Pour conclure sur cette partie, nous pouvons dire que d'un point de vue structural, les pseudopotentiels que nous avons choisis pour décrire les atomes d'oxygène, de vanadium et de lithium reproduisent correctement la liaison chimique dans les composés $Li_xV_2O_5$. Pour cette raison, nous avons conservé ces pseudopotentiels pour réaliser l'étape suivante, qui consiste à optimiser la structure des composés moins bien connus, afin d'obtenir plus d'informations sur leurs structures.

8. Etude structurale

Comme nous l'avons mentionné précédemment, il nous faut optimiser la structure de toutes les compositions limites, qui sont au nombre de huit, afin de calculer leur énergie totale. Lorsque la structure RX n'est pas connue, il nous faut générer des hypothèses structurales en nous basant sur les données expérimentales disponibles (EXAFS, diffraction des électrons, RMN du lithium...), puis optimiser les géométries proposées. Cette optimisation totale (paramètres de maille et positions atomiques) a également été réalisée en symétrie P1, de façon à autoriser, d'une part un maximum de degrés de liberté pour le déplacement des atomes lors de l'optimisation, ainsi qu'une possible distorsion de la maille. Là encore, le critère principal de sélection entre différents modèles pour un même composé sera l'énergie totale : la plus basse pour la structure la plus stable.

La méthode de valence de liaison développée par I. D. Brown est une approche empirique permettant de corréler la structure chimique à la liaison. Elle permet, entre autres, de définir la coordinence d'un métal afin qu'il ait une valence en accord avec le degré d'oxydation attendu. L'équation que nous avons utilisée est de la forme suivante :

$$s = \exp[-(R - R_0)/B]$$

où R est la longueur de la liaison observée et R_0 la longueur d'une liaison de valence unité. B est le paramètre définissant la pente de la courbe de corrélation (valence de liaison / longueur de liaison). R_0 et B sont des constantes tabulées. Dans le cadre de cette étude nous avons utilisés les paramètres correspondant au lithium, soit : $R_0 = 1,466 \text{ \AA}$ et $B = 0,37$.

Encadré 1. Méthode de valence de liaison [**Bre-91**].

Nous traiterons de manière séparée les phases issues de la première décharge partant de α - V_2O_5 et celles provenant de la première décharge partant de γ - V_2O_5 . En effet, dans le premier cas d'importantes modifications structurales sont observées, alors que dans l'autre cas la structure γ est conservée tout le long de la décharge de $x = 0$ à $x = 2$.

8.1. Première décharge partant de α - V_2O_5 (α -CPD)

Comme le montre la **figure 10**, il nous suffit d'étudier cinq compositions (indiquées par des flèches), afin d'être en mesure de modéliser la CPD partant de α - V_2O_5 . Deux de ces structures (α , δ) ont été préalablement optimisées dans le cadre de la validation des pseudopotentiels que nous utilisons. Il reste donc à déterminer aussi précisément que possible les structures de trois autres phases (ε , ζ et ω) (cf. **Figure 14**).

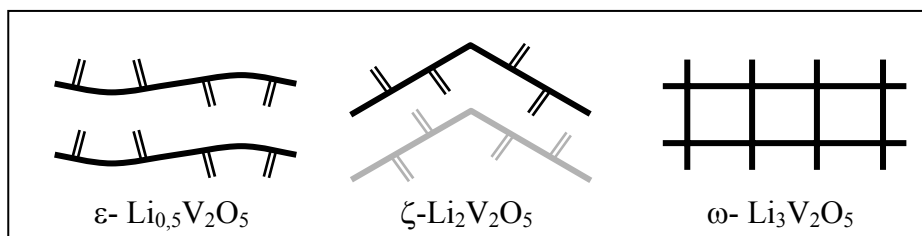


Figure 14. Prediction structurale pour α -CPD

- ε - $Li_{0,5}V_2O_5$

Comme nous l'avons mentionné brièvement dans la troisième partie de ce chapitre, la structure de la phase ε est directement reliée à celle de la phase α , avec un léger "gaufrage" des feuillets V_2O_5 . Le lithium se positionne dans un site trigonal prismatique (un site par V_2O_5) et donc une occupation partielle est attendue. De nombreuses études ont été menées sur les phases de type ε - $Li_xV_2O_5$, dans des conditions expérimentales souvent différentes et conduisant alors à des résultats significativement différents [Cocc-90, Roz-96, Sav-97]. Si nous tentons de résumer les points communs à l'ensemble de ces études, nous pouvons dire que la phase ε a un domaine d'existence fini s'étalant de $x \approx 0,35$ à $x \approx 0,65$. A l'intérieur de cet intervalle, plusieurs phases ε ont été décrites en fonction du taux d'occupation du lithium et de sa mise en ordre dans la structure.

Notre hypothèse structurale est basée sur une étude de Cocciantelli et al., dans laquelle est proposé un modèle structural pour un composé ε - $Li_{0,5}V_2O_5$ obtenu par voie de synthèse

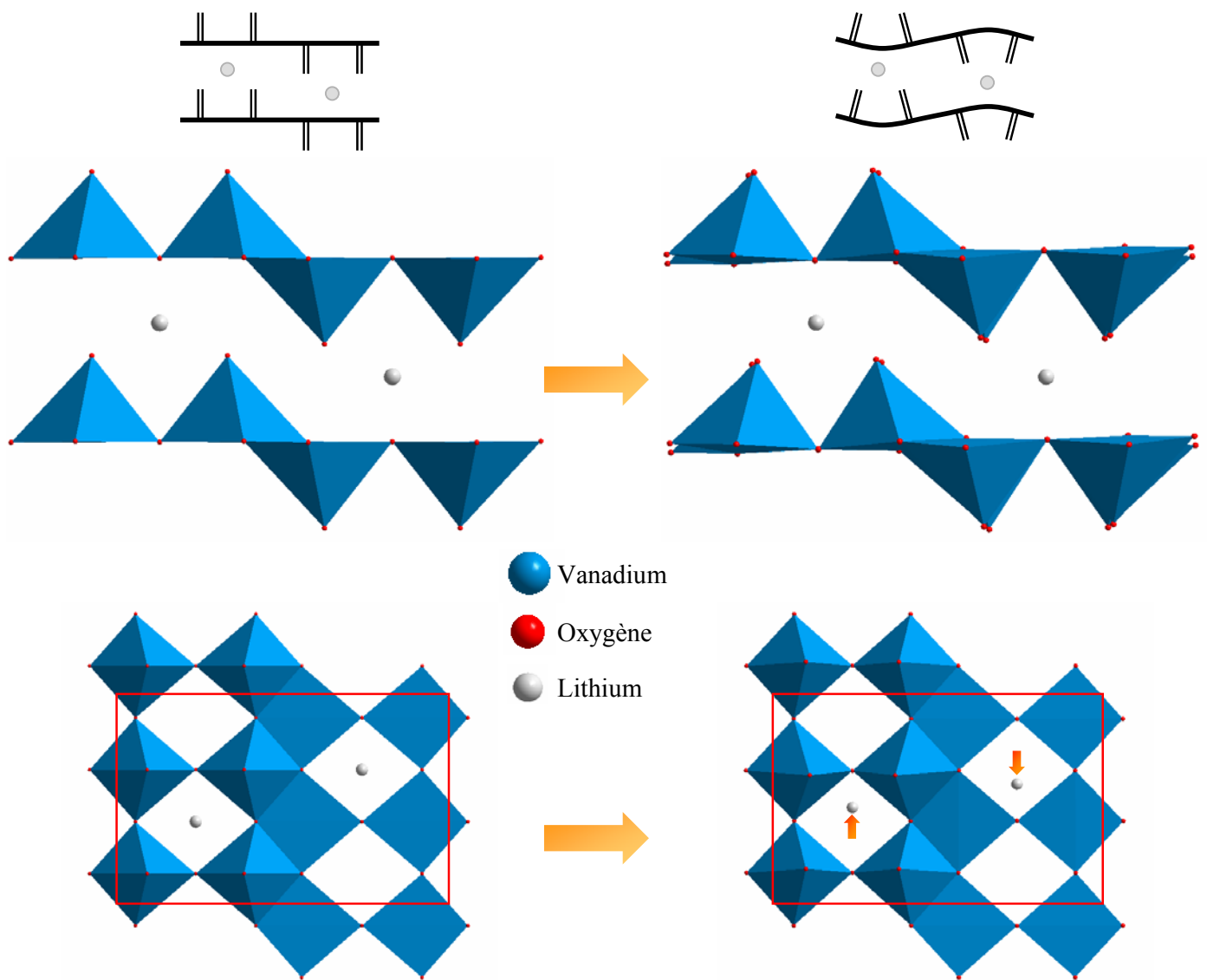


Figure 15. Optimisation géométrique de $\epsilon\text{-Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$.

Paramètres de maille (Å)	$\epsilon\text{-Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$	
	Exp. $P2_1/m$	Calc. P1
a	7,13	7,17
b	11,41	11,42
c	4,52	4,72
α / γ	90°	$90,0^\circ$
β	90°	89,2

Tableau 4. Paramètres de maille calculés et expérimentaux pour $\epsilon\text{-Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$.

électrochimique [Cocc-90]. Comme nous l'avons mentionné précédemment, nous négligeons les domaines de solution solide (variation de potentiel inférieure à 0,02 V) et nous ne considérons que la composition $x = 0,5$. Nous avons considéré un atome de lithium positionné dans un site sur deux selon les directions [100] et [010]. Ce choix conduit à un doublement du paramètre b et à une réduction de la symétrie du groupe d'espace de $Pmmn$ à $P2_1/m$. La structure de départ présente des feuillets non-gaufrés et les atomes de lithium sont positionnés au centre des sites trigonaux prismatiques. Après l'optimisation de géométrie, nous observons l'apparition du gaufrage des feuillets V_2O_5 , qui peut s'expliquer par la distorsion subie par le site du lithium (cf. **Figure 15**). En effet, il est assez fréquent que le site du lithium soit fortement déformé en raison de la tendance naturelle du lithium à rechercher les faibles coordinences, du fait de son fort pouvoir polarisant. Dans le cas présent, le lithium s'est déplacé vers une face triangulaire du site trigonal prismatique (cf **Figure 16**). Il peut être noté qu'après optimisation, le groupe d'espace $P2_1/m$ est conservé, bien que le calcul ne l'imposait pas. Un très bon accord avec l'expérience est trouvé pour les paramètres a et b (cf **Tableau 4**). Le paramètre c quant à lui est surestimé, mais de manière moins importante que dans les travaux reportés par Braithwaite et al.. En effet, dans leur étude, une autre mise en ordre du lithium avait été envisagée, correspondant à l'occupation d'un canal sur deux selon b (cf **Figure 17**). Dans notre cas, les atomes de lithium sont disposés de façon plus homogène dans la structure, pouvant alors créer une stabilisation d'origine électrostatique. Quoiqu'il en soit, la surestimation du paramètre c semble indiquer que la situation est plus complexe qu'un simple demi remplissage du site trigonal prismatique par le lithium. Cet aspect a tout particulièrement été étudié à partir de la diffraction neutronique par J.M. Savariault et P. Rozier [Roz-96, Sav-97].

- ζ - $Li_2V_2O_5$

Jusqu'ici nous avons optimisé la structure des phases α , ε et δ . Ces trois phases sont obtenues lors de transitions de phases réversibles et leurs structures ne diffèrent que très légèrement. Par contre, au-delà de $x \approx 1$, une transition de phase irréversible a lieu conduisant à la formation d'une phase de type γ [Delm-94]. Les différences structurales entre les phases de type α et de type γ ont déjà été discutées dans la troisième partie de ce chapitre. Nous pouvons rappeler qu'une des différences majeures se situe au niveau de l'arrangement des pyramides à base carrée au sein d'un même feuillet. Nous passons en effet d'une alternance

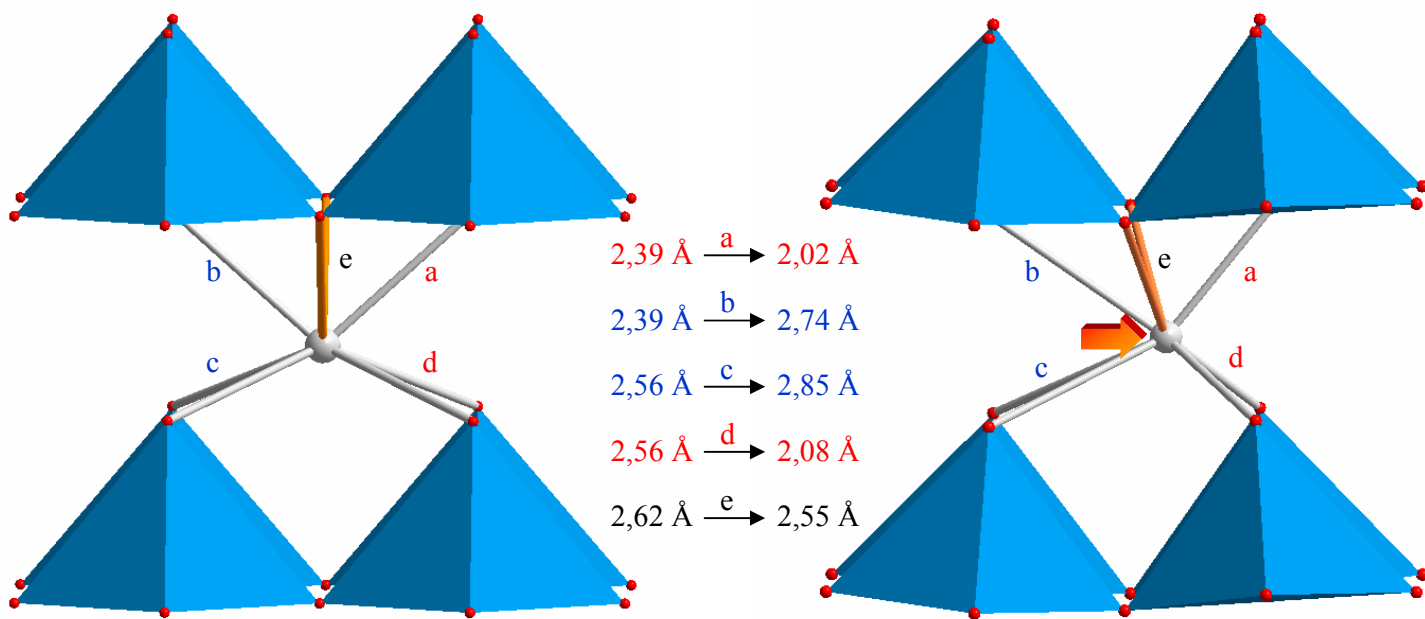


Figure 16. Optimisation géométrique de $\epsilon\text{-Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$.

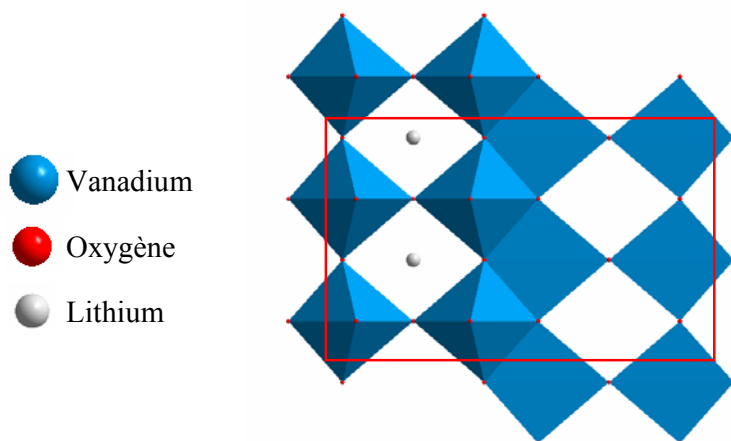


Figure 17. Choix arrangement Li pour $\epsilon\text{-Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ (Braithwaite et al.).

" $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ " à " $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ ", lorsque nous allons de α vers γ . De plus, le plan basal est profondément distordu, avec une forme zigzag.

La structure ζ , décrite par Cocciantelli et al., semble pour ces auteurs être très peu différente de la structure γ [Cocc-92]. La structure hypothétique pour $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ a donc été construite à partir des positions atomiques de $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ (phase haute température), avec les paramètres de maille expérimentaux propres à $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$. Dans cette structure, le premier lithium occupe totalement un site octaédrique. La position exacte du second lithium n'est pas connue. Il a été suggéré par Delmas et al. qu'il pourrait se situer dans un site tétraédrique disponible dans la structure, avec une occupation limitée à 0,4 pour des raisons électrostatiques [Cocc-92]. Quoiqu'il en soit, nous avons choisi de positionner le second lithium de telle sorte qu'il occupe totalement un site tétraédrique (cf. **figure 18**). Suite à l'optimisation de la géométrie de cette hypothèse structurale, nous obtenons des paramètres de maille en bon accord avec l'expérience (cf. **Tableau 5**). L'arrangement atomique conserve la symétrie $Pnma$ et peut être relié au type structural γ . Comme le montre la **figure 19**, la structure est globalement conservée. N'ayant pas de données expérimentales concernant les distances interatomiques, nous pouvons néanmoins analyser les variations par rapport à la structure $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$. Cet aspect de notre étude sera exposé en détail au niveau du chapitre 5. Nous pouvons simplement mentionner que les environnements sont tous conservés. Par contre le site pyramidal à base carrée des atomes de vanadium a une liaison vanadyle de plus en plus lâche. De plus, la sixième liaison V-O correspondant à la coordinence pseudo-octaédrique diminue de façon significative. Ces deux observations sont expérimentalement attendues en raison du degré d'oxydation du vanadium, qui passe de V à IV, de α vers ζ . La coordinence attendue du vanadium pour un degré d'oxydation IV dans un oxyde est, soit une pyramide à base carrée, soit un octaèdre distordu [Zav-99]. Dans le cas présent le vanadium est toujours en environnement pyramidal à base carrée, mais il transite progressivement vers une coordinence octaédrique. Le premier lithium conserve un site octaédrique légèrement distordu. Le second lithium quant à lui, positionné au départ au centre d'un site tétraédrique, se retrouve à proximité d'une face triangulaire partagée par deux tétraèdres. Dès lors, deux situations sont envisageables : ou bien la structure optimisée, avec le second lithium en site bipyramidal à base triangulaire, est la plus stable, ou bien elle est le reflet d'une structure moyenne dans laquelle le lithium occupe alternativement chacun des deux sites tétraédriques.

		$\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$	
Paramètres de maille (Å)	Exp. Pnma		Calc. PI
a	9,80	← 1,0 % →	9,90
b	3,60	← 3,5 % →	3,73
c	10,24	← 2,3 % →	10,48
$\alpha / \beta / \gamma$	90°		90,0°

Tableau 5. Paramètres de maille calculés et expérimentaux pour $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$.

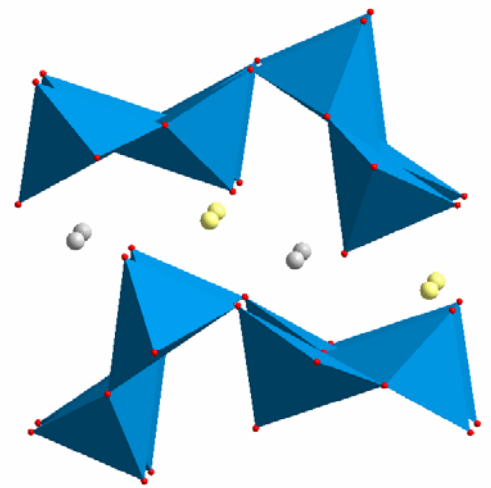


Figure 18. Structure de départ pour le calcul $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$.

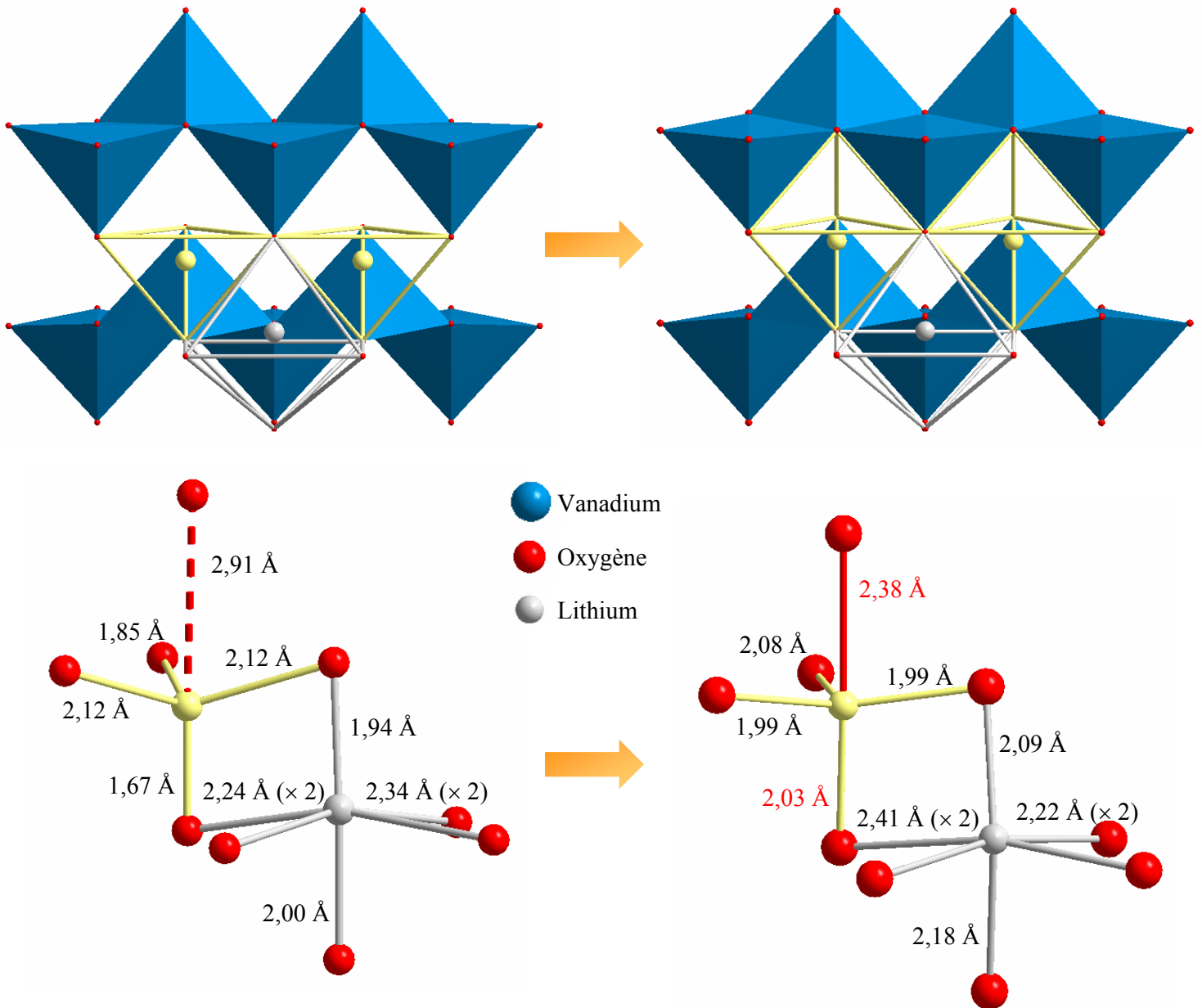


Figure 19. Optimisation de la géométrie de $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ - vue en perspective des structures initiale et finale - environnements oxygénés des deux atomes de lithium.

Nous avons donc optimisé la structure correspondant à cette dernière hypothèse. Là encore, le lithium se déplace du centre des deux tétraèdres pour aller se positionner à proximité du centre du site bipyramidal à base triangulaire. Cette coordinence, bien qu'inhabituelle pour le lithium en environnement oxygéné, offre des distances Li-O en bon accord avec ce qui est généralement observé pour des systèmes équivalents (cf. **Figure 19**). N'ayant aucune donnée expérimentale sur ce second lithium, nous avons décidé de faire un calcul de valence de Brown. Le premier lithium atteint une valence proche de un (theo.: 0.990) uniquement lorsque la totalité de son environnement octaédrique est prise en compte. Concernant le second lithium, sa valence est augmentée de 0,1 unité de valence lorsque le cinquième oxygène est pris en compte (passage du tétraèdre à la bipyramide à base triangulaire). Sa valence est alors proche de un (théo.: 0.976). Une telle coordinence (bipyramide à base triangulaire) pour le second lithium est en bon accord avec le calcul de valence de liaison. L'occupation totale de ce site semble donc être l'unique moyen de minimiser au mieux les répulsions électrostatiques Li-V, en particulier.

- ω - $Li_3V_2O_5$

La dernière structure à définir dans le cas de α -CPD est la phase hautement intercalée : ω - $Li_3V_2O_5$. Elle a fait l'objet de nombreux débats au sein de la communauté, en raison des différences observées selon le mode de synthèse et les différents traitements subis par l'échantillon durant les expériences. Pour résumer, nous pouvons exposer quelques grandes caractéristiques de cette phase:

- cette phase est de type NaCl ;
- les atomes de lithium et de vanadium occupent tous deux les sites octaédriques de la structure type NaCl, contrairement au site pyramidal à base carrée qu'occupe le vanadium dans les phases α , ϵ , δ , γ , et ζ ;
- lorsqu'elle est issue de la première décharge partant de α - V_2O_5 , elle présente un surstructure due à une mise en ordre entre les atomes de lithium et de vanadium ;
- au cours des cycles suivants, la surstructure est perdue et seule une structure de type NaCl est conservée, avec une occupation statistique des sites octaédriques par le vanadium et le lithium.

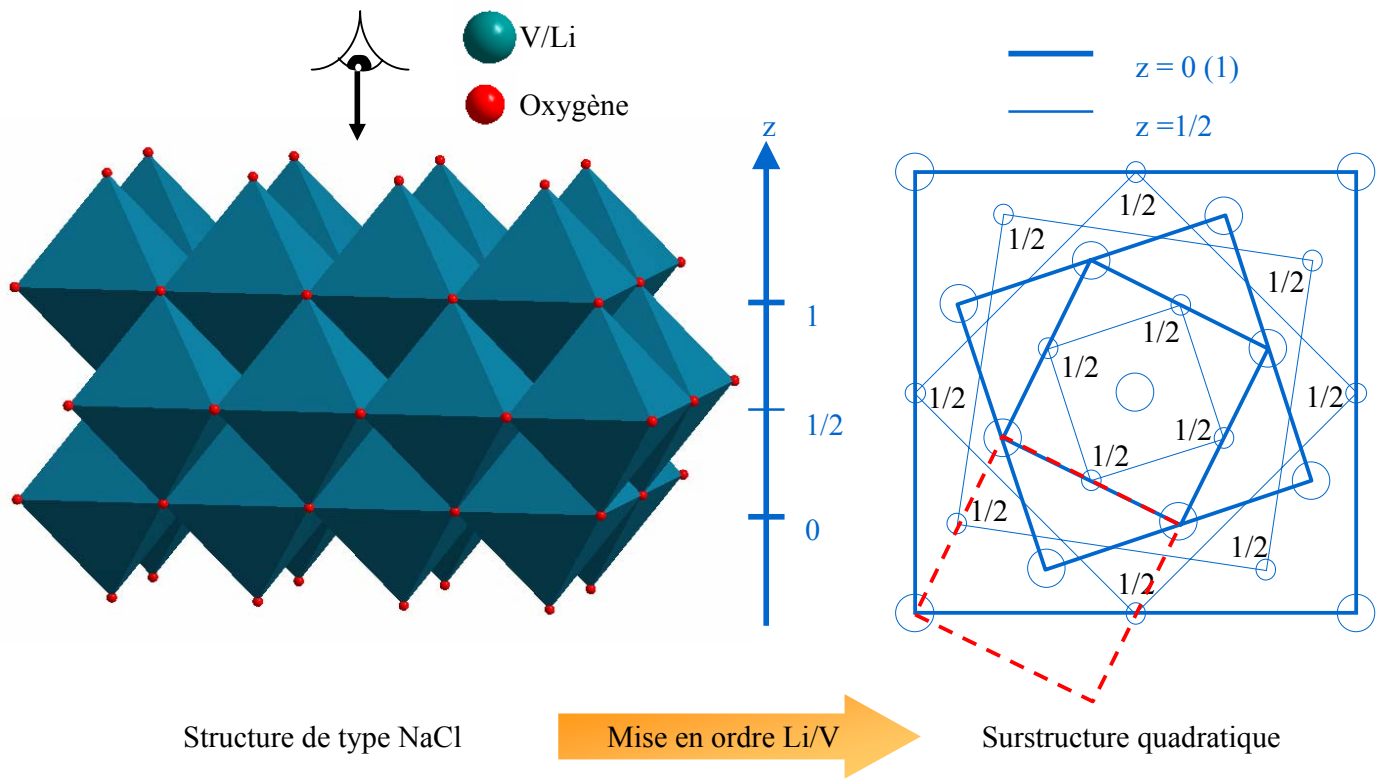


Figure 20. Vue tridimensionnelle de ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ et sa représentation en projection selon l'axe c .

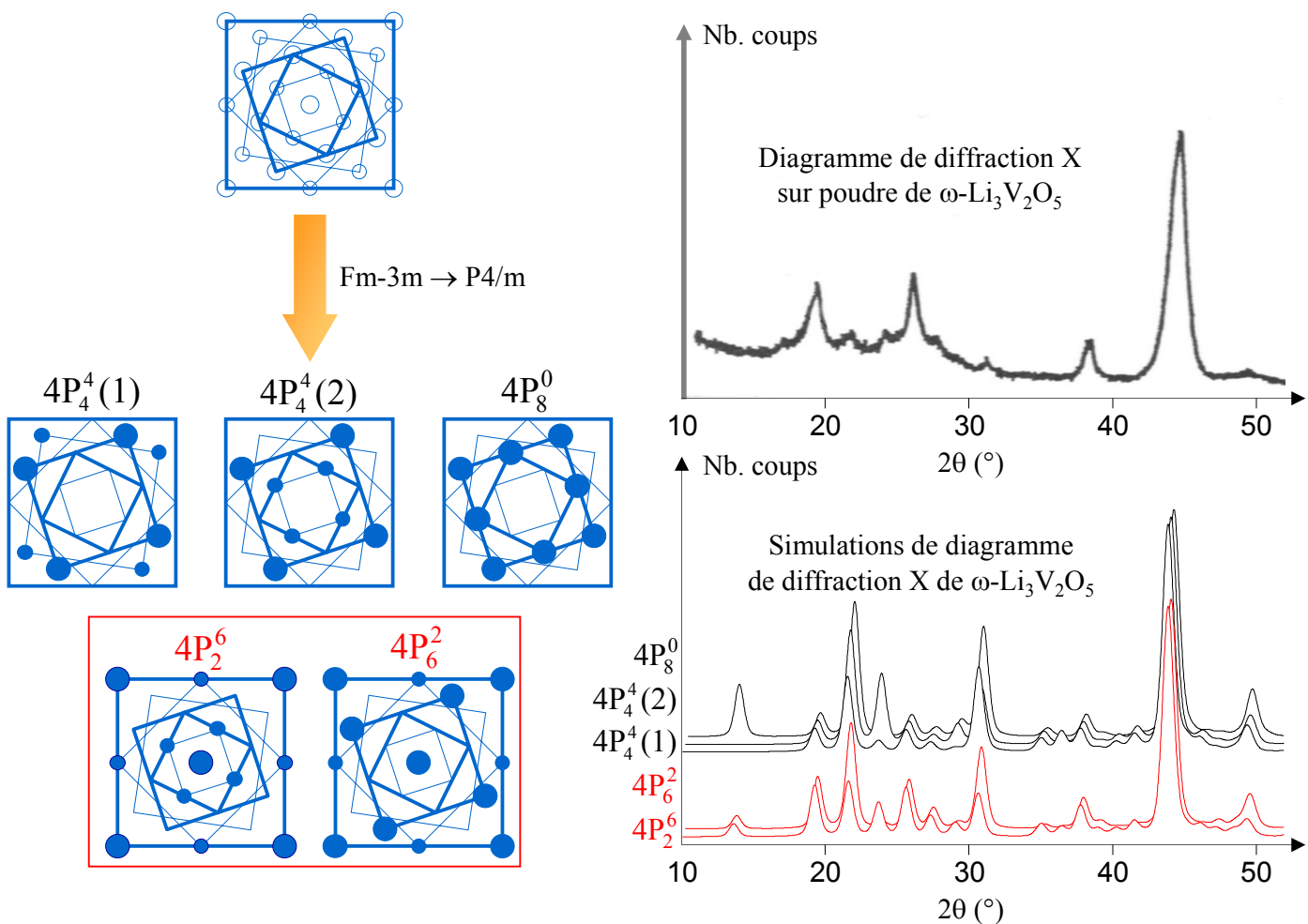


Figure 21. Critère de sélection - simulation diagramme RX - symétrie quadratique.

Ainsi, seule la phase issue de la première décharge présente une mise en ordre Li/V. Une maille de symétrie quadratique a été proposée par Delmas et al. sur la base d'expériences de diffraction électronique [Delm-91, Cogn-93]. Toutefois, aucun modèle de mise en ordre Li/V n'a été proposé à notre connaissance. Nous avons donc considéré comme point de départ à notre étude la surstructure quadratique avec les paramètres de maille suivants : $a = b = 9,23 \text{ \AA}$ et $c = 4,11 \text{ \AA}$ (maille $Li_{12}V_8O_{20}$). Une vue en perspective de ω - $Li_3V_2O_5$, ainsi qu'une représentation schématique de cette maille en projection selon c sont données en **figure 20**. La vue en perspective montre que les sites métalliques (Li ou V) sont tous en coordinence octaédrique. Ces sites métalliques sont également représentés sur la projection selon c de la maille quadratique. Selon qu'ils sont en cote $z = 0$ ou $z = 0,5$, nous les représenterons par des grands ou des petits cercles respectivement. Ce type de représentation nous sera très utile lorsqu'il nous faudra faire la différence entre les différents modèles d'arrangement Li/V.

En effet, il existe un très grand nombre de mises en ordre entre le lithium et le vanadium qui soient compatibles avec la maille quadratique proposée par Delmas et al. Pour cette raison, nous avons pensé à réduire notre champ d'investigation, en considérant dans un premier temps uniquement les structures de plus haute symétrie. L'idée de base est alors de sélectionner des modèles en se fixant deux critères : la comparaison des simulations de diagrammes de diffraction des rayons X au diagramme expérimental et la comparaison des énergies totales des structures optimisées.

Les modèles de plus haute symétrie, en accord avec la maille définie plus haut, sont au nombre de cinq et sont de symétrie quadratique (groupe d'espace : $P4/m$). La **figure 21** illustre ce propos. Partant d'une structure de type NaCl présentant une symétrie cubique (groupe d'espace : $Fm-3m$), nous avons réalisé cinq types d'arrangement atomique abaissant la symétrie au système quadratique. Afin de simplifier la lecture de ces différents modèles, nous avons uniquement représenté les atomes de vanadium. En effet, ils contiennent toute l'information sur la symétrie. Les sites non représentés sont donc occupés par le lithium. Une visualisation de l'axe de symétrie 4 est également donnée à travers la connexion des positions équivalentes par rotation de $\pi/4$ autour de cet axe. Cette connexion génère des carrés dont les arêtes sont en traits fins ou épais selon qu'ils sont dans le plan $z = 0,5$ ou $z = 0$, respectivement. Nous utiliserons également une notation spéciale afin de différencier chaque modèle. Par exemple, $4P_6^2$ signifie que le modèle possède un axe de symétrie 4, que sa maille

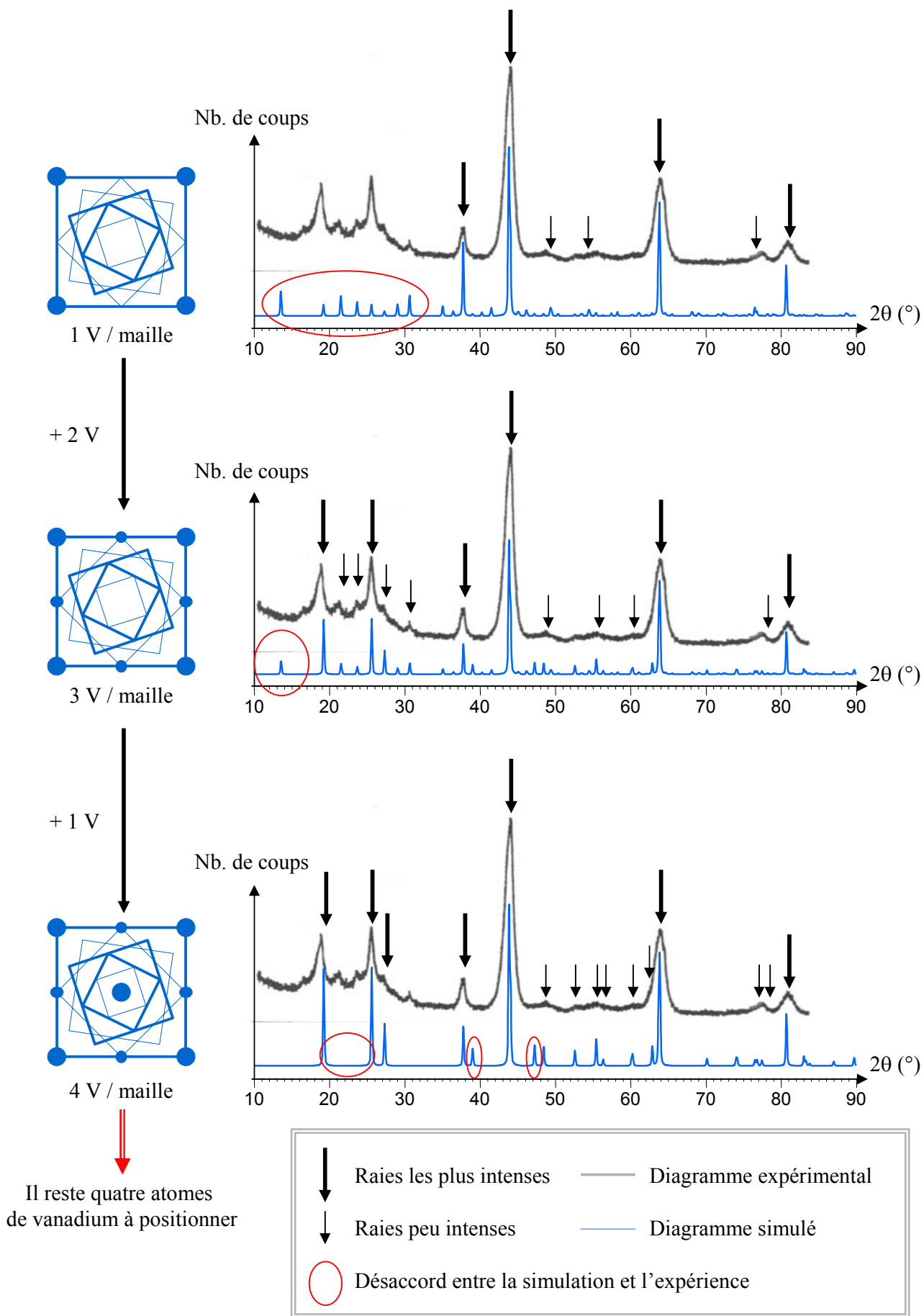
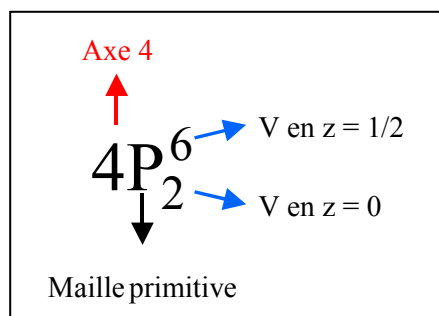


Figure 22. Recherche des positions atomiques contribuant le plus au diagramme RX expérimental.

est primitive et que six atomes de vanadium sont en cote $z = 0$ et deux en cote $z = 0,5$. Dans le cas où deux modèles ont la même notation, nous avons rajouté un numéro d'ordre entre parenthèses.

Si nous considérons les simulations de diagrammes de diffraction des rayons X correspondant à ces cinq structures non relaxées, nous pouvons remarquer que deux d'entre elles donnent un meilleur accord avec l'expérience. Sur la **figure 21**, nous avons tracé uniquement les pics aux bas angles ($10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$), car les différences ne sont pas notables au-dessus de ces valeurs. La comparaison des simulations avec le diagramme expérimental montre des variations importantes d'intensités de pics de diffraction entre 10° et 35° en 2θ . Les deux meilleurs modèles, sur la base de ce critère, sont $4P_2^6$ et $4P_6^2$. Cependant notre comparaison est réalisée entre un diagramme issu d'une structure expérimentale et des structures hypothétiques non relaxées. Qu'en est-il après la relaxation en symétrie P1 des paramètres de maille et des positions atomiques ? L'optimisation réalisée, nous obtenons des simulations très peu différentes, excepté un élargissement des pics (abaissement en symétrie) dû à la relaxation de la structure (relâchement des contraintes sur les paramètres de maille et sur les positions atomiques). Si nous comparons ces différents modèles en terme d'énergie totale, nous confirmons que les structures les plus favorables du point de vue des rayons X sont également les plus stables du point de vue de nos calculs.

Cependant, l'accord entre le diagramme de diffraction X expérimental et les simulations n'est pas parfait. C'est la raison pour laquelle nous avons considéré d'autres mises en ordre Li/V menant à un abaissement supplémentaire de la symétrie. Afin de réduire à nouveau notre champ d'investigation, nous avons simulé les diagrammes de diffraction X correspondant à un grand nombre de mises en ordre Li/V. Cet échantillonnage nous a permis de déceler certaines positions atomiques pour le vanadium essentielles à la bonne simulation du diagramme RX expérimental. Partant de ce constat, nous avons envisagé de définir quelles étaient les positions contribuant le plus aux pics intenses du diagramme et aux pics moins intenses. La **figure 22** résume cet aspect de notre raisonnement. L'idée est de partir d'un composé de formulation $Li_{20}O_{20}$ et de progressivement substituer du lithium par du vanadium, de façon à aboutir à la formulation attendue $Li_{12}V_8O_{20}$. La première étape a consisté en la substitution



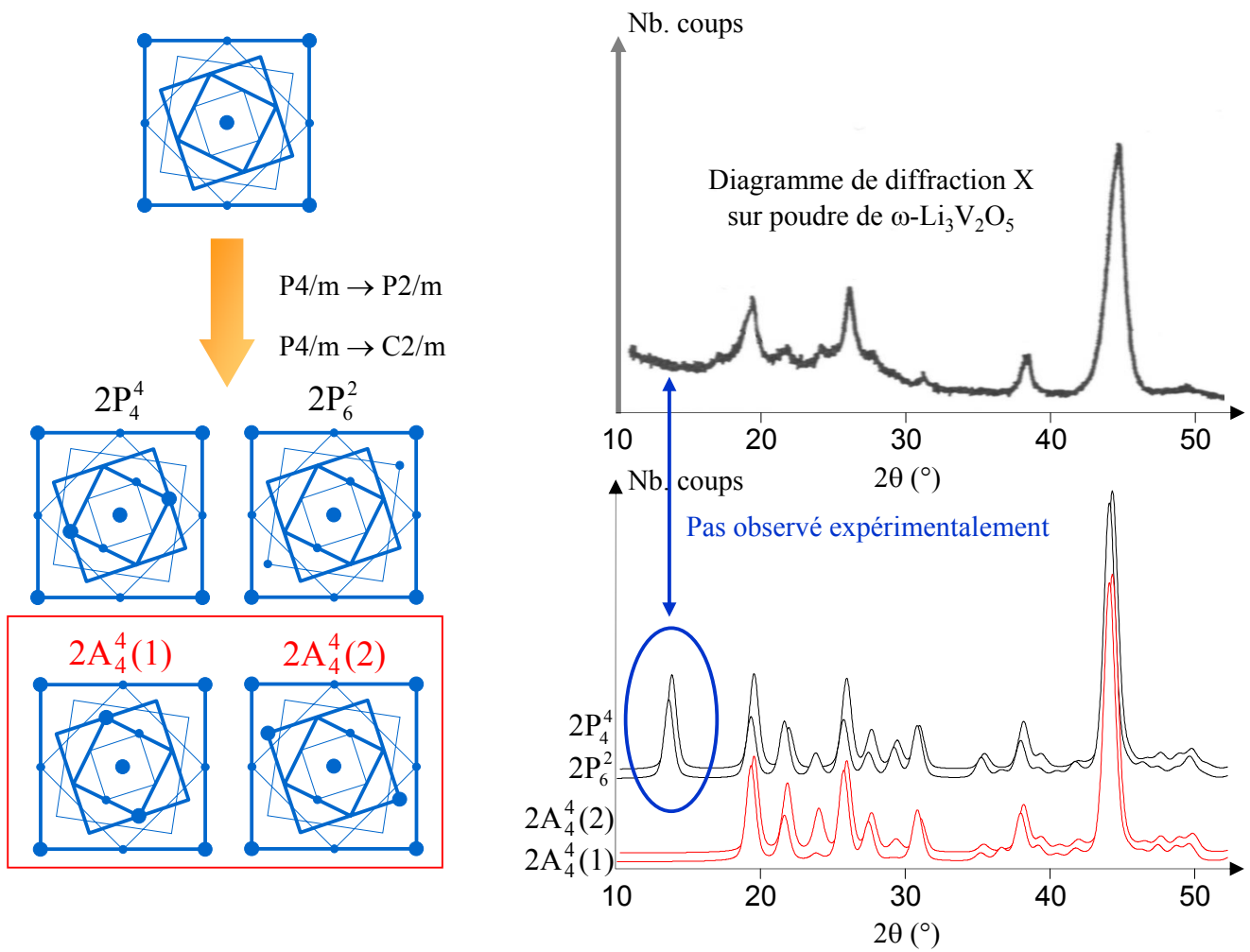


Figure 23. Critère de sélection - simulation diagramme RX - symétrie monoclinique.

d'un atome de lithium par un atome de vanadium aux sommets de la maille quadratique. Le diagramme simulé reproduit les pics de diffraction propres à la structure de type NaCl, mais il ne rend pas compte des intensités diffractées aux bas angles ($2\theta < 35^\circ$). A l'étape suivante, nous avons substitué les atomes de lithium au milieu des faces (**a**, **c**) et (**b**, **c**) par du vanadium, soit deux atomes de vanadium de plus dans la structure. Le diagramme simulé pour cette formulation $Li_{17}V_3O_{20}$ est des plus intéressants. Les intensités respectives des pics simulés précédemment sont de bien meilleure qualité et les intensités diffractées aux bas angles sont reproduites en partie. La substitution d'un quatrième atome de lithium par du vanadium au centre de la face (**a**, **b**) conduit à une simulation où de nombreux pics présents dans le diagramme précédent sont absents. Il semble que le centrage présent dans cette nouvelle structure soit un facteur clef dans l'obtention d'un diagramme en bon accord avec l'expérience. En particulier, la simulation précédente avait un pic aux alentours de $2\theta = 14^\circ$. Or, expérimentalement il ne lui correspond pas d'intensité diffractée. Le centrage induit par la dernière substitution entraîne l'extinction de ce pic. D'un autre côté, les pics aux alentours de $2\theta = 21$ à 24° sont également éteints ce qui expérimentalement n'est pas le cas. L'ensemble de ces observations nous a donc amené à envisager ce modèle structural comme point de départ d'une analyse plus fine des simulations de diagramme de diffraction RX pour des composés de formulation $Li_{12}V_8O_{20}$.

Il ne nous reste donc plus que quatre atomes de vanadium à positionner. Cela nous conduit à redéfinir quatre autres modèles ayant la plus haute symétrie de Laue en accord avec le choix de maille, c'est-à-dire de symétrie monoclinique $2/m$. Une représentation schématique de ces structures ainsi que les simulations de diagrammes de diffraction X correspondantes sont données sur la **figure 23**. Deux de ces arrangements, $2P_2^6$ et $2P_4^4$, donnent des simulations de diagrammes en désaccord important avec l'expérience. En particulier, un pic intense est trouvé à $2\theta = 15^\circ$ pour ces deux simulations, alors que du point de vue de l'expérience il n'est pas observé. Par contre, les deux autres modèles donnent lieu à des simulations présentant de nombreuses similitudes avec l'expérience. Les intensités relatives des pics de diffraction sont beaucoup mieux respectées qu'avec les meilleurs des modèles de symétrie quadratique $4P_6^2$ et le pic à $2\theta = 15^\circ$ est totalement éteint. Nous avons alors décidé d'exclure de nos calculs les deux modèles monocliniques $2P_2^6$ et $2P_4^4$, du fait du désaccord observé entre simulation et diagramme de diffraction X expérimental.

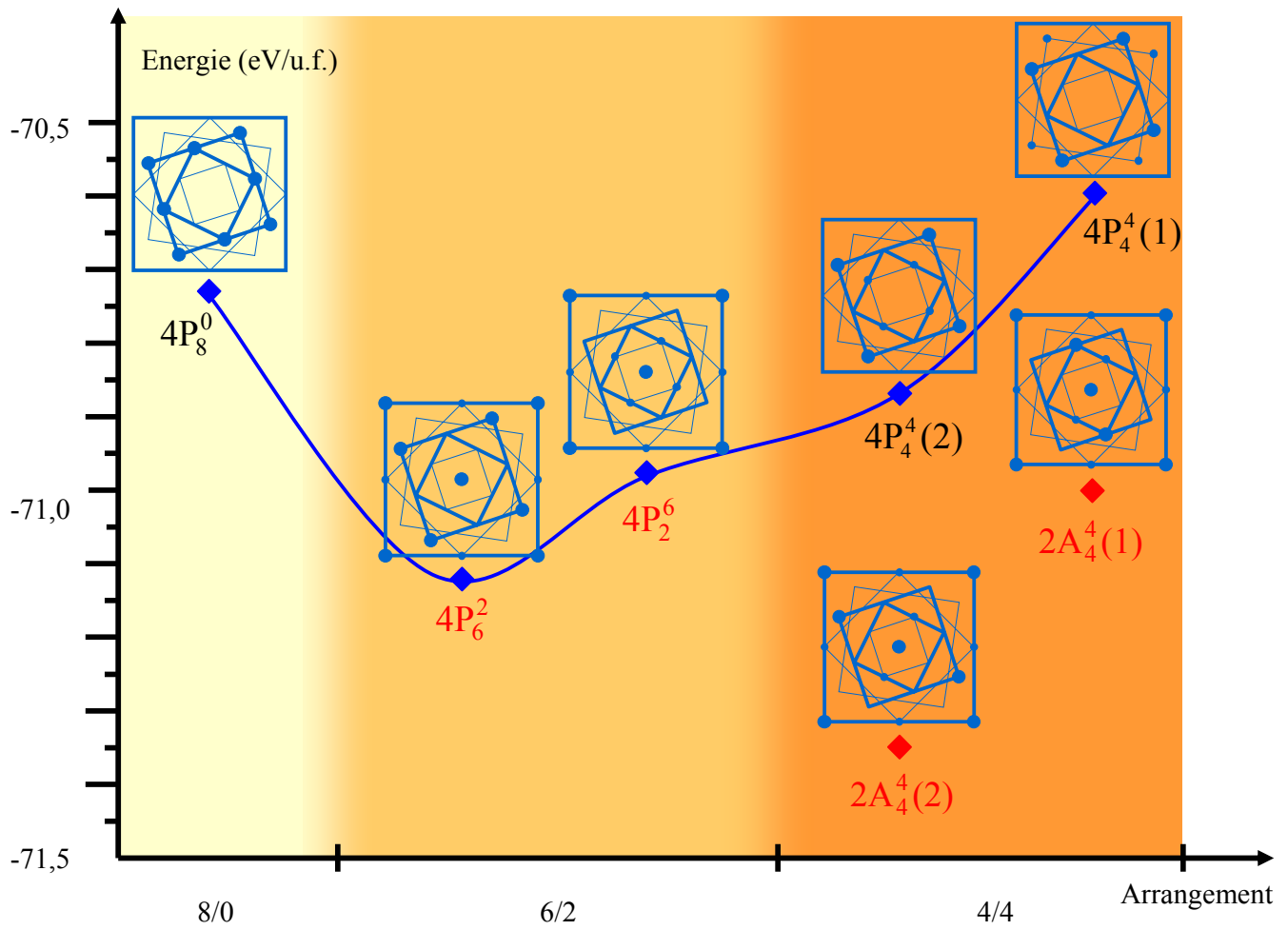


Figure 24. Comparaison énergies totales des différents modèles après relaxation.

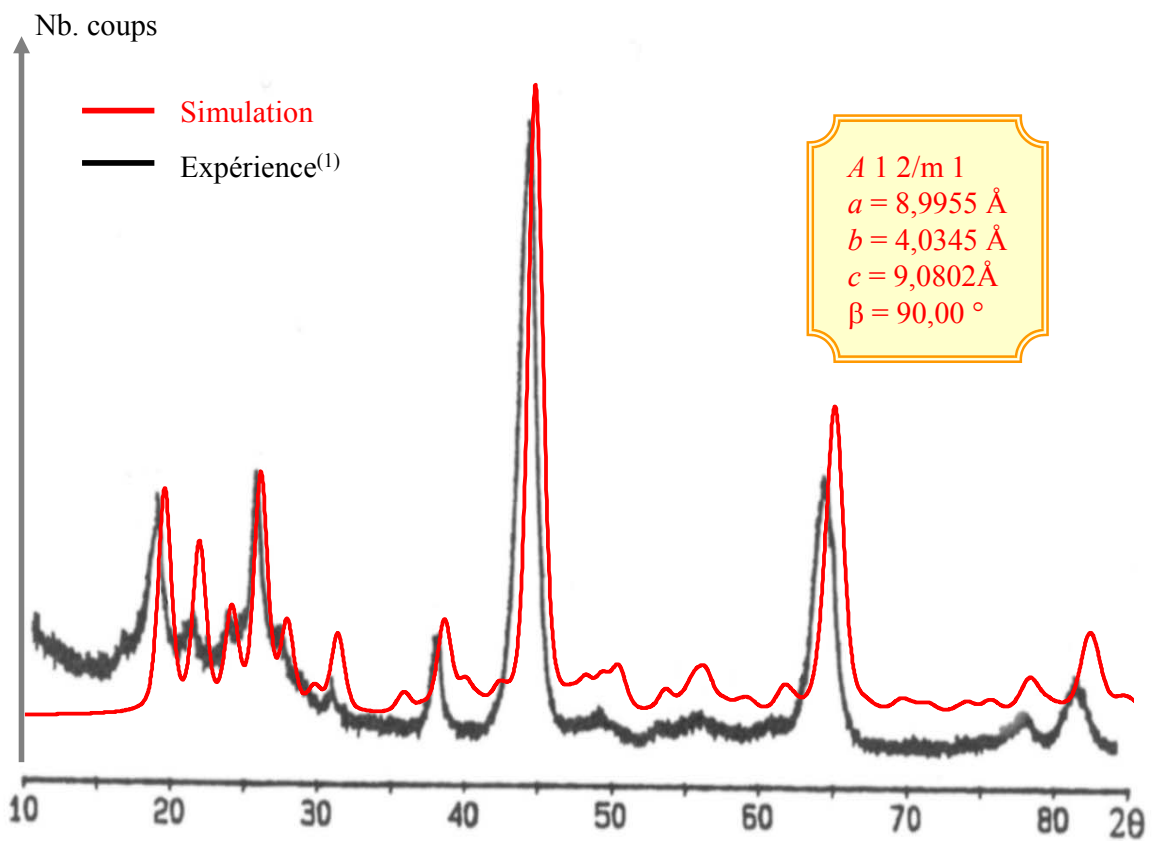


Figure 25. Diagramme RX de ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$.

Les deux structures monocliniques $2A_4^4(1)$ et $2A_4^4(2)$ ont été optimisées, afin de les comparer aux systèmes quadratiques en termes d'énergie totale (cf. **Figure 24**). La structure la plus stable parmi toutes celles que nous avons optimisées correspond à l'arrangement $2A_4^4(2)$. Si nous simulons à présent le diagramme de diffraction X correspondant cette structure, nous obtenons un très bon accord avec l'expérience (cf. **Figure 25**). La surstructure, observée à la fin de la première décharge pour ω - $Li_3V_2O_5$, peut donc être décrite dans une maille pseudo-quadratique comme proposé par Delmas et al., en utilisant le groupe d'espace monoclinique non conventionnel $A2/m$. Deux remarques doivent être faites concernant nos résultats pour ω - $Li_3V_2O_5$. Tout d'abord, l'angle γ de la structure relaxée diffère très légèrement de 90° . Nous avons réalisé un autre calcul en imposant un angle γ de 90° , et nous avons conservé cette structure pour la suite de l'étude, en raison de l'effet négligeable de la distorsion de la maille sur l'énergie totale. Ensuite, les paramètres de maille optimisés que nous obtenons sont inférieurs à l'expérience d'environ 2 %. Un tel comportement n'est pas attendu en GGA, de plus nous n'observons pas d'effet similaire pour les autres phases. Une explication à cette sous-estimation des paramètres de maille pourrait être trouvée dans l'absence de désordre dynamique du lithium au niveau de notre calcul. Un tel comportement du lithium peut en effet entraîner une expansion du volume de maille.

Cette démarche nous a permis de définir les modèles les plus probables, sans avoir à réaliser un seul calcul, uniquement par la simulation de diagrammes de diffraction X que nous avons comparés à l'expérience. L'étape suivante a alors été d'optimiser ces structures afin d'accéder à leur énergie totale. Ces deux critères de sélection se sont avérés complémentaires et, qui plus est, indiquent tous deux la même mise en ordre Li/V. Nous sommes donc progressivement passés d'une description générale de la structure basée sur le type structural NaCl, à une description beaucoup plus fine, apte à proposer la mise en ordre la plus probable pour les atomes de vanadium et de lithium. Cette démarche s'est faite en abaissant progressivement la symétrie ($Fm-3m \Rightarrow P4/m \Rightarrow A2/m$), ce qui est une façon de procéder commune en cristallographie et qui nous a permis de limiter de manière significative notre champ d'investigation.

Pour conclure sur cette étude, nous tenons à résumer la démarche récemment appliquée par E. Sandré, A. Aslanides et al., en vue de déterminer la structure de ω - $Li_3V_2O_5$. Partant d'un

objectif identique au notre, ils sont arrivés à des conclusions très différentes. D'après leur étude, aucune mise en ordre entre le vanadium et le lithium ne permet de reproduire le diagramme de diffraction de ω - $Li_3V_2O_5$ obtenu par Delmas et al. Par contre, la considération d'une structure de type VO ayant une occupation partielle de 0,8 pour l'oxygène, un site cationique sur cinq inoccupé, et les quatre restants occupés de manière statistique par le lithium (3/5) et le vanadium (2/5), leur permet de simuler un diagramme de diffraction RX offrant un accord tout aussi satisfaisant que ce que nous obtenons, dans l'intervalle de 15° à 50° en 2θ [**San-01**].

Ces deux modèles, à première vue contradictoires, conduisent à un résultat similaire avec dans un cas une structure stœchiométrique et dans l'autre cas une structure non-stœchiométrique. D'un point de vue pratique, l'hypothèse d'une non-stœchiométrie semble offrir l'avantage de permettre au lithium de se déplacer dans la structure avec beaucoup plus de facilité que dans le cas de la structure stœchiométrique. Or la mobilité du lithium dans ω - $Li_3V_2O_5$ est telle qu'il est possible de cycler un grand nombre de fois sur cette phase de façon réversible. Ces arguments apparemment contradictoires feront prochainement l'objet d'une collaboration avec E. Sandré et A. Aslanides. A présent, il serait très intéressant de se resituer sur un plan expérimental afin de mieux cerner les caractéristiques structurales propres à la phase ω - $Li_3V_2O_5$.

8.2. Première décharge partant de γ (γ -CPD)

Nous avons jusqu'ici considéré les différentes structures formées au cours de la première décharge partant de α - V_2O_5 . Comme nous avons pu le constater, les changements structuraux sont tels que nous passons d'une structure à caractère bidimensionnel (α), à une structure de type NaCl à caractère tridimensionnel (ω). Si nous nous penchons à présent sur les phases issues de la première décharge partant de γ - V_2O_5 , nous pouvons noter que les changements structuraux de $x = 0$ à $x = 2$ sont minimes. En effet, l'arrangement atomique de type γ est conservé tout au long de la décharge. La phase ζ , commune aux deux CPD, a elle même une structure de type γ , si nous nous basons sur les résultats que nous avons obtenus précédemment. Le seul paramètre qui évolue de manière significative au cours de l'intercalation du lithium est le paramètre d'empilement, c [**Cocc-92**].

Dans le cadre de l'approximation biphasée, il nous faut considérer N (nombre de plateaux)

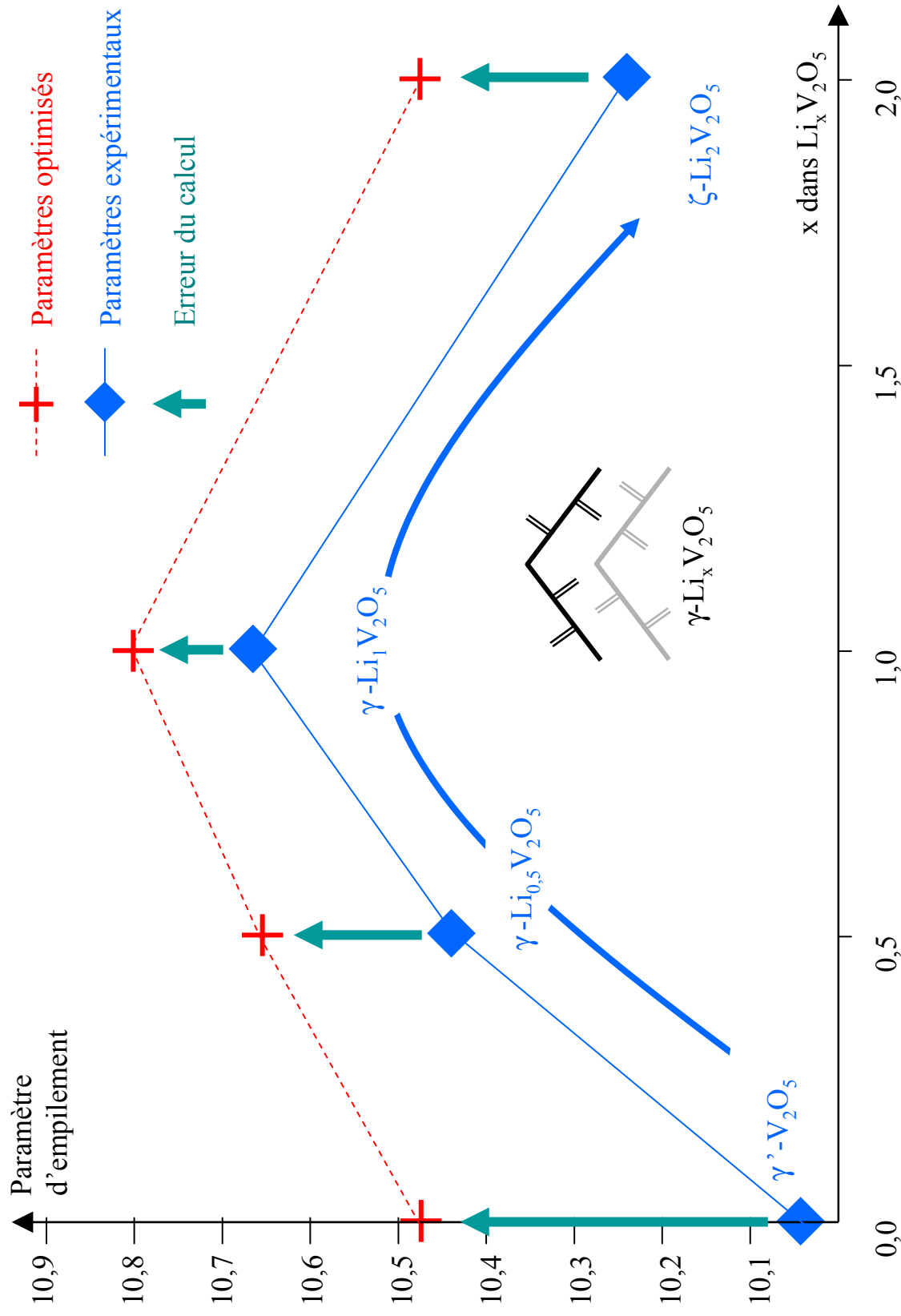


Figure 26. Evolution du paramètre d'empilement en fonction du taux de lithium intercalé dans $\gamma - \text{Li}_x \text{V}_2 \text{O}_5$.

+ 1 compositions limites afin de pouvoir modéliser la courbe électrochimique. Dans le cas de γ -CPD, trois plateaux sont nettement marqués et donc quatre compositions sont à prendre en compte $x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 2$. Trois d'entre elles ont déjà été étudiées : γ' - V_2O_5 et γ - LiV_2O_5 dans la partie validation des pseudopotentiels et ζ - $Li_2V_2O_5$ dans la partie étude structurale. Il nous reste donc à définir aussi précisément que possible la structure la plus probable associée à la composition $x = 0,5$. Les seules données expérimentales dont nous disposons se limitent aux paramètres de maille et au fait que cette phase est proche du type structural γ . Nous sommes donc dans une situation similaire à celle déjà rencontrée pour ζ - $Li_2V_2O_5$. Nous avons défini l'hypothèse structurale à partir de la structure de γ - LiV_2O_5 , avec les paramètres de maille de γ - $Li_{0,5}V_2O_5$. En ce qui concerne la position du lithium, nous avons envisagé une mise en ordre minimisant au maximum les répulsions Li-Li et Li-V. Un atome de lithium est positionné dans un site octaédrique sur deux selon les directions [100] et [010].

La relaxation des positions atomiques, ainsi que des paramètres de maille, dans le groupe d'espace P1 conduit à une structure ayant conservé un arrangement de type γ . Les paramètres de maille optimisés sont également en bon accord avec l'expérience.

En résumé, l'ensemble des phases issues de la première décharge partant de γ' - V_2O_5 sont toutes très proches d'un point de vue structural, ce que le calcul reproduit fidèlement. De même, la comparaison des paramètres d'empilement expérimentaux et théoriques en fonction du taux de lithium inséré est très instructive (cf. **Figure 26**). Le calcul surestime systématiquement les paramètres de maille, ce qui est généralement attendu dans le cadre de l'approximation des gradients conjugués (GGA). De la même manière que pour α - V_2O_5 , l'erreur sur le paramètre c optimisé est plus importante dans le cas de la phase non intercalée, que pour les phases intercalées. Cette observation trouve à nouveau son explication dans la difficulté (en DFT) de décrire correctement les faibles interactions à l'origine de la cohésion des feuillets entre eux lorsque le lithium n'est pas présent. Le lithium, par sa présence entre les feuillets, ajoute une interaction de type ionique, interaction mieux reproduite par le calcul. Finalement, il est tout à fait remarquable que le calcul reproduise la diminution du paramètre c lorsque nous atteignons une occupation totale du second site par le lithium, soit $x = 2$. En effet, de notre point de vue, ceci est un argument supplémentaire en faveur de l'idée que le second lithium est correctement positionné dans la structure ζ - $Li_2V_2O_5$. L'occupation totale du site bipyramidal à base triangulaire semble bien être le moyen le plus efficace pour minimiser

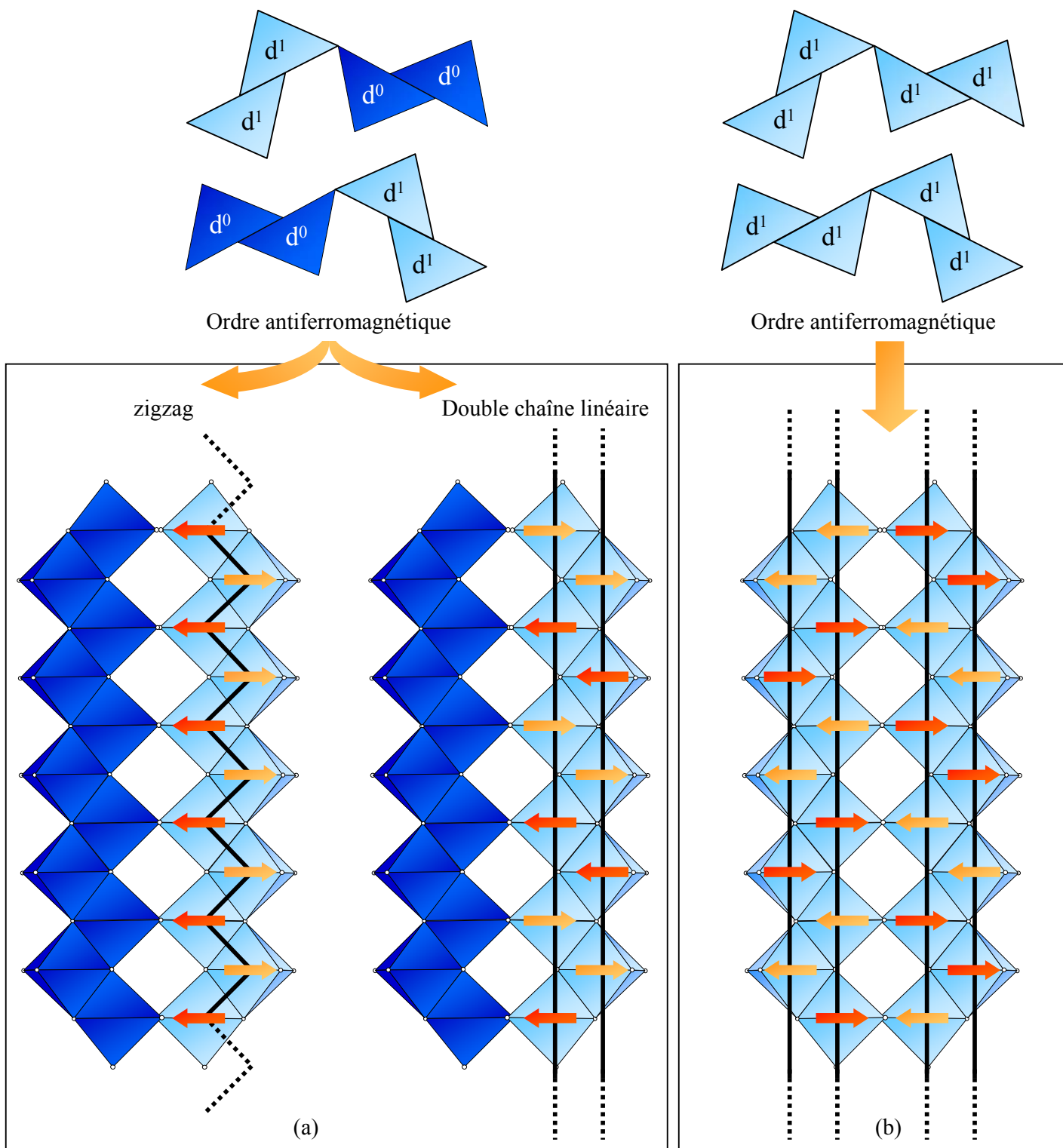


Figure 27. Magnétisme dans $\gamma\text{-Li}_1\text{V}_2\text{O}_5$ (a) et $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ (b).

Energie (eV/u.f.)	Non-magnétique	Magnétique	$\Delta E_{(MG-NMG)}$
$\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$	-63,992	-64,097	-0,105
$\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$	-67,468	-67,862	-0,394

Tableau 5. Energies correspondant aux systèmes magnétiques et non-magnétiques de $\gamma\text{-Li}_1\text{V}_2\text{O}_5$ et de $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$.

les répulsions électrostatiques, de telle sorte que nous n'observons pas une expansion du volume selon l'axe c après l'optimisation.

9. Prise en compte de la mise en ordre magnétique

Si nous reprenons le déroulement de notre démarche exposée sur la **figure 12**, nous avons validé les pseudopotentiels utilisés dans cette étude, puis nous avons déterminé l'ensemble des structures nécessaires au calcul des potentiels moyens. Avant d'exposer nos résultats, il nous faut envisager l'effet possible d'un ordre de charge et de spin sur l'énergie totale des systèmes constitués de vanadium au degré d'oxydation IV. Pour ce faire, nous avons réalisé des calculs spin-polarisés pour les deux composés γ - LiV_2O_5 et ζ - $Li_2V_2O_5$. Les données expérimentales concernant les propriétés magnétiques de ζ - $Li_2V_2O_5$ sont inexistantes à notre connaissance. Par contre γ - LiV_2O_5 est connu pour être un composé présentant un comportement magnétique du type chaîne 1D d'Heisenberg portant des spins $1/2$. Nous nous sommes donc inspirés de ce modèle pour ζ - $Li_2V_2O_5$.

9.1. Structure magnétique de γ - LiV_2O_5

Comme nous venons de le mentionner, γ - LiV_2O_5 présente un comportement magnétique du type chaîne 1D d'Heisenberg portant des spins $1/2$. Cet ordre magnétique est associé à une ordre de charge. En effet, il y a deux types de vanadium (V_1 et V_2) dans cette structure, lesquels s'arrangent en chaîne zigzag entre vanadium de même type. Cette chaîne zigzag peut également être vue comme issue de l'association de deux chaînes linéaires de pyramides à base carrée liées par leurs arêtes. Les connections entre pyramides à base carrée dans une même chaîne se font par leurs sommets. La structure γ - LiV_2O_5 est donc telle qu'une chaîne zigzag sur deux sera porteuse de la charge transférée par le lithium. Nous aurons une chaîne zigzag où les atomes de vanadium auront la configuration électronique d^1 , connectée par les sommets des pyramides à une chaîne où les atomes de vanadium seront d^0 . En accord avec cet ordre de charge et le comportement magnétique de γ - LiV_2O_5 , deux structures magnétiques sont envisageables : l'une présentant un ordre antiferromagnétique (AF) le long de deux chaînes linéaires infinies, l'autre un ordre AF le long d'une chaîne zigzag. Ces deux modèles sont présentés sur la **figure 27a**. Récemment, M. Isobe et Y. Ueda ont proposé une structure magnétique correspondant à ce comportement sur la base d'une étude de la susceptibilité magnétique et de la conductivité électrique de ce système [Isob-99]. A travers cette étude, il

apparaît que l'intégrale d'échange entre deux vanadium à travers les sommets des pyramides à base carrée VO_5 (selon l'axe **b**) est estimée être trois fois plus grande qu'à travers les arêtes. De ce fait, la structure magnétique de γ - LiV_2O_5 peut être considérée comme étant une double chaîne linéaire infinie, plutôt qu'une chaîne zig-zag infinie. Nous nous sommes donc basés sur cette structure magnétique, afin d'évaluer l'incidence des propriétés magnétiques de γ - LiV_2O_5 sur le potentiel électrochimique calculé (cf. **Figure 27b**).

9.2. Hypothèse de mise en ordre magnétique pour ζ - $Li_2V_2O_5$

Pour le composé ζ - $Li_2V_2O_5$, nous sommes partis de la structure magnétique de γ - LiV_2O_5 , avec cette fois-ci l'ensemble des atomes de vanadium en configuration électronique d^1 . Nous avons également testé l'hypothèse d'une chaîne zigzag de vanadium d^2 connectée à une chaîne d^0 . Ce système s'avère instable comparé au premier modèle (tous les atomes de vanadium d^1). La structure magnétique que nous avons sélectionnée pour nos calculs est donc basée sur un ordre AF similaire à celui estimé pour γ - LiV_2O_5 pour un type de vanadium (cf. **figure 27b**). L'ordre magnétique entre deux chaînes zigzag de deux vanadium différents a été choisi de type AF, sachant que cette interaction est faible et donc que ce choix n'aura que très peu d'incidence sur nos résultats.

Le **tableau 5** résume nos résultats, à travers une comparaison de l'énergie obtenue pour les phases magnétiques et non-magnétiques. Il y apparaît clairement que les deux structures magnétiques sont plus stables que les structures non-magnétiques. Ceci va dans le sens des observations expérimentales pour la phase γ . Il semble donc, au vu de nos résultats que la phase ζ est également magnétiquement ordonnée. En effet, le modèle AF considéré conduit à un abaissement d'énergie considérable par rapport au système non-magnétique (environ 0,4 eV/ u.f.). L'ensemble de ces arguments nous a conduit à tenir compte des propriétés magnétiques de ces deux phases, pour le calcul des potentiels moyens et de la simulation des premières décharges partant de α - V_2O_5 et de γ - V_2O_5 .

N.B.: Les possibles propriétés magnétiques des autres phases n'ont pas été prises en compte. En particulier, la phase δ - LiV_2O_5 présente, comme γ - LiV_2O_5 , un degré d'oxydation moyen pour le vanadium de 4,5. Toutefois, dans le cas de la phase δ , il n'y a pas d'ordre de charge comme dans la phase γ . Les atomes de vanadium portent tous une demi-charge et n'ont pas une configuration électronique d^1 . L'absence de vanadium d^1 nous a semblé être un

α -CPD	E (eV/u.f.)	γ -CPD	E (eV/u.f.)
α -V ₂ O ₅	-59,089	γ' -V ₂ O ₅	-58,992
ϵ -Li _{0,5} V ₂ O ₅	-61,558	γ -Li _{0,5} V ₂ O ₅	-61,545
δ -Li ₁ V ₂ O ₅	-63,943	γ -Li ₁ V ₂ O ₅	-64,097
ζ -Li ₂ V ₂ O ₅	-67,862	ζ -Li ₂ V ₂ O ₅	-67,862
ω -Li ₃ V ₂ O ₅	-71,125		

Tableau 6. Energies utilisées pour le calcul des potentiels électrochimiques.

facteur suffisant pour négliger l'effet des propriétés magnétiques de $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ sur le calcul du potentiel électrochimique.

10. Simulation des courbes de première décharge

A présent que nous disposons de l'ensemble des structures et que nous avons défini celles pour lesquelles nous allons considérer les propriétés magnétiques, nous pouvons envisager la simulation de $\alpha\text{-CPD}$ et $\gamma\text{-CPD}$. Nous nous sommes placés dans le même cadre d'approximation que Ceder et al., excepté que nous tenons compte des modifications structurales induites par l'intercalation du lithium. L'approximation que nous faisons consiste à considérer que le comportement électrochimique de V_2O_5 est essentiellement basé sur des phénomènes biphasés. De ce fait, nous calculons uniquement des potentiels moyens correspondant à chaque réaction biphasée. Dans ce contexte, l'évaluation du potentiel d'intercalation moyen requiert uniquement le calcul de trois énergies totales : le lithium métallique (structure cubique centrée) et les deux phases limites pour le composé d'intercalation (V_2O_5).

$$\bar{V}(x_1, x_2) = \frac{-[E_{Li_{x_2}V_2O_5} - E_{Li_{x_1}V_2O_5} - (x_2 - x_1)E_{Li}]}{(x_2 - x_1)} \quad (4.3)$$

où E correspond à l'énergie interne totale et x_1 et x_2 aux compositions limites.

La **figure 28** retrace l'ensemble de nos résultats obtenus à partir des énergies totales reportées dans le **tableau 6**. Les courbes de premières décharges idéalisées sont représentées en rouge ($\gamma\text{-CPD}$) et en bleu ($\alpha\text{-CPD}$). Les potentiels moyens expérimentaux sont indiqués par des carrés de même couleur que les courbes correspondantes et les potentiels calculés sont représentés par des croix. Il est à noter qu'une augmentation systématique de 0,4 eV a été appliquée aux potentiels déduit de nos calculs GGA. Cette sous-estimation du potentiel électrochimique est due en grande partie à la surestimation de l'énergie de cohésion du lithium au niveau de l'électrode négative (lithium métallique) [Ayd-97]. En effet, la surestimation de cette quantité entraîne une sous-estimation du potentiel électrochimique calculé (cf équation 4.2). Quoiqu'il en soit, une fois ce déplacement systématique opéré, nous observons que les potentiels calculés reproduisent les différentes variations observées expérimentalement. En particulier, en $x = 1,5$ nous prédisons un potentiel de 2,01 V, soit 2,41 V une fois que nous lui

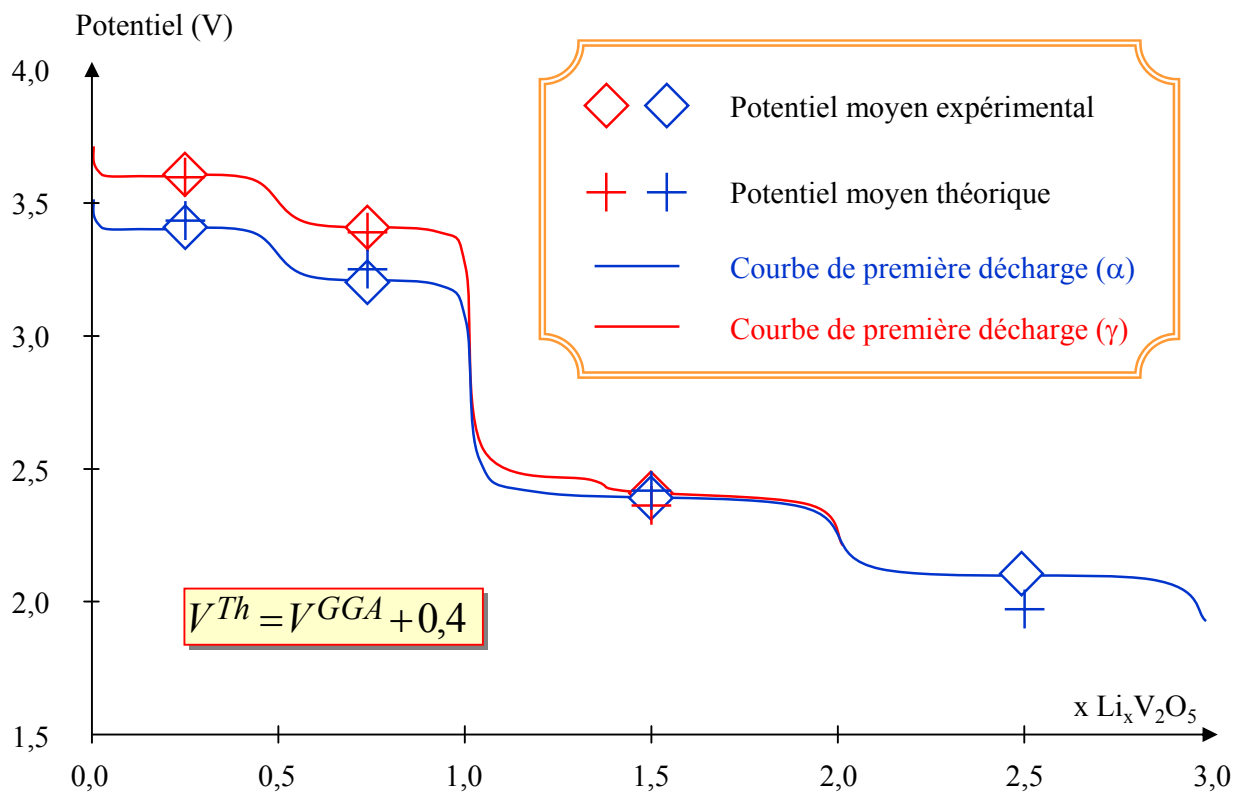


Figure 28. Comparaison des potentiels moyens expérimentaux et théoriques.

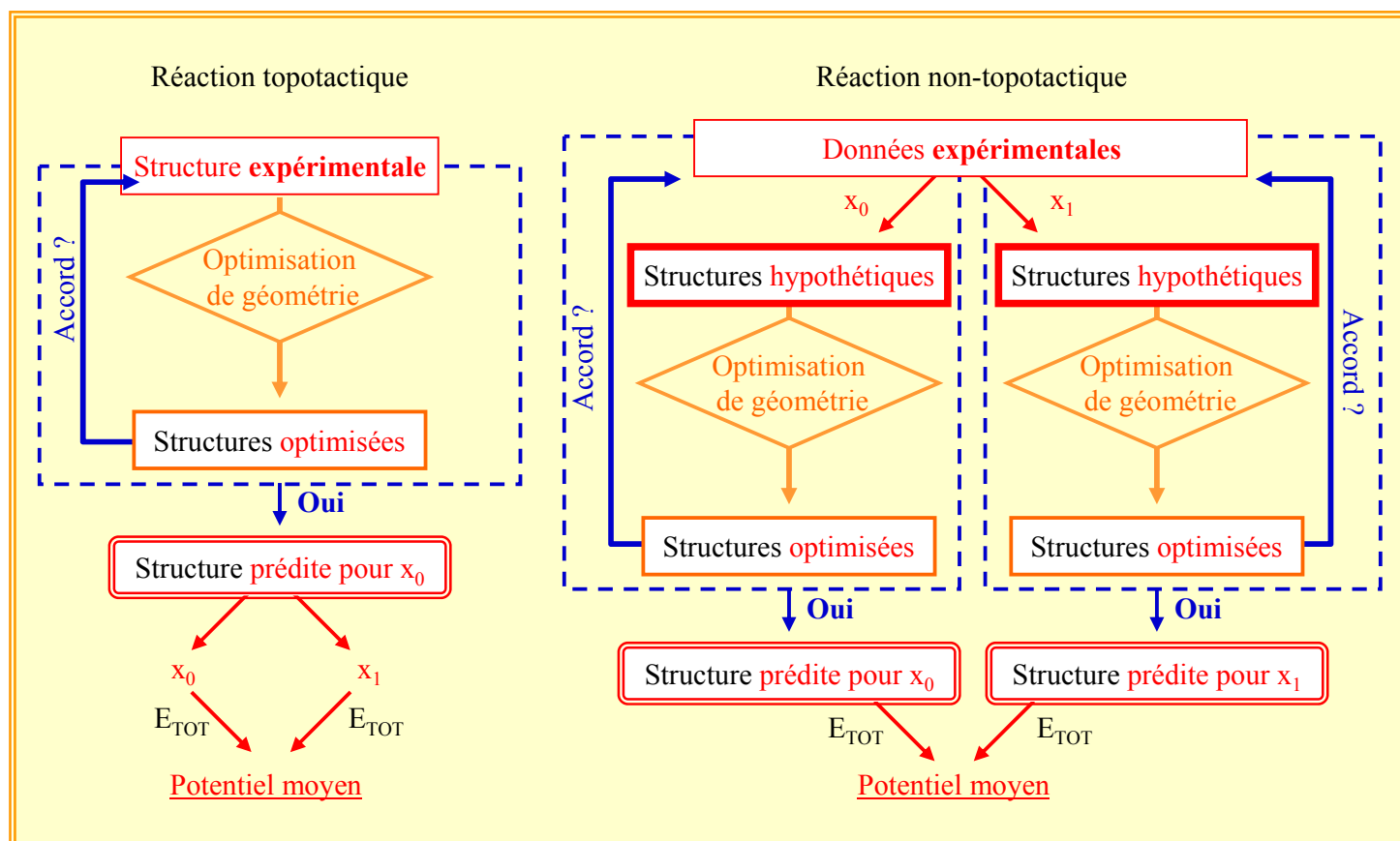


Figure 29. Calcul du potentiel dans le cas de réactions topotactiques et non-topotactiques.

ajoutons le décalage systématique. Le potentiel observé expérimentalement est d'environ 2,4 V, ce qui semble confirmer que l'ordre magnétique que nous avons choisi est le bon. Dans le cas du système non-magnétique, le potentiel calculé atteint une valeur inférieure de 0,4 V à celle obtenue dans le cas magnétique (soit la différence d'énergie entre les structures magnétiques et non-magnétiques). De la même façon, la simulation est améliorée dans le cas où nous tenons compte des propriétés magnétiques de γ - LiV_2O_5 .

11. Conclusions

D'un point de vue méthodologique, il apparaît essentiel de différencier la façon d'étudier les systèmes pour lesquels l'insertion de lithium se fait de manière topotactique de ceux pour lesquels cette insertion se fait de manière non-topotactique. En effet, comme l'illustre la **figure 29**, le calcul du potentiel moyen nécessite dans le second cas de passer par une étape supplémentaire de résolution structurale pour chaque composition limite. Dans le premier cas, seule l'optimisation de la structure squelette est essentielle, du fait de sa "conservation" tout au long du processus d'intercalation.

Du point de vue de la première décharge partant de α - V_2O_5 , nous avons vu que les changements structuraux au cours de l'intercalation de lithium dans la structure étaient importants. Cela nous a amené à étudier la structure des phases pour lesquelles les informations structurales étaient incomplètes (ϵ - $Li_{0,5}V_2O_5$, ζ - $Li_2V_2O_5$ et ω - $Li_3V_2O_5$). La démarche que nous avons appliquée, couplant simulation de diagrammes RX et optimisation de géométrie d'hypothèses structurales, nous a permis d'accéder à des structures offrant un très bon accord avec l'expérience. Nous avons, entre autres, été capable de reproduire le plissement du feuillet [V_2O_5] lorsque nous passons de la phase α à la phase ϵ . L'origine de cette déformation est justifiée par la déformation du site trigonal prismatique du lithium. Concernant la structure ζ - $Li_2V_2O_5$, nous avons obtenu une structure stable dans laquelle le second lithium occupe complètement un site bipyramidal à base triangulaire. Cette coordinence inhabituelle semble être le meilleur moyen de minimiser les répulsions inter-cationiques. Au niveau de la phase quadratique de ω - $Li_3V_2O_5$, nous avons réussi à obtenir une mise en ordre Li/V permettant de simuler avec un accord très satisfaisant le diagramme de diffraction X sur poudre obtenu par Delmas et al..

Du point de vue de la première décharge partant de γ' - V_2O_5 , nous avons vu que les

changements structuraux au cours de l'intercalation de lithium dans la structure sont minimales, excepté une augmentation du paramètre d'empilement jusqu'à $x = 1,4$ puis une forte diminution pour $x = 2$. Cette variation du paramètre d'empilement avec le taux d'intercalation est reproduite par nos calculs. En particulier, nous observons la forte diminution du paramètre c de la structure ζ - $Li_2V_2O_5$. Cette observation valide notre modèle structural pour la phase ζ et donc l'occupation par le second lithium du site bipyramidal à base triangulaire.

Du point de vue de la simulation du comportement électrochimique, nous reproduisons très fidèlement l'ensemble des variations du potentiel en fonction du taux d'intercalation. La part que jouent les phénomènes magnétiques dans l'évolution du potentiel n'est pas négligeable. En effet, pour $x = 1,5$, c'est-à-dire au cours de la transition entre les phases δ - LiV_2O_5 et ζ - $Li_2V_2O_5$, nous observons une augmentation de 0,4 V du potentiel calculé lorsque nous prenons en compte les propriétés magnétiques de la phase ζ . Cet aspect de l'étude nous a d'ailleurs amené à envisager une structure magnétique hypothétique pour ζ - $Li_2V_2O_5$, en nous basant sur la structure magnétique de γ - LiV_2O_5 proposée par M. Isobe et Y. Ueda. L'accord obtenu entre courbes expérimentales et potentiels moyen calculés nous amène à penser que la structure antiferromagnétique que nous proposons pour ζ - $Li_2V_2O_5$ est adéquate.

Cette étude, essentiellement basée sur la détermination structurale et la simulation du comportement électrochimique de V_2O_5 , répond en partie à certaines interrogations concernant les arrangements structuraux et le type de transition de phase. Par contre, il demeure énormément de questions non résolues : quelle est l'origine des variations de potentiel en fonction du taux d'intercalation ? Pourquoi observons-nous une chute importante de potentiel aux alentours de $x = 1$ et pourquoi l'observons nous aussi bien dans α -CPD que γ -CPD ?

Afin de répondre à toutes ces questions, nous allons à présent aborder le dernier chapitre de cette thèse. Ce chapitre se veut essentiellement basé sur la discussion de phénomènes et la proposition d'explications. Pour cette raison, nous allons l'aborder à travers l'étude de la liaison chimique dans le système $Li_xV_2O_5$, puis nous allons élargir notre champ de réflexion à d'autres types de matériaux d'électrode positive.

12. Bibliographie

[And-00] P. André, Etude de l'électrode positive à base de V_2O_5 utilisée dans des batteries industrielles lithium-métal à électrolyte polymère, Thèse, Nantes, 2000

[Ayd-97] M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides, Phys; Rev. B, Vol. 56, No. 3, 1997

[Brai-00] J. S. Braithwaite, C. R. A. Catlow, J. D. Gale, J. H. Harding, P. E. Ngoepe, Calculated cell discharge curve for lithium batteries with a V_2O_5 cathode, J. Mater. Chem. , Vol. 10, 2000

[Brai-99] J. S. Braithwaite, C. R. A. Catlow, J. D. Gale, J. H. Harding, Lithium Intercalation into Vanadium Pentoxide: a Theoretical Study, Chem. Mater. , Vol. 11, 1999

[Bre-91] N. E. Brese, M. O'Keeffe, Bond-Valence Parameters for Solids, Acta Cryst. , B47, 1991

[Cava-86] R. J. Cava, A. Santoro, D. W. Murphy et al. , The structure of the lithium-inserted metal oxide δLiV_2O_5 , J. Solid State Chem. , Vol. 65, 1986

[Cocc-90] J. M. Cocciantelli, Caractérisation physico-chimique d'électrodes positives de composition $Li_xV_2O_5$, Thèse, Bordeaux, 1990

[Cocc-91] J. M. Cocciantelli, J. P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely, J. Labat, Crystal chemistry of electrochemically inserted $Li_xV_2O_5$, J. Power Sources, Vol. 34, 1991

[Cocc-91] J. M. Cocciantelli, P. Gravereau, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, On the Preparation and Characterization of a New Polymorph of V_2O_5 , J. Solid State Chem. , Vol. 93, 1991

[Cocc-92] J. M. Cocciantelli, K. S. Suh, J. Sénégas, J. P. Doumerc, J. L. Soubeyroux, M. Pouchard, P. Hagenmuller, 7Li NMR in Electrochemically Intercalated $\gamma-Li_xV_2O_5$ Bronzes ($0.95 \leq x \leq 1.9$), J. Phys. Chem. Solids, Vol. 53, No. 1, 1992

[Cocc-92] J. M. Cocciantelli, M. Ménétrier, C. Delmas, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, Electrochemical and structural characterization of lithium intercalation and deintercalation in the $\gamma-LiV_2O_5$ bronze, Solid State Ionics, Vol. 50, 1992

- [Cogn-93]** H. Cognac-Auradou, Les phases ω - $Li_xV_2O_5$, nouveaux matériaux d'électrode pour batteries au lithium. Caractérisation structurale et électrochimique, Thèse, Bordeaux, 1993
- [Delm-91]** C. Delmas, S. Brèthes, M. Ménétrier, ω - $Li_xV_2O_5$, a new electrode material for rechargeable lithium batteries, J. Power Sources, Vol. 34, 1991
- [Delm-94]** C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J. M. Cocciantelli, M. Ménétrier, J. P. Doumerc, The $Li_xV_2O_5$ system: An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation, Solid State Ionics, Vol. 69, 1994
- [Enj-86]** R. Enjalbert, J. Galy, A refinement of V_2O_5 , Acta. Cryst. C, Vol. 42, 1986
- [Galy-71]** J. Galy, J. Darriet, P. Hagenmuller, Les bronzes $Li_xV_2O_5$. Structure de la phase β' et affinement de la structure de la phase γ , Rev. Chim. Min. , Vol. 8, 1971
- [Galy-92]** J. Galy, Vanadium Pentoxide and Vanadium Oxide Bronzes – Structural Chemistry of Single and Double Layer $M_xV_2O_5$ Phases, J. Solid State Chem. , Vol. 100, 1992
- [Isob-99]** M. Isobe, Y. Ueda, Crystal Growth and Magnetic Properties of γ - $Li_xV_2O_5$ ($0.90 \leq x \leq 1.00$), Mater. Res. Bull. , Vol. 34, No. 10/11, 1999
- [Kre-96]** G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, Comput. Mater. Sci. ; Vol. 6, 1996
- [Kre-96]** G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B, Vol. 54, 1996
- [Roz-96]** P. Rozier, J. M. Savariault, J. Galy, C. Marichal, J. Hirschinger, P. Granger, ε - $Li_xV_2O_5$ bronzes ($0.33 \leq x \leq 0.64$) a joint study by X-ray powder diffraction and 6Li , 7Li MAS NMR, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. Vol. 33, No. 1, 1996
- [San-01]** E. Sandré, A. Aslanides, C. Leger, P. Gravié, First Principle Calculation Based Determination of the Structure of the Highly Intercalated Vanadium Pentoxide : $Li_3V_2O_5$, LiBD, 2001
- [Sav-97]** J. M. Savariault, P. Rozier, Evidence of lithium ordering in ε - $Li_xV_2O_5$ phase, Physica B, Vol. 234-236, 1997

[Zav-99] P. Y. Zavalij, S. Whittingham, Structural chemistry of vanadium oxides with open frameworks, *Acta. Cryst.* , B55, 1999

Chapitre 5

Tentatives de compréhension et de rationalisation

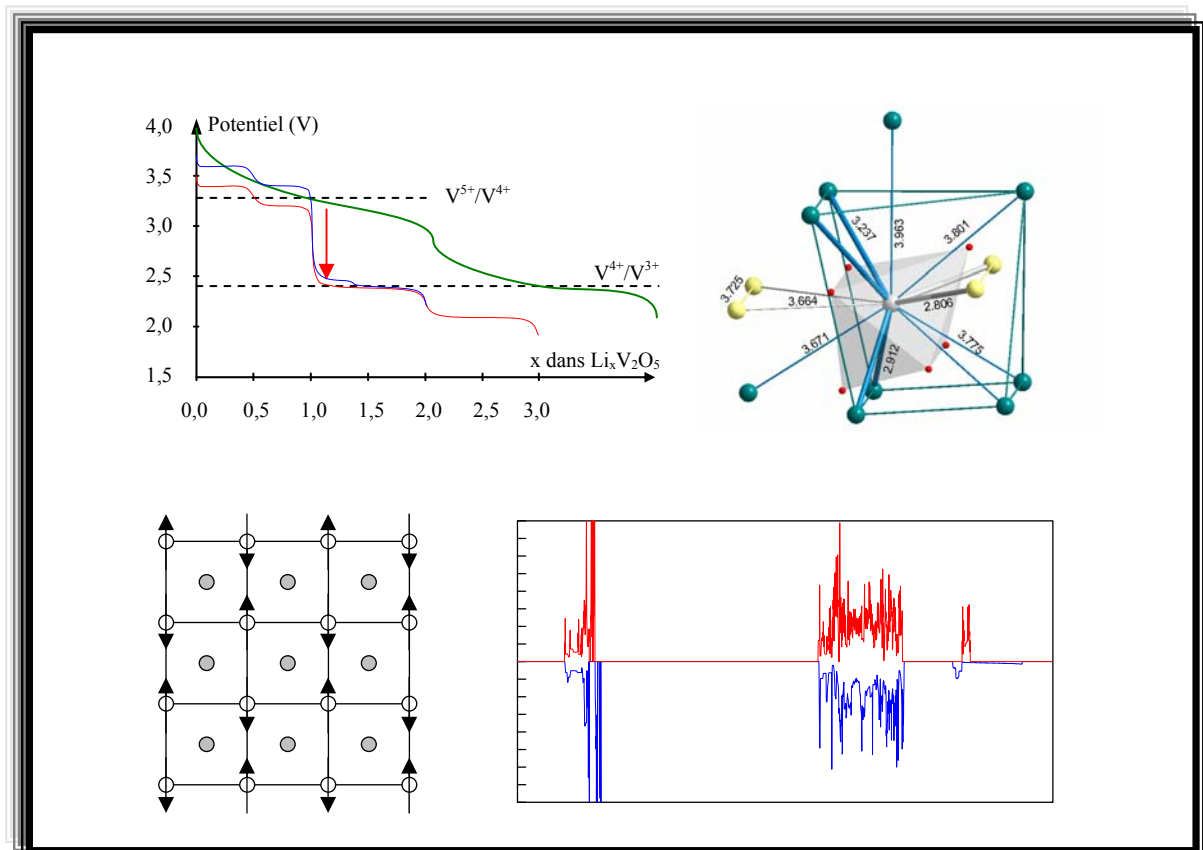


TABLE DES MATIERES : CHAPITRE 5

1. INTRODUCTION	98
2. ANALYSE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$	98
2.1. APPROCHE BASEE SUR LE COUPLE REDOX	98
2.2. APPROCHE BASEE SUR L'ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE	100
2.2.1. <i>Relation entre le potentiel électrochimique et les densités d'états</i>	100
2.2.2. <i>Choix d'une référence commune à l'ensemble des densités d'états</i>	103
2.2.3. <i>Représentation graphique</i>	105
2.2.4. <i>Analyse de l'évolution des DOS en fonction du taux d'intercalation</i>	108
2.2.5. <i>Bilan au niveau de la structure électronique</i>	110
2.3. APPROCHE TOPOLOGIQUE	111
2.4. BILAN	115
3. ETUDE DE MATERIAUX D'ELECTRODE POSITIVE A HAUT POTENTIEL.....	117
3.1. IDEE MAITRESSE	117
3.2. LES PHOSPHATES ET SULFATES DE VANADIUM $\beta\text{-VOPO}_4$ ET $\beta\text{-VOSO}_4$	118
3.3. LE PHOSPHATE DE FER LiFePO_4	119
3.4. BILAN PRELIMINAIRE	120
4. CONCLUSION	120
5. BIBLIOGRAPHIE	125

1. Introduction

Au cours du chapitre précédent, nous avons confirmé que notre approche, basée sur l'optimisation de la géométrie d'hypothèses structurales couplée aux données expérimentales, permet d'accéder à la totalité de la structure des phases formées au cours de l'intercalation du lithium dans α et γ' - V_2O_5 . L'accès aux structures, et tout particulièrement à la position du lithium (cas de ζ - $Li_2V_2O_5$), est le point de départ nécessaire à la compréhension des phénomènes mis en jeu. L'électron transféré et l'ion lithium inséré vont jouer des rôles complémentaires, qui pourront être visualisés tantôt au niveau de la structure électronique, tantôt au niveau de la structure atomique.

Au cours des paragraphes qui suivent, nous allons tenter de donner une explication à la forme des courbes de potentiel partant de α - V_2O_5 et de γ' - V_2O_5 . Ensuite, nous verrons quelques exemples de composés présentant des potentiels de fonctionnement plus élevés (phosphates et sulfates de vanadium). Puis, nous présenterons nos résultats préliminaires sur la phase $LiFePO_4$. Finalement, en nous basant sur notre expertise des matériaux étudiés au cours de cette thèse, nous proposerons quelques paramètres estimés nécessaires pour qu'une batterie au lithium présente un haut potentiel, une bonne cyclabilité et une bonne réversibilité.

2. Analyse du comportement électrochimique de $Li_xV_2O_5$

Les caractéristiques d'une courbe électrochimique sont le plus souvent reliées à différentes origines. Dans le cas du système $Li_xV_2O_5$, les deux courbes partant de α et de γ' - V_2O_5 présentent de nombreuses variations de potentiel, qu'il serait intéressant de mieux comprendre dans l'optique de maîtriser les phénomènes mis en jeu au cours du cyclage de la batterie. Avant d'aborder l'étude des densités d'états issues de nos calculs, nous allons exposer un premier raisonnement essentiellement basé sur des considérations bibliographiques.

2.1. Approche basée sur le couple rédox

Classiquement, la première analyse réalisée sur la base d'une courbe électrochimique consiste à comprendre l'origine des variations de potentiel. Ces variations peuvent être d'origine rédox ou structurale. Dans le premier cas, le changement de potentiel est dû au passage d'un couple rédox à un autre, entraînant alors une diminution du potentiel de la batterie correspondant à la différence de potentiel entre les deux couples rédox. Dans le

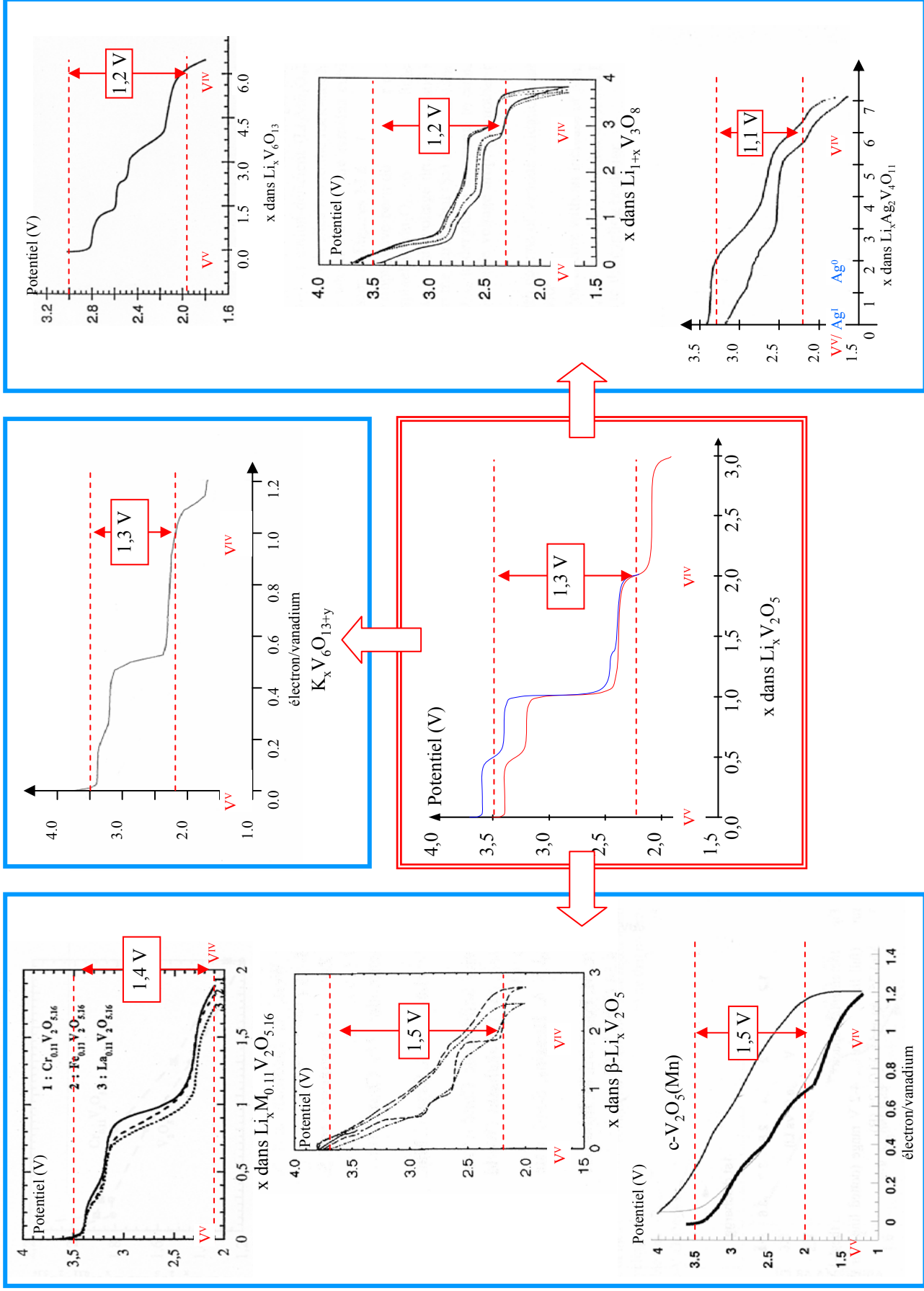


Figure 1. Comparaison du comportement électrochimique de α et γ - V_2O_5 avec d'autres oxydes de vanadium de formulations et de structures différentes.

deuxième cas, une transformation structurale monophasée ou biphasée conduit à une variation du potentiel. Des exemples de telles modifications sont : une mise en ordre du lithium, une distorsion structurale, un passage métal-isolant, ou l'occupation d'un nouveau site par le lithium. Ces différentes origines (rédox et structurale) sont évidemment étroitement couplées dans le solide et c'est la raison pour laquelle il est parfois difficile de trancher de façon bien nette parmi toutes ces possibilités.

En nous basant sur les données bibliographiques existantes, est-il possible d'estimer quelles sont les variations de potentiel d'origine rédox au niveau des courbes de décharge partant de α -V₂O₅ et de γ' -V₂O₅ ? Tout d'abord, le premier constat qui peut être fait au vu de ces deux courbes est la forte variation de potentiel pour $x \approx 1$ (cf. **Figure 1**, au centre). Est-elle attendue et pouvons-nous l'expliquer aisément ? La différence de potentiel entre $x = 1$ et $x = 2$ est de l'ordre de 1 V. Un tel changement semble correspondre à une origine rédox du fait de son amplitude. Une façon de le vérifier est de se référer aux valeurs de potentiel obtenues pour des complexes de vanadium oxygéné en solution. Dans ce cas particulier, les effets structuraux sont inexistant. Or, le passage des couples rédox V⁵⁺/V⁴⁺ à V⁴⁺/V³⁺ entraîne pour de tels complexes une différence de potentiel de l'ordre de 0,65 V [**Hand-92**]. Il est donc tout à fait raisonnable d'envisager que la chute de potentiel de plus de 1 V est en partie due au passage des couples rédox V⁵⁺/V⁴⁺ à V⁴⁺/V³⁺.

De plus la comparaison à d'autres oxydes de vanadium de structures différentes (cf. **Figure 1**, encadrés bleus) permet de mettre en évidence quelques caractéristiques communes à la quasi totalité de ces courbes électrochimiques :

- une diminution du potentiel d'environ 1 V lors du passage des degrés d'oxydation moyens +5 à +4 par vanadium ;
- la présence de nombreux plateaux, signe possible de transformations structurales biphasées ;
- une chute de potentiel importante par rapport au potentiel de départ avant le x théorique correspondant à l'obtention du degré d'oxydation moyen +4 pour le vanadium.

Ces observations semblent indiquer que l'importante chute de potentiel observée pour $x \approx 1$ est d'origine rédox. Afin d'affiner notre raisonnement, nous avons imaginé un comportement électrochimique hypothétique basé uniquement sur des phénomènes rédox monophasés.

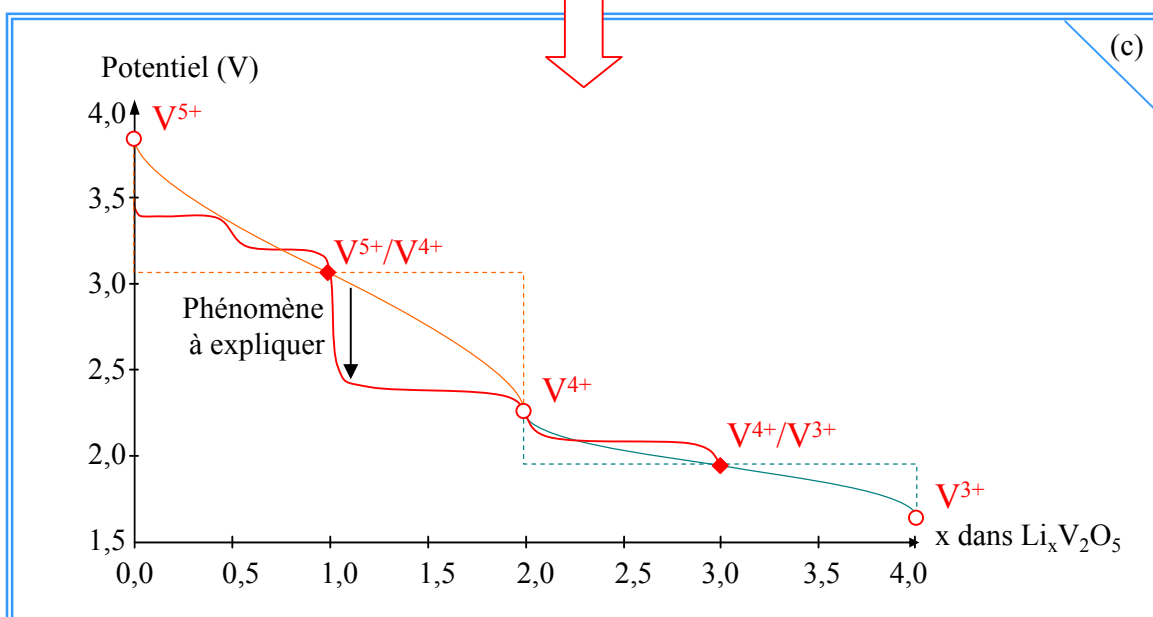
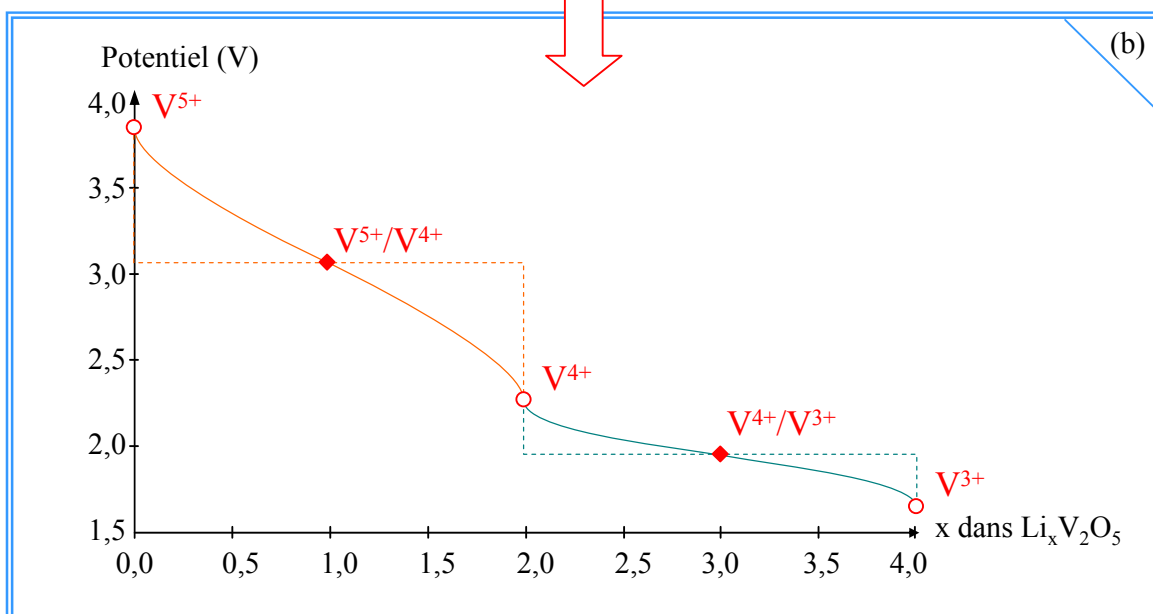
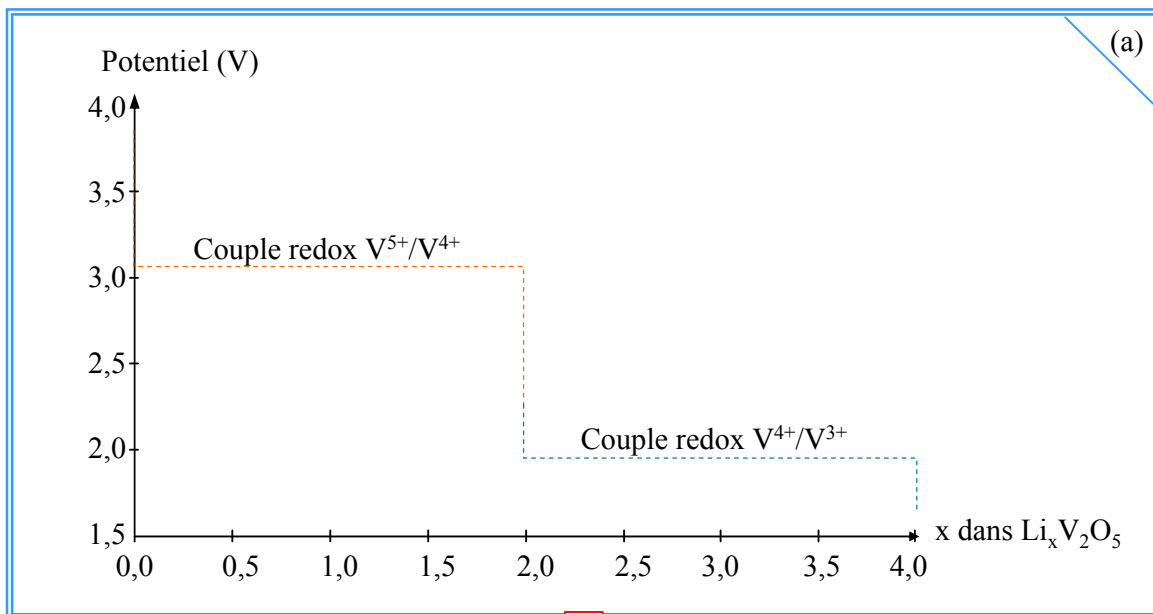


Figure 2. Analyse de l'évolution du potentiel électrochimique dans le cas de α -CPD. Représentation des deux couples redox V^{5+}/V^{4+} et V^{4+}/V^{3+} (a), des comportements électrochimiques hypothétiques correspondants (b) et comparaison avec la courbe expérimentale α -CPD (c).

Partant de deux niveaux rédox (cf. **Figure 2a**) pour les couples V^{5+}/V^{4+} et V^{4+}/V^{3+} respectivement, nous avons tracé le profil associé uniquement à des phénomènes monophasés d'origine redox (cf. **Figure 2b**). Le positionnement des niveaux rédox a été réalisé en se basant sur les valeurs de potentiel observée en $x = 1$ (degré d'oxydation moyen +4,5) et $x = 3$ (degré d'oxydation moyen +3,5) au niveau de α -CPD. La comparaison de cette courbe hypothétique avec la courbe expérimentale partant de α - V_2O_5 est riche d'enseignements (cf. **Figure 2c**). Tout d'abord, nous remarquons que la diminution de potentiel d'environ 1V est attendue pour $x > 2$. Or, expérimentalement nous observons une chute de potentiel très rapide pour $x \approx 1$. Cette constatation nous oriente dans notre raisonnement. En effet, il n'y a rien de surprenant à observer une telle différence de potentiel dans un oxyde de vanadium. Par contre, son apparition "précoce" (un lithium "trop tôt") et la rapidité avec laquelle le nouveau potentiel est atteint sont deux phénomènes qu'il nous faut expliquer. Une étude comparative entre des courbes expérimentales et la courbe hypothétique révèle que si le potentiel correspondant à la phase pure V^{4+} est atteint dès $x \approx 1$, c'est en raison du biphasage existant entre les deux phases de compositions limites $x = 1$ et $x = 2$. Ceci implique donc que pour $x > 1$, une proportion de $Li_2V_2O_5$ sera présente, remplaçant progressivement LiV_2O_5 (δ ou γ). Or, pour $x = 2$, le vanadium a un degré d'oxydation moyen de +4. De ce fait, la nouvelle phase formée va imposer son potentiel dès x légèrement supérieur à 1. Quelle est donc l'origine du biphasage et pour quelle raison le système préfère-t-il se dissocier en deux phases de compositions limites, $x = 1$ et $x = 2$, au lieu de constituer une seule phase de composition variable ?

2.2. Approche basée sur l'étude de la structure électronique

2.2.1. Relation entre le potentiel électrochimique et les densités d'états

Une autre manière d'appréhender l'évolution des courbes électrochimiques α -CPD et γ -CPD, est d'analyser les changements qui surviennent au niveau des densités d'états en fonction du taux d'intercalation. L'intérêt d'une telle démarche est d'être en mesure de comprendre l'origine (rédox ou structurale) des variations de potentiel. Pour ce faire, il est nécessaire de définir une relation entre le potentiel électrochimique et les densités d'états.

La relation entre le potentiel électrochimique et les densités d'états associées à chaque électrode, telle que nous l'avons énoncée au cours du chapitre 2, est présentée sur la **figure 3**. Pour la cellule Li métal / V_2O_5 , la différence de potentiel correspond à l'écart entre les

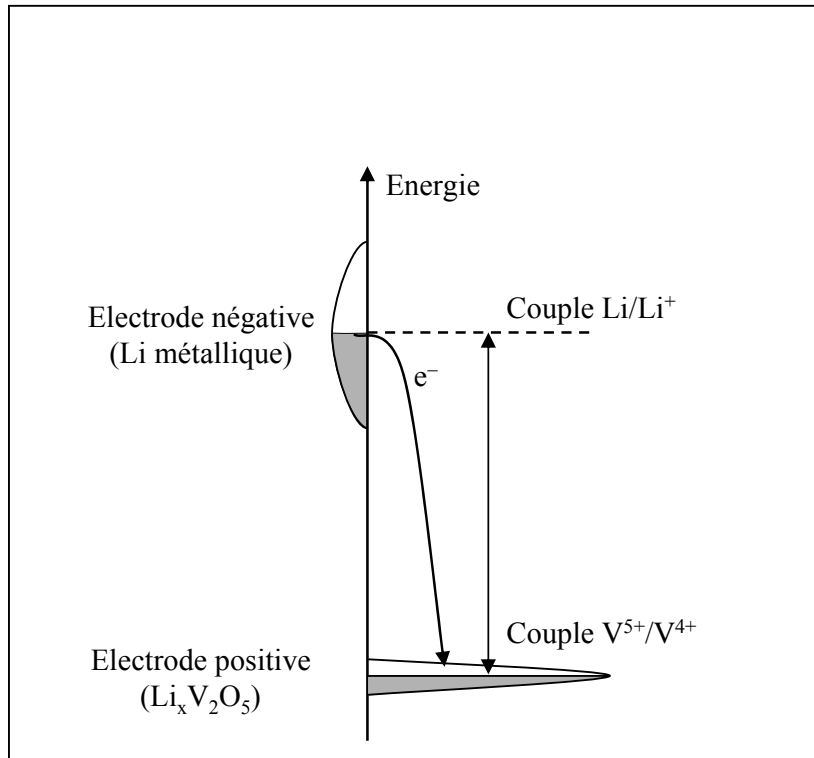


Figure 3. Relation classique entre le potentiel et la densité d'états (bandes rigides).

niveaux d'énergie rédox Li^+/Li et $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$. Dans ce modèle, les niveaux d'énergie rédox sont équivalents aux niveaux de Fermi de chacun des matériaux. En effet, le niveau de Fermi d'un composé rend compte de sa potentialité à être réduit (accepte des électrons) ou oxydé (donne des électrons). Or, cette équivalence n'est en réalité justifiée que dans le cas où les densités d'états des deux phases limites du composé d'intercalation sont identiques, excepté l'occupation électronique. Au-delà du modèle des bandes rigides, il est nécessaire de considérer les densités d'états de départ et d'arrivée, afin d'accéder au potentiel électrochimique. Cette situation, plus générale, montre que la relation entre le potentiel électrochimique et les densités d'états de chaque composé, constituant la batterie, est beaucoup plus complexe que ne le laisse présager le premier modèle. Il n'en demeure pas moins qu'en se basant sur un modèle de bandes rigides, il est possible de prédire de manière qualitative l'évolution du potentiel, en fonction du type de substitution par exemple. En effet, le groupe de Goodenough s'est basé sur ce type de raisonnement pour optimiser l'effet inductif du polyanion sur l'énergie du couple rédox du métal de transition et donc sur le potentiel (cf. chapitre 2).

Dans le cas du système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, nous sortons du modèle des bandes rigides. Cependant, en nous basant sur les structures relaxées, nous pouvons remonter au potentiel via le calcul des énergies totales des deux phases limites du composé d'intercalation et du lithium métallique.

$$V(x_1, x_2) = \frac{-[E_{\text{tot}}(\text{Li}_{x_2}\text{V}_2\text{O}_5) - E_{\text{tot}}(\text{Li}_{x_1}\text{V}_2\text{O}_5) - (x_2 - x_1)E_{\text{tot}}(\text{Li})]}{(x_2 - x_1)} \quad (5.1)$$

Nous sommes donc capables de définir le potentiel électrochimique comme une fonction des énergies totales. Est-il possible d'exprimer l'équation (5.1) en fonction des densités d'états de ces trois composés ? Pour répondre à cette question, considérons l'expression de l'énergie totale telle qu'elle est déterminée dans un calcul DFT :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{KS}} + E_{\text{DD}} + E_{\text{noy-noy}} \quad (5.2)$$

$$\text{avec } E_{\text{DD}} = -E_{\text{el-el}}^{\text{cla}} + \left[E_{\text{xc}} - \int v_{\text{xc}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \text{ et } E_{\text{KS}} = \sum_{i=1}^{i=N} \varepsilon_i \quad (5.3)$$

L'énergie totale peut être subdivisée en trois termes :

- l'énergie totale de Kohn-Sham (E_{KS}) : c'est la somme des valeurs propres ε_i , issues des équations de Kohn et Sham ;
- le terme de double décompte (E_{DD}) : qui permet de supprimer ce qui est compté deux fois dans l'expression de l'énergie totale à partir de l'équation de Kohn et Sham ;
- l'énergie potentielle internucléaire ($E_{\text{noy-noy}}$) : cette contribution à l'énergie totale est constante pour un arrangement atomique donné. De ce fait, elle peut être additionnée à l'énergie totale après avoir résolu l'hamiltonien électronique.

Nous nous plaçons dans l'hypothèse où la différence d'énergie totale entre deux systèmes possédant les mêmes atomes dans les mêmes proportions peut être estimée à travers la différence des énergies de bande ($\sum \varepsilon_i$) à condition que les échelles d'énergie des deux systèmes soient cohérentes. En effet, les énergies de bandes (ε_i) n'ont pas de référence absolue. Le terme E_{DD} permet, entre autre, de supprimer la dépendance de l'énergie totale (E_{tot}) par rapport à la référence d'énergie. La comparaison de deux systèmes via les énergies de bandes passe donc par la définition d'une même référence d'énergie pour deux systèmes.

Le potentiel exprimé en fonction des énergies de Kohn-Sham est tel que :

$$V(x_1, x_2) = \frac{-[E_{KS}(\text{Li}_{x_2}\text{V}_2\text{O}_5) - E_{KS}(\text{Li}_{x_1}\text{V}_2\text{O}_5) - (x_2 - x_1)E_{KS}(\text{Li})]}{(x_2 - x_1)} \quad (5.4)$$

L'énergie de Kohn-Sham comporte deux termes : un terme correspondant aux énergies des états de cœur et un terme correspondant aux énergies des états de valence. Le calcul de ces deux contributions se fait à travers une somme discrète pour les électrons de cœur ($i \in [1, N_C]$) et travers une intégrale pour les électrons de valence ($i \in [N_V, N]$) :

$$E_{KS} = \sum_{i=1}^{i=N_C} \varepsilon_i + \int_{E(N_V)}^{E_F} E \cdot \text{DOS}(E) dE \quad (5.5)$$

E_F et $E(N_V)$ correspondent à l'énergie de Fermi et à l'énergie de bande du premier électron de valence ($N_V = N_C + 1$).

2.2.2. Choix d'une référence commune à l'ensemble des densités d'états

Une fois la relation entre le potentiel et les DOS définie via l'énergie de Kohn-Sham, il nous reste à trouver une origine commune à l'ensemble des DOS, afin de pouvoir les intégrer sur une même échelle d'énergie. Une façon de caler les DOS est de considérer que les niveaux profonds correspondant aux électrons de cœur sont invariants. En effet, étant peu sensibles à la liaison chimique, ces niveaux sont censés ne pas évoluer. Toutefois, dans le cas présent le système capte des électrons en provenance du lithium. L'effet majeur est un changement du degré d'oxydation du métal de transition. L'intercalation conduit donc à une réduction du vanadium et cela induit un déplacement vers les hautes énergies de l'ensemble des bandes à caractère vanadium. De ce fait, les niveaux 1s du vanadium, bien que les plus profonds, ne peuvent pas être utilisés comme référence.

Dès lors, deux possibilités sont envisageables : caler les DOS soit sur les niveaux 1s de l'oxygène, soit sur ceux du lithium. Comme aucun lithium n'est présent dans V_2O_5 , nous avons considéré l'oxygène comme référence. Là encore, il faut rester très prudent dans le choix des niveaux 1s de l'oxygène. En effet, au sein de V_2O_5 , deux types d'oxygènes sont présents : l'oxygène associé à la liaison vanadyle (liaison $V=O$ très courte) et les quatre oxygènes du plan basal (liaison $V-O$ plus longue). Or, plus l'oxygène aura une forte interaction avec le vanadium, plus il sera affecté par son changement de degré d'oxydation. Il apparaît donc raisonnable d'exclure l'oxygène associé à la liaison vanadyle du calcul de l'énergie de référence des niveaux 1s de l'oxygène.

Ce raisonnement demeure limité aux phases peu intercalées, car l'effet de l'intercalation du lithium y est moins important. Aussi, afin de caler les DOS correspondant aux autres phases (δ , ζ et ω), et celle de l'électrode négative (Li métal), nous sommes nous basés sur le calcul des énergies de valence de chacune de ces phases afin de reproduire le potentiel calculé précédemment.

Au cours du chapitre 4, nous avons utilisé une méthode PP/OP afin de relaxer les différentes structures et de calculer les potentiels électrochimiques. A travers cette méthode seul l'effet des électrons de cœur sur les électrons de valence est pris en compte, via l'utilisation des pseudopotentiels. Ceci nous a amené à changer de méthode de calcul dans le but de caler les DOS sur les niveaux de cœur. Nous avons réalisé un calcul autocohérent

statique FLAPW, en partant des structures relaxées à partir de la méthode PP/OP. Le **tableau 1** ci-dessous résume nos résultats en terme de prédiction de potentiel électrochimique. Les valeurs indiquées sont directement issues des calculs d'énergie totale PP/OP et FLAPW. En particulier, nous n'avons pas ajouté le décalage systématique dû à la surestimation de l'énergie de cohésion du lithium métallique. Les calculs sur les phases ω -Li₃V₂O₅ et γ -Li_{0,5}V₂O₅ sont en cours. Il est en effet nécessaire de prendre en compte un grand nombre de points k pour faire converger le premier de ces calculs, en raison de la nature métallique de ω -Li₃V₂O₅.

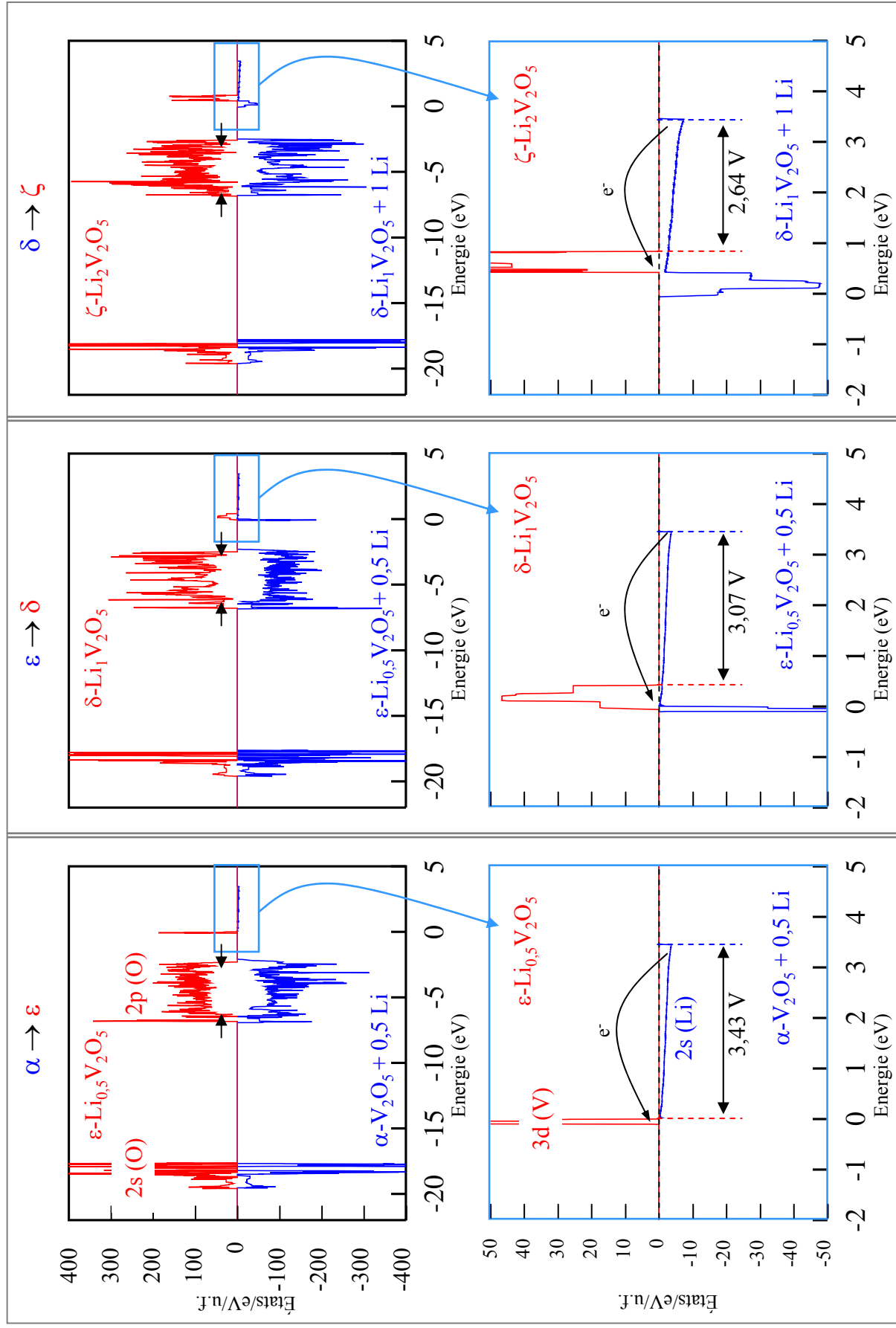
	potentiel théorique (PP/OP)	potentiel théorique (FLAPW)
α -V ₂ O ₅ → ε -Li _{0,5} V ₂ O ₅	3,03	2,99
ε -Li _{0,5} V ₂ O ₅ → δ -LiV ₂ O ₅	2,85	2,68
δ -LiV ₂ O ₅ → ζ -Li ₂ V ₂ O ₅ ^(*)	1,62	1,52
γ' -V ₂ O ₅ → γ -LiV ₂ O ₅ ^(*)	3,09	2,93
γ -LiV ₂ O ₅ ^(*) → ζ -Li ₂ V ₂ O ₅ ^(*)	1,57	1,46

Tableau 1. Comparaison des potentiels obtenus par les méthodes OP/PP et FLAPW.

^(*) calculs non spin-polarisé

Afin d'illustrer la démarche que nous avons suivie, considérons le cas des densités d'états associées aux phases générées au cours de la première décharge partant de α -V₂O₅. Dans cet exemple 4 transformations de phases ont lieu : de α vers ε , de ε vers δ , de δ vers ζ et de ζ vers ω . Le positionnement des DOS des phases α , ε , δ et ζ les unes par rapport aux autres s'est fait de la façon suivante :

1. Détermination d'une référence (niveaux 1s des atomes d'oxygène du plan basal) commune pour les phases α -V₂O₅ et ε -Li_{0,5}V₂O₅ ;
2. Calcul des énergies de valence correspondants aux DOS calées de ces deux phases : $E_{\text{val}}(\alpha)$ et $E_{\text{val}}(\varepsilon)$ en utilisant l'équation 5.3 ;
3. Détermination de l'énergie de Kohn-Sham associée au lithium métallique de telle sorte à reproduire le potentiel calculé avec la méthode FLAPW, sans faire le décalage systématique de 0,4 V :



(a)

(b)

(c)

Figure 4. Superposition des densités d'états des systèmes de départ et d'arrivée pour les transformations structurales suivantes : de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ à $\epsilon\text{-Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ (a), de $\epsilon\text{-Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ à $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ et de $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ à $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ (c).

$$E_{\text{val}}(\text{Li}) = \frac{1/2V(\alpha, \varepsilon) - E_{\text{val}}(\varepsilon) + E_{\text{val}}(\alpha)}{1/2} \quad (5.6)$$

où $V(\alpha, \varepsilon) = 2,99 \text{ V}$;

4. Repositionnement de la densité d'états du lithium métallique par rapport à celles des phases α et ε , de façon à retrouver l'énergie de Kohn-Sham précédente $E_{\text{val}}(\text{Li})$ (via l'équation 5.3).

Une fois les positions connues pour les DOS de $\varepsilon\text{-Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ et du lithium métallique, nous pouvons répéter les étapes 3 et 4 afin de positionner les DOS des phases $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$, puis $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$. Cela revient alors à caler les DOS suivantes en se basant uniquement sur le potentiel électrochimique calculé à partir de la méthode FLAPW.

Après avoir appliqué notre démarche pour la courbe de première décharge partant de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$, nous pouvons appliquer la même démarche pour $\gamma\text{'-CPD}$. Il est à noter que ces deux courbes ont une phase en commun, $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$. Il sera donc possible d'ajuster toutes les autres phases en ne passant que par les étapes 3 et 4.

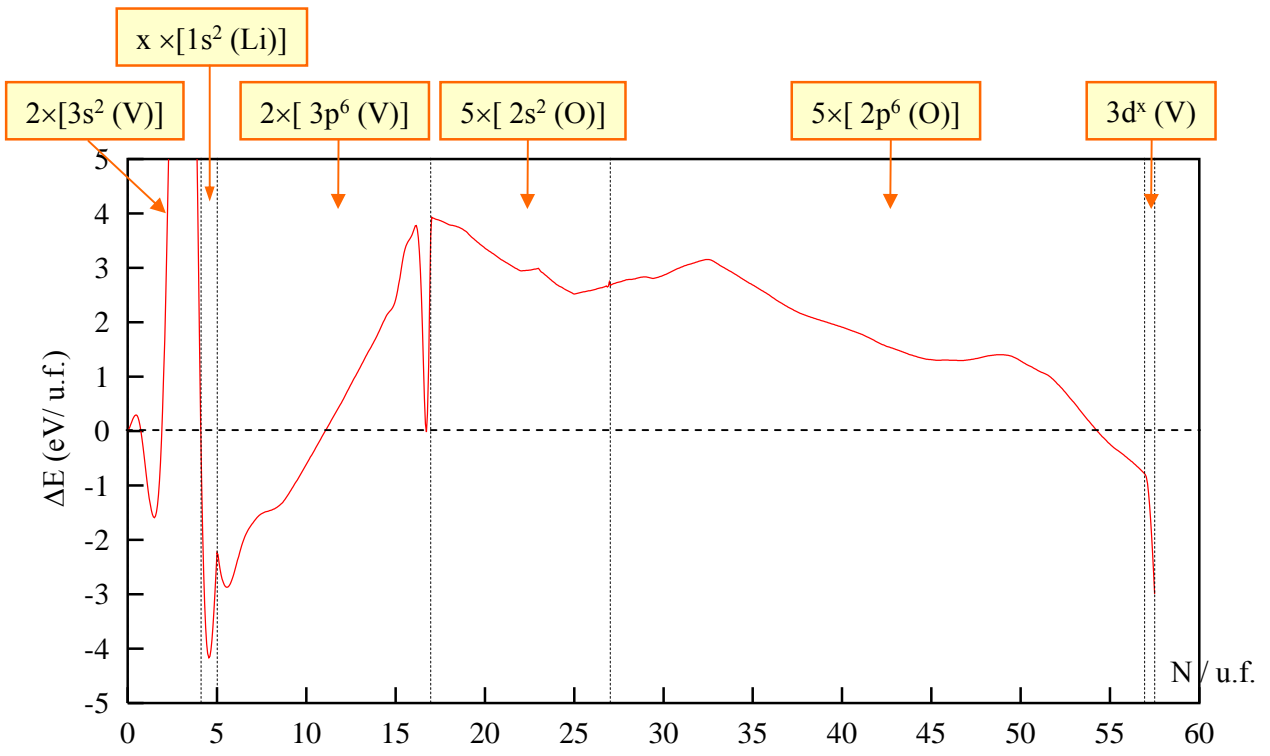
2.2.3. Représentation graphique

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le potentiel peut être retrouvé à partir de la différence de trois énergies de valence (Li métal et les deux phases du composé d'intercalation). Afin de se donner une représentation graphique de cette différence d'énergies de valence, il nous faut définir un système fictif. Ce système "rassemble" les composés de départ de la réaction d'intercalation.

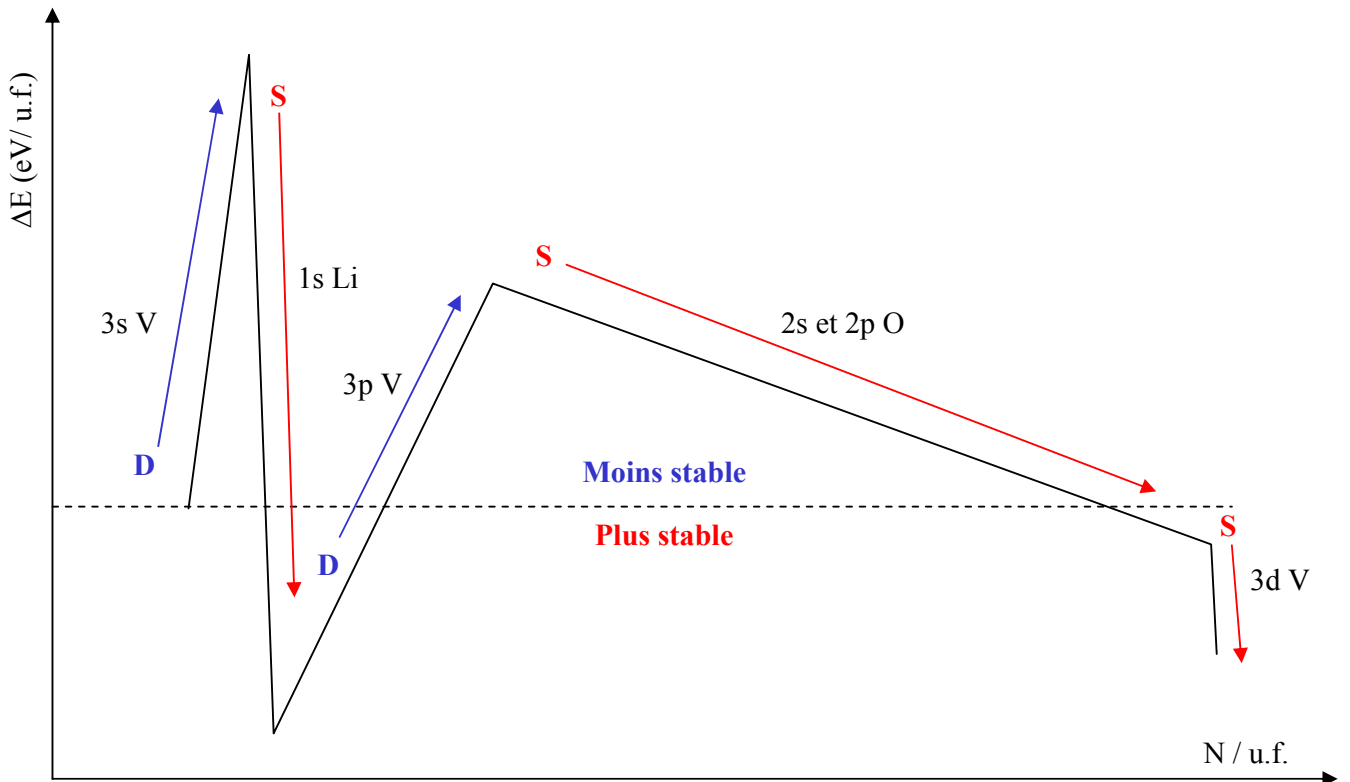
Soit la réaction :



Dans ce cas, le système fictif est constitué de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ (électrode positive) et du lithium à l'état métallique (électrode négative) dans les proportions 1 et 1/2, respectivement. L'utilisation du système fictif permet de réduire notre étude comparative à deux densités d'états correspondant aux conditions initiale et finale. Ces deux systèmes peuvent être comparés entre eux car ils possèdent les mêmes espèces atomiques dans les mêmes proportions et le même nombre d'électrons. Une représentation graphique des densités d'états



(a)

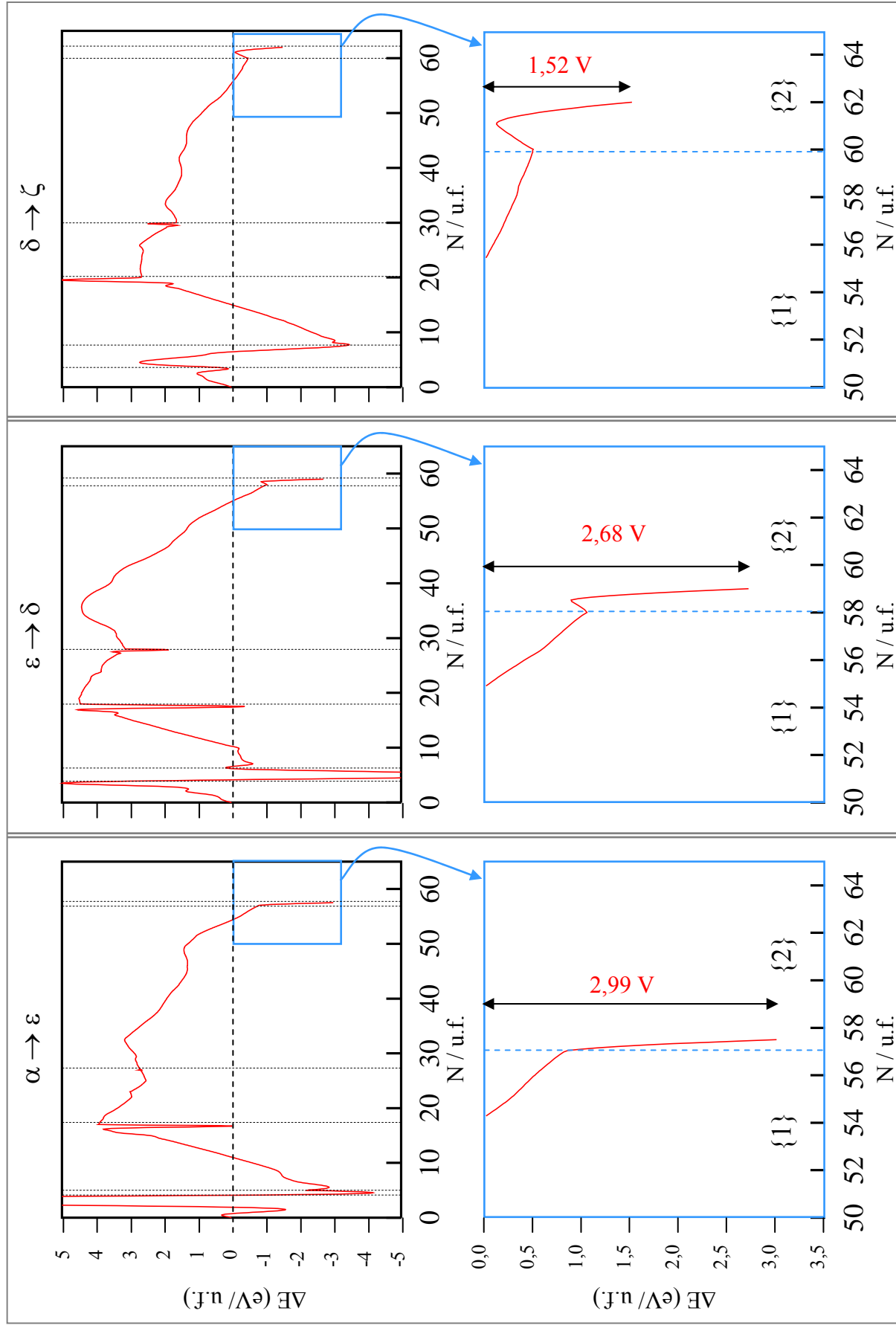


(b)

Figure 5. Différence d'énergie de valence entre $\epsilon\text{-Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ et $[\alpha\text{-V}_2\text{O}_5 + 1/2 \text{Li}]$ en fonction du remplissage électronique (a). Un tel tracé permet de visualiser la stabilisation d'un système par rapport à l'autre et les zones qui participent à stabiliser (S) ou déstabiliser (D) le système (b).

associées au système fictif [α -V₂O₅ + 0,5 Li] et à ϵ -Li_{0,5}V₂O₅ est donnée sur la **figure 4a**. La densité d'états correspondant au système fictif est issue de la sommation de la DOS normalisée à une unité formulaire de α -V₂O₅ et de la DOS normalisée à une demi-unité formulaire du Li métallique. Cependant, pour pouvoir calculer une énergie de bande associée au système fictif, il est nécessaire de tronquer les deux densités d'états de départ à leur niveau de Fermi respectifs. L'énergie de Kohn-Sham est alors obtenue en utilisant la relation (5.3) et la DOS de ce système fictif. La comparaison de cette DOS avec celle du système intercalé (ϵ -Li_{0,5}V₂O₅) révèle très peu de différences. Le passage de α à ϵ se fait avec très peu de changements structuraux, ce qui justifie cette similitude au niveau des DOS. Une analyse plus fine montre que les bandes p (O) se contractent suite à l'intercalation de lithium et des changements plus importants sont observés à proximité des bandes d (V). Un agrandissement de la zone comprenant les niveaux de Fermi des deux systèmes permet de visualiser la disposition des bandes 3d (V) associées au composé intercalé (ϵ -Li_{0,5}V₂O₅) par rapport aux niveaux 2s (Li) associés au lithium métallique. Il peut être remarqué qu'à travers cette représentation graphique nous retrouvons une image proche de celle précédemment décrite sur la **figure 3**. Cependant, si nous tentons d'extraire le potentiel directement à partir des densités d'états, nous obtenons systématiquement des valeurs nettement supérieures à ce que nous obtenons à partir du calcul des énergies totales (cf. **Tableau 1**). Par exemple, pour la première transformation structurale (de α à ϵ), la différence entre les deux niveaux de Fermi est de 3,43 V environ au lieu de 2,99 V (calcul FLAPW). Il en va de même pour les deux transformations structurales suivantes (cf. **Figure 4b et 4c**). Le potentiel issu de la différence d'énergie entre les niveaux de Fermi des systèmes de départ et d'arrivée demeure cependant une manière efficace d'estimer la variation du potentiel en fonction du taux d'intercalation, à condition d'avoir correctement positionné les DOS les unes par rapport aux autres.

Si, à présent, nous souhaitons accéder au potentiel à partir d'une représentation graphique, il est nécessaire de passer par le calcul de la différence d'énergie de Kohn-Sham entre le système de départ (système fictif) et le système d'arrivée (phase intercalée). Le profil obtenu dans le cas de la réaction transformant α -V₂O₅ en ϵ -Li_{0,5}V₂O₅ est donné sur la **figure 5a**. Nous obtenons une courbe d'allure similaire à celle observée pour LiMoS₂. Elle offre une lecture de la stabilité du composé intercalé (ϵ -Li_{0,5}V₂O₅) relativement au système fictif [α -V₂O₅ + 0,5 Li] en fonction du remplissage électronique (N). Sur la **figure 5b** nous avons



(a)

(b)

(c)

Figure 6. Différence d'énergie de valence entre les systèmes d'arrivée et de départ pour les transformations structurales suivantes : de α - V_2O_5 à ϵ - $Li_{10,5}V_2O_5$ (a), de ϵ - $Li_{10,5}V_2O_5$ à δ - LiV_2O_5 (b) et de δ - LiV_2O_5 à ζ - $Li_2V_2O_5$ (c).

redessiné la forme globale de la courbe précédente. Le caractère majoritaire des bandes de valence occupées et la stabilisation (S) ou déstabilisation (D) du système intercalé par rapport au système fictif sont indiqués. Différents commentaires ressortent de l'analyse de cette courbe :

- l'occupation des niveaux 3s et 3p du vanadium se traduit principalement par une déstabilisation du système intercalé. Ceci peut s'expliquer par la diminution du degré d'oxydation du vanadium lorsque du lithium est inséré, entraînant un déplacement des bandes à caractère vanadium vers les hautes énergies ;
- l'occupation des niveaux 1s du lithium se traduit par une stabilisation du système intercalé par rapport au système fictif. Ceci peut s'expliquer par la présence de niveaux 1s (Li) plus bas en énergie dans le cas du système intercalé (degré d'oxydation du lithium : +1) que dans la situation initiale (Li métallique, degré d'oxydation : 0) ;
- la structure intercalée est stabilisée de façon effective, seulement lors de l'ajout des derniers électrons. Cette stabilisation, qui permet d'accéder au potentiel électrochimique, se situe dans les zones correspondant à l'occupation des bandes 2p (O) et 3d (V). La stabilisation des bandes 2p de l'oxygène s'explique entre autres par leur contraction au cours de l'intercalation.

La différence d'énergie de Kohn-Sham vaut $-2,99$ eV, ce qui correspond au potentiel calculé à partir des énergies totales. Cette valeur indique que le système intercalé est globalement plus stable que l'ensemble $[\alpha\text{-V}_2\text{O}_5 + \text{Li métal}]$. Comme nous l'attendons, ce gain d'énergie apparaît être majoritairement dû au transfert électronique des niveaux 2s (Li) vers niveaux 3d (V) (cf. zone {2} sur le zoom de la **Figure 6**). Cependant, la contraction des bandes 2p (O) contribue également de façon notable à la valeur obtenue pour le potentiel électrochimique (cf. zone {1} sur le zoom de la **Figure 6**). Cette contribution au potentiel s'amointrit avec le taux croissant de lithium inséré. La diminution du potentiel peut donc être en partie associée à la contraction des bandes 2p de l'oxygène. Quelle est l'origine de cette contraction des bandes 2p de l'oxygène et pour quelle raison seules les bandes d du vanadium augmentent en énergie ?

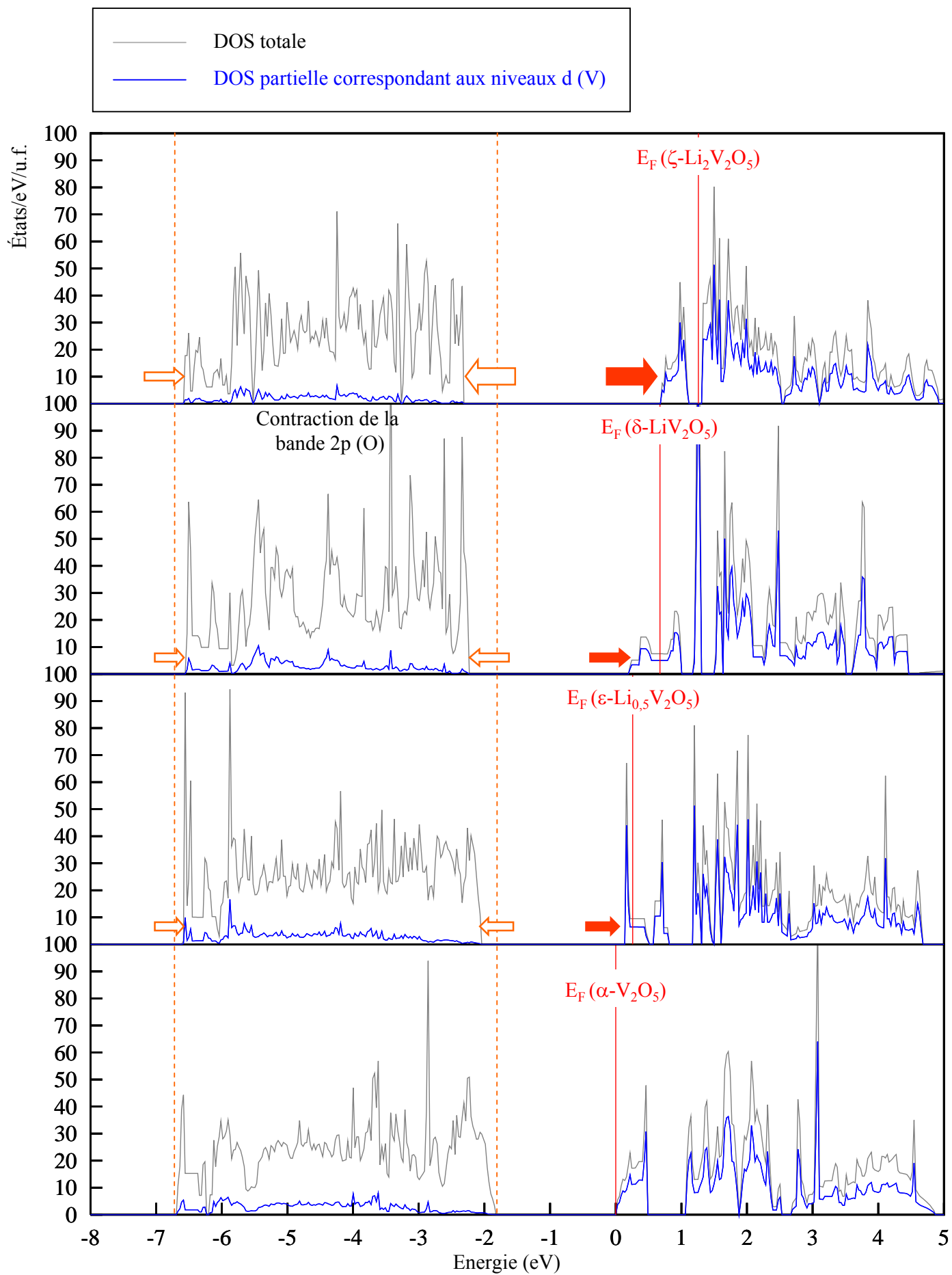


Figure 7. DOS calées correspondant aux quatre premières phases issues de la première décharge partant de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$.

2.2.4. Analyse de l'évolution des DOS en fonction du taux d'intercalation

Afin de répondre à ces questions, nous avons représenté sur la **figure 7**, les densités d'états calées des 4 premières phases issues de la première décharge partant de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$. Sur cette figure, les densités d'états ne sont pas tronquées au niveau de Fermi. Deux effets majeurs sont visibles au niveau de ces DOS. Le niveau de Fermi ainsi que les bandes d du vanadium se déplacent vers les hautes énergies. Le transfert électronique vers les bandes d du vanadium est à l'origine de leur déstabilisation, en raison d'un écrantage accru de la charge nucléaire et donc d'une interaction attractive électron-noyau moins forte. Les niveaux p de l'oxygène (position moyenne) quant à eux n'évoluent pas en terme de position énergétique. Il en résulte un écart plus important entre les niveaux p de l'oxygène et les niveaux d du vanadium. Cela se traduit par une interaction V-O plus ionique. Cet aspect est à l'origine de la contraction des bandes 2p (O) et il peut être confirmé à partir de l'analyse des proportions de métal dans les bandes p de l'oxygène et d'oxygène dans les bandes d du métal. En effet, dans le cas où l'ionicité de la liaison augmente, nous nous attendons à observer un caractère d du métal de plus en plus faible au niveau des bandes p de l'oxygène et réciproquement un caractère p de l'oxygène de plus en plus faible au niveau des bandes d du métal.

Afin de mettre en évidence l'augmentation de l'ionicité de la liaison avec l'intercalation de lithium dans V_2O_5 , nous avons déterminé la part d'électrons d du vanadium contenus dans les bandes p de l'oxygène, en vue de comparer cette valeur au nombre total d'électrons d du vanadium. Par exemple, dans le cas de $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ (cf. **Figure 7**), la première quantité est obtenue en intégrant la DOS partielle correspondant aux états d (V) jusqu'en haut de la bande p (O) (-2 eV environ). Le nombre total d'électrons d (V) contenus dans la sphère de vanadium a été obtenu en intégrant cette même DOS partielle jusqu'au niveau de Fermi. La première valeur est dépendante de la force de l'interaction entre le vanadium et l'oxygène : plus la liaison sera ionique plus cette valeur sera faible. La différence entre ces deux valeurs nous permet d'estimer la charge transférée sur le vanadium suite à l'intercalation de lithium. Le **tableau 2** récapitule nos résultats pour les phases allant de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ à $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$:

- la première colonne indique la quantité d'électrons d présents dans les bandes p de l'oxygène. Nous observons une diminution de cette valeur au cours de l'insertion de lithium dans $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Ceci va dans le sens d'une augmentation de l'ionicité de la liaison vanadium-oxygène ;

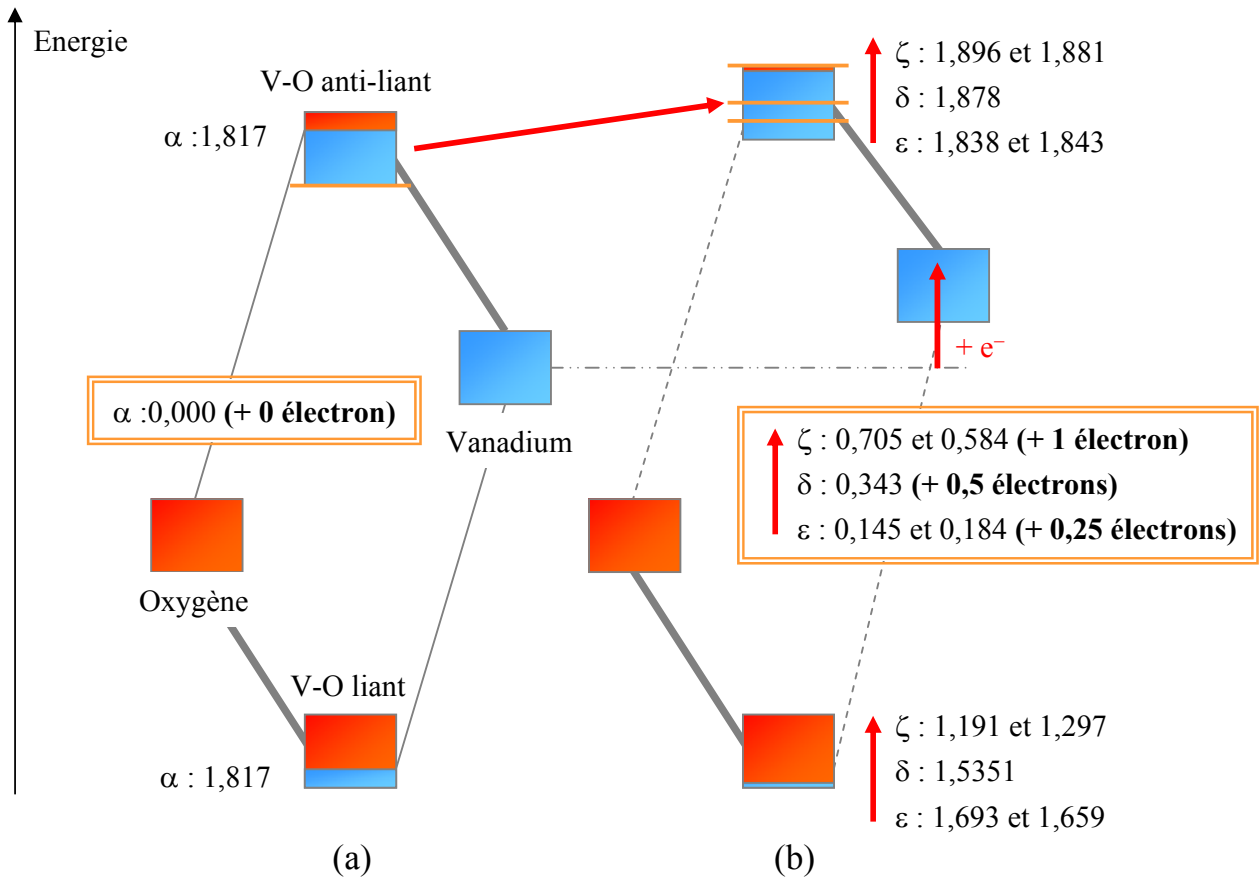


Figure 8. Représentation schématique de l'évolution de l'interaction V-O au cours de l'intercalation de lithium dans α - V_2O_5 . Schémas de bandes correspondant à α - V_2O_5 (a) et aux phases lithiées (b).

e^- (V) par sphère (V)	jusqu'au niveaux p O	jusqu'à E_F	Différence	Nb. e^- transféré par atome de V
α - V_2O_5	1,817	1,817	0,000	0 (0 Li pour 2 V)
ϵ - $Li_{0,5}V_2O_5$	1,693 1,659	1,838 1,843	0,145 0,184	0,25 (0,5 Li pour 2 V)
δ - $Li_1V_2O_5$	1,535	1,878	0,343	0,5 (1 Li pour 2 V)
ζ - $Li_2V_2O_5$ NMG	1,191 1,297	1,896 1,881	0,705 0,584	1 (2 Li pour 2 V)

Tableau 2. Evolution de la charge portée par le vanadium au cours de l'intercalation. (NMG : calcul non spin-polarisé)

- la troisième colonne donne accès au nombre d'électrons transférés du lithium vers la structure hôte. Il apparaît clairement que le transfert se fait principalement vers les niveaux d (non-liants) du vanadium. Une comparaison avec la valeur attendue est donnée au niveau de la colonne 4. Pour les phases α , ϵ , δ et ζ un transfert total du lithium vers le vanadium donnerait les valeurs 0, 0,25, 0,5 et 1, respectivement. Au niveau du calcul (colonne 3) nous obtenons des valeurs plus faibles, c'est-à-dire : 0 pour α , 0,145 (ou 0,184) pour ϵ , 0,343 pour δ et 0,705 (ou 0,584) pour ζ . Les valeurs entre parenthèses indiquent la charge pour le second atome de vanadium lorsqu'il n'est pas équivalent par symétrie au premier. Il peut être remarqué que la bande d du vanadium qui reçoit l'électron transféré par le lithium est essentiellement à caractère non-liant vis-à-vis de son interaction avec l'oxygène. De ce fait, la contribution des états p (O) dans la bande d (V) est très faible. La différence observée entre le calcul et ce qui est attendu pour la charge transférée est donc avant tout due au choix de la taille de la sphère atomique pour l'atome de vanadium.

La **figure 8** illustre de façon schématique notre propos. Partant du composé V_2O_5 , nous avons généré deux blocs, liant et anti-liant, issus de l'interaction vanadium oxygène. Le bloc liant, plus près des niveaux de départ de l'oxygène, est à caractère majoritaire p de l'oxygène et les niveaux anti-liants sont à caractère majoritaire d du vanadium. L'intercalation de lithium dans la structure conduit à une diminution de la contribution d du vanadium dans les niveaux p de l'oxygène. Lorsque du lithium est inséré dans la structure, les électrons attribués à l'oxygène dans les bandes p de l'oxygène sont donc de plus en plus nombreux. Ce phénomène trouve son explication dans l'augmentation de l'ionicité de la liaison et se traduit par un réarrangement de la charge autour des atomes d'oxygène plutôt que le long des liaisons V-O. Il est essentiel de différencier ce mécanisme de celui du transfert électronique du lithium vers le métal. En effet, si nous considérons à présent les électrons ajoutés dans les niveaux d du vanadium par sphère de vanadium, nous constatons que la majeure partie de cet électron y est transféré. Ainsi, la différence entre la valeur théorique et la valeur calculée est essentiellement due au choix de la taille des sphères.

L'évolution des bandes en fonction du taux d'intercalation apparaît dès lors très claire et peut être résumée à travers deux phénomènes principalement : l'élévation en énergie des bandes sur lesquelles l'électron a été transféré et l'augmentation du caractère oxygène dans les

bandes p de l'oxygène due à une réorganisation de la charge. Ces deux aspects complémentaires et interdépendants sont très différents l'un de l'autre. Dans le premier cas, nous sommes en présence d'un transfert électronique du lithium vers le métal, alors que dans le second cas, l'augmentation de l'ionicté de la liaison entraîne un changement dans la répartition de la charge, qui se trouve plus localisée autour de l'oxygène que partagée entre le vanadium et l'oxygène.

2.2.5. Bilan au niveau de la structure électronique

A travers cette approche basée sur l'étude de la structure électronique, nous avons vu que le point de départ de toute étude était le choix d'une référence commune pour l'ensemble des densités d'états. Ayant trois inconnues, il a été nécessaire de considérer les niveaux 1s de l'oxygène pour caler les DOS des deux phases les moins intercalées. Ensuite, les autres densités d'états ont été positionnées en fonction du calcul de leur énergie de Kohn-Sham, de sorte à retrouver le potentiel calculé, en fonction des énergies totales. Le passage par l'expression du potentiel en fonction des énergies de valence est de ce point de vue une façon impartiale de caler les DOS et donc de suivre leur évolution. Leur comparaison nous a permis de discuter de l'évolution de la liaison chimique V-O au cours de l'intercalation. Il est à noter que le potentiel accessible à partir des DOS ne correspond pas au potentiel calculé à partir des énergies totales. L'unique façon d'accéder à ce dernier est de faire une différence des énergies de valence associée aux deux phases limites et au lithium métallique. Pour effectuer cette opération, nous avons considéré une DOS multiple composée de l'association des DOS de la phase de départ et du lithium métallique (dans les bonnes proportions). Ceci nous a permis d'étudier deux systèmes possédant le même nombre d'électrons. La différence des énergies de valence offre un profil qui permet de discuter de la stabilité relative des deux systèmes (réactifs et produit). Il est intéressant de noter que la diminution du potentiel est en partie due à la contraction des bandes 2p de l'oxygène. Cela prouve qu'un raisonnement focalisé uniquement sur les niveaux accepteurs (bandes d du vanadium) est incomplet si nous souhaitons décrire le potentiel d'un tel système.

La structure électronique nous a donc informé sur l'évolution de la liaison chimique au sein du matériau lors de l'insertion de lithium. Il est intéressant de mentionner que les premiers états occupés par l'électron transféré ont un caractère d du vanadium non-liants dans le cas de V_2O_5 . Cet aspect est d'une grande importance, car il justifie la faible évolution de la structure

entre $x = 0$ et $x = 1$. En effet, l'occupation de ces niveaux non-liants aura par définition peu d'effet sur la liaison chimique, excepté ceux dus au changement de degré d'oxydation. De ce fait, la structure peut recevoir du lithium entre ses feuillets sans pour autant subir de grandes modifications. Ensuite, le site pyramidal à base carrée se distord en raison du changement de degré d'oxydation du vanadium. Cela entraîne une déstabilisation des niveaux précédemment non-liants, qui de ce fait gagnent en caractère anti-liant. Leur occupation entraîne alors une déstabilisation de la structure, pouvant expliquer les distorsions de la structure pour $x > 1$. Pouvons-nous aller plus loin dans la compréhension des mécanismes à l'origine des transitions de phases dans le système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$? Il semble qu'un élément de réponse puisse être trouvé au niveau de l'analyse topologique de l'environnement du lithium.

2.3. Approche topologique

Quelle est la nature des phénomènes qui se déroulent à l'échelle locale et qui sont à l'origine des transitions de phases ? Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'origine de la marche de potentiel d'environ 1 V est de type rédox. Par contre son apparition dès $x \approx 1$ mérite d'être analysée de façon plus détaillée. L'hypothèse émise plus haut est que nous accédons au potentiel correspondant au degré d'oxydation V^{4+} dès les valeurs de $x > 1$, en raison d'un biphasage entre les compositions $x = 1$ et $x = 2$. L'aspect original de ce phénomène est que nous l'observons aussi bien entre les phases $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ et $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$, qu'entre les phases $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ et $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$. Les deux structures δ et γ bien que très différentes conduisent toutes les deux à un comportement électrochimique similaire. Leur seul point commun semble donc être l'obtention de la phase $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ (cf. **Figure 1**, au centre). Quelle est donc la force motrice de cette transition structurale et pourquoi le système préfère-t-il être biphasé ? Un élément de réponse peut être trouvé dans l'observation des environnements locaux du lithium pour chacune de ces structures.

Un système, lorsqu'il intercale du lithium, va chercher à minimiser les répulsions électrostatiques entre les cations du système et l'ion lithium. Pour ce faire, il dispose de deux options : soit il augmente son volume et par conséquent les distances intercationiques, soit il diminue la charge positive portée par les cations. Il est important de noter que l'intercalation de l'ion lithium est accompagnée d'un transfert électronique vers le cation métallique (vanadium). Nous avons donc une possibilité de stabiliser le système via ce transfert. L'électron ajouté joue un rôle d'écran de la charge positive portée par le métal de transition.

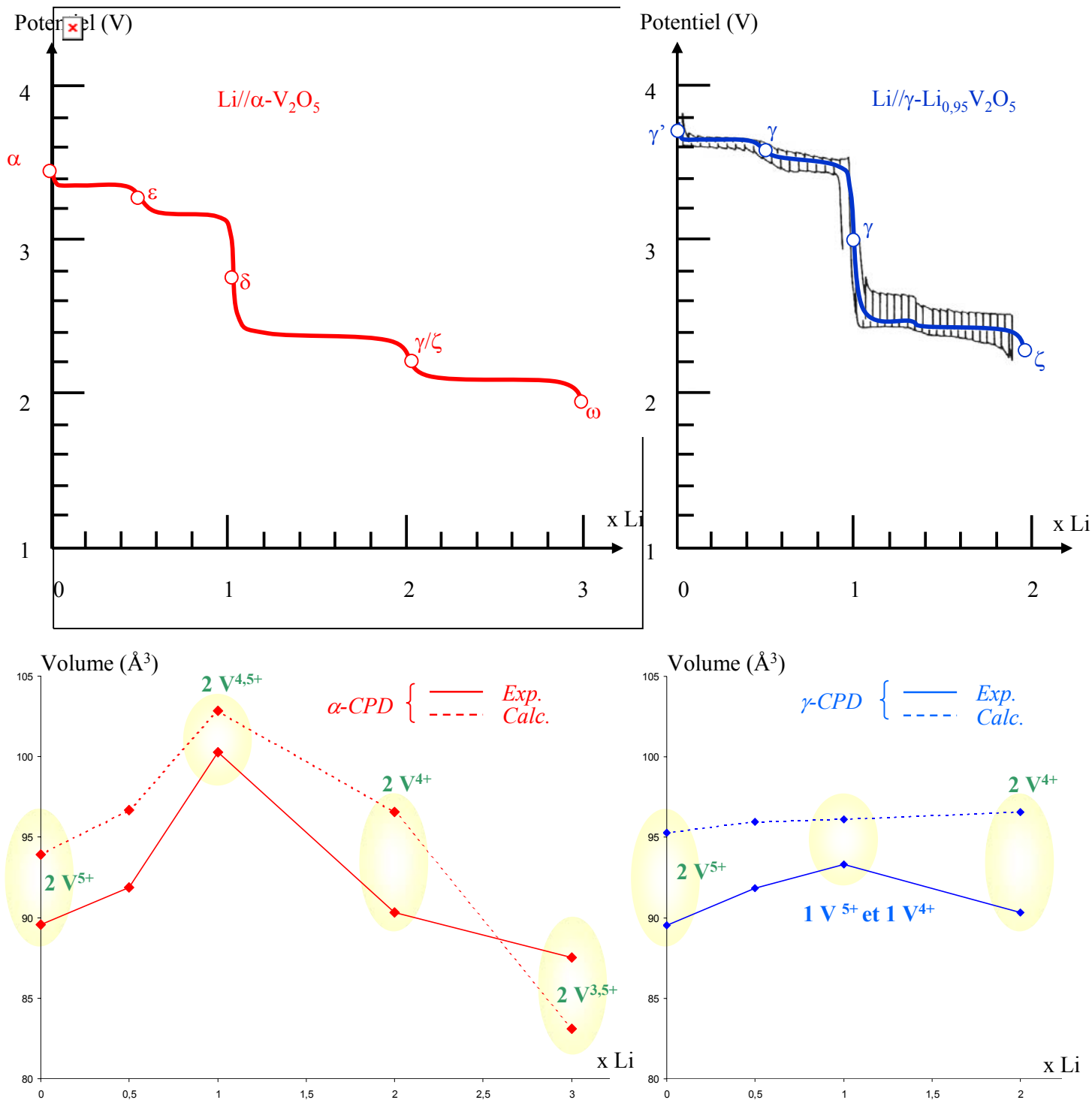


Figure 9. Relation entre $\alpha\text{-CPD}$ et $\gamma'\text{-CPD}$ et la variation du volume des structures formées au cours de ces deux décharges.

La charge sur le vanadium étant moindre les répulsions électrostatiques seront également plus faibles.

Si nous visualisons l'évolution du volume en fonction du taux de lithium inséré nous constatons que le volume augmente jusqu'à $x = 1$, puis diminue pour $x = 2$ et 3 (cf. **Figure 9**). Ceci semble indiquer qu'au départ le moyen le plus efficace dont dispose le système pour minimiser ses répulsions intercationiques est d'augmenter son volume. Ensuite, la stabilisation due au transfert électronique vers le métal semble être suffisante pour minimiser les répulsions. A cet instant, le système n'a plus besoin d'augmenter son volume pour minimiser les répulsions intercationiques.

Un autre aspect nous semble important : le volume de la phase δ est beaucoup plus important (+ 7,5 %) que celui de la phase γ - LiV_2O_5 . Pouvons-nous proposer une explication simple à cette observation ? Il semble que l'origine de cette différence de volume soit associée à l'ordre de charge sur les atomes de vanadium. Il a été démontré expérimentalement que les atomes de vanadium dans la phase δ sont tous au degré d'oxydation +4,5, tandis que dans la phase γ les deux atomes de vanadium sont respectivement au degré d'oxydation +5 et +4. Dans le second cas, le lithium vient se positionner à proximité du vanadium +4, ce qui apparaît être le meilleur moyen de minimiser les répulsions Li-V. En effet, la charge du vanadium est écrantée par un électron dans le cas du vanadium +4. De ce fait, les répulsions Li-V sont plus faibles que dans le cas où le vanadium est au degré d'oxydation +5. La structure, dans le cas de γ - LiV_2O_5 , n'a pas besoin d'augmenter son volume afin de minimiser ces répulsions intercationiques. Par contre, dans le cas de δ - LiV_2O_5 , l'écrantage de la charge est partiel pour les deux vanadium. Par conséquent, le lithium est obligé de se positionner à proximité d'atomes de vanadium ayant conservé une partie de leur caractère +5. Cette situation est beaucoup moins favorable, ce qui explique que cette phase est métastable (la phase thermodynamiquement stable étant γ). δ - LiV_2O_5 correspond à la situation où le nombre d'atomes de lithium insérés dans la structure est trop important comparé à la diminution de la charge sur le vanadium. Le système est alors obligé d'augmenter son volume afin de minimiser les répulsions intercationiques.

Une autre façon de visualiser ce phénomène est de tracer les connexions entre atomes de vanadium, afin de se représenter les cages dans lesquelles se localise le lithium (cf. **Figure 10**). Nous pouvons remarquer que le lithium se positionne systématiquement dans les plus

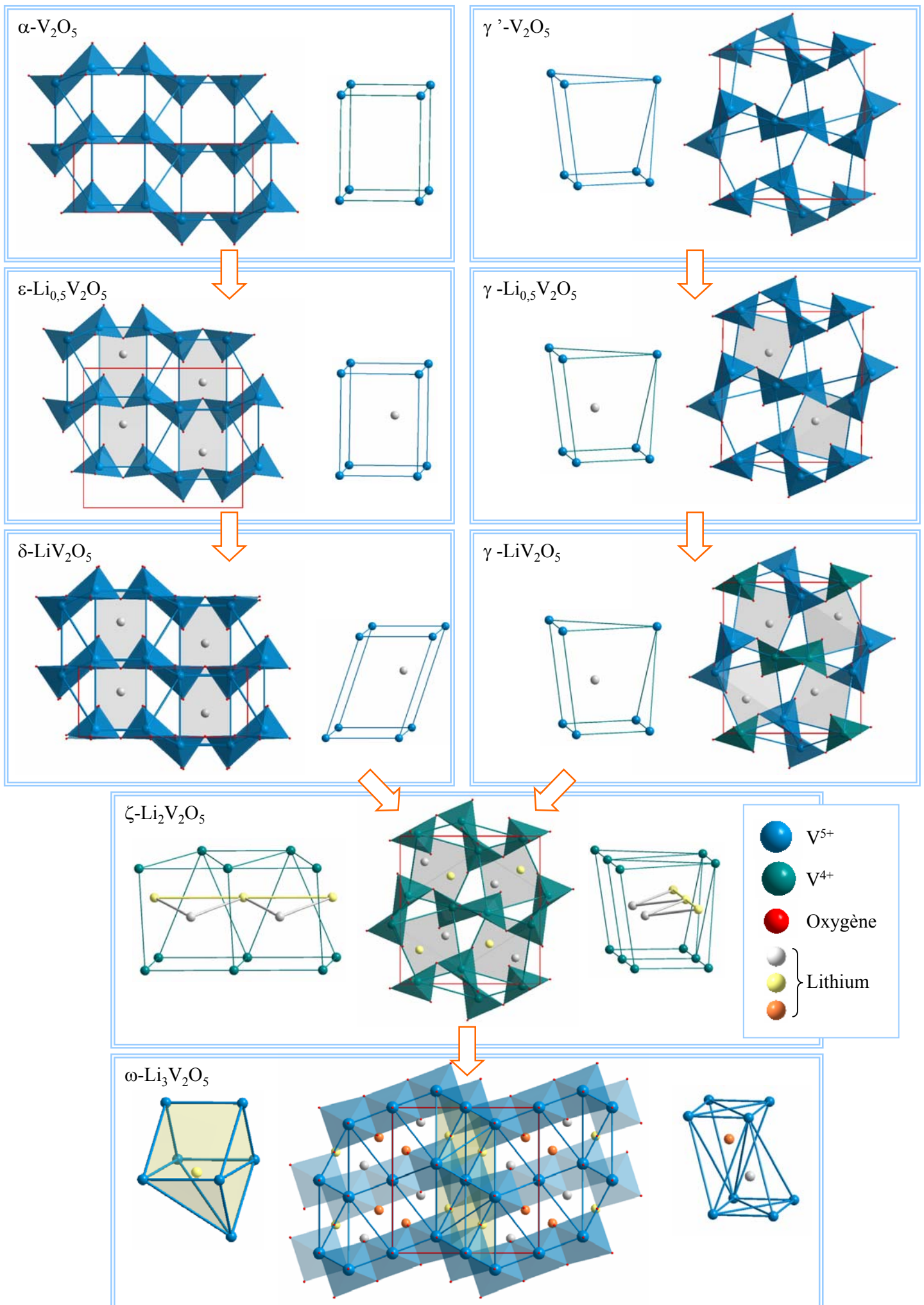


Figure 10. Position du lithium au sein de chacune des structures issues de α -CPD et γ' -CPD. Evolution des cages de vanadium au cours de l'intercalation de lithium dans α - V_2O_5 et dans γ' - V_2O_5 .

grandes cages. De plus, il semble que nous puissions déduire de l'occupation de ces cages la nécessité ou non de modifier la structure, afin de générer de nouvelles cages (plus grandes et/ou plus nombreuses). En particulier, les possibilités d'insérer un second lithium dans la structure δ apparaissent être limitées, car les cages restantes sont beaucoup trop petites pour pouvoir supporter un atome de lithium. La structure ζ dispose, quant à elle, d'une cage située entre les cages occupées par le lithium dans la phase γ -Li₁V₂O₅, qui semble pouvoir recevoir un lithium sans que les répulsions intercationiques en soient augmentées de façon exagérée.

Cependant, les distances intercationiques dans ζ -Li₂V₂O₅ sont particulièrement courtes (Li1-Li2 : 2,8 Å ; Li2-V : 2,6 Å ; Li1-V : 2,9 Å...). Il apparaît dès lors nécessaire de prendre en compte, dans notre raisonnement basé sur la forme et la taille des cages, l'état de charge des atomes de vanadium constituant la cage. En effet, dans le cas de la phase ζ -Li₂V₂O₅ tous les vanadium sont supposés être au degré d'oxydation +4. De ce fait, les distances Li-V peuvent être plus courtes que dans les composés moins lithiés, en raison de la plus faible répulsion entre le lithium et le vanadium. Finalement, nous constatons que dans le cas de ω -Li₃V₂O₅, les atomes de lithium se positionnent dans deux types de cages de dimensions réduites. Là encore, nous pensons que la présence de vanadium au degré d'oxydation moyen +3,5 permet à la structure de conserver une certaine stabilité due à des interactions répulsives Li-V moins fortes.

Cette structure apparentée à la phase NaCl a été décrite dans le chapitre précédent comme ayant un caractère tridimensionnel marqué. Nous pouvons noter que la structure issue de notre démarche présente la particularité de disposer de canaux comparables à ceux rencontrés dans les phases rutile, ramsdellite ou encore hollandite. Dans le cas présent, nous pouvons donner une dimension à ces canaux en nous basant sur l'unité habituelle qui est l'arête d'un octaèdre. Leur dimension est alors 0,5/2,5 (cf. **Figure 11**). De ce point de vue, il est tout à fait raisonnable de penser que le lithium pourra être intercalé et désintercalé de manière réversible dans cette structure via ces canaux.

Incluons à présent la coordinence oxygénée du lithium, afin de mieux comprendre son effet sur les changements structuraux (cf. **Figure 12**). Dans le cas des géométries correspondant aux phases δ et γ , nous remarquons la présence d'atomes d'oxygène séparateurs entre le lithium et le vanadium (entourés). Cet aspect semble avoir une importance dans la stabilité de la phase δ -Li₁V₂O₅ vis-à-vis de la phase hypothétique ε -Li₁V₂O₅. L'écrantage de la charge

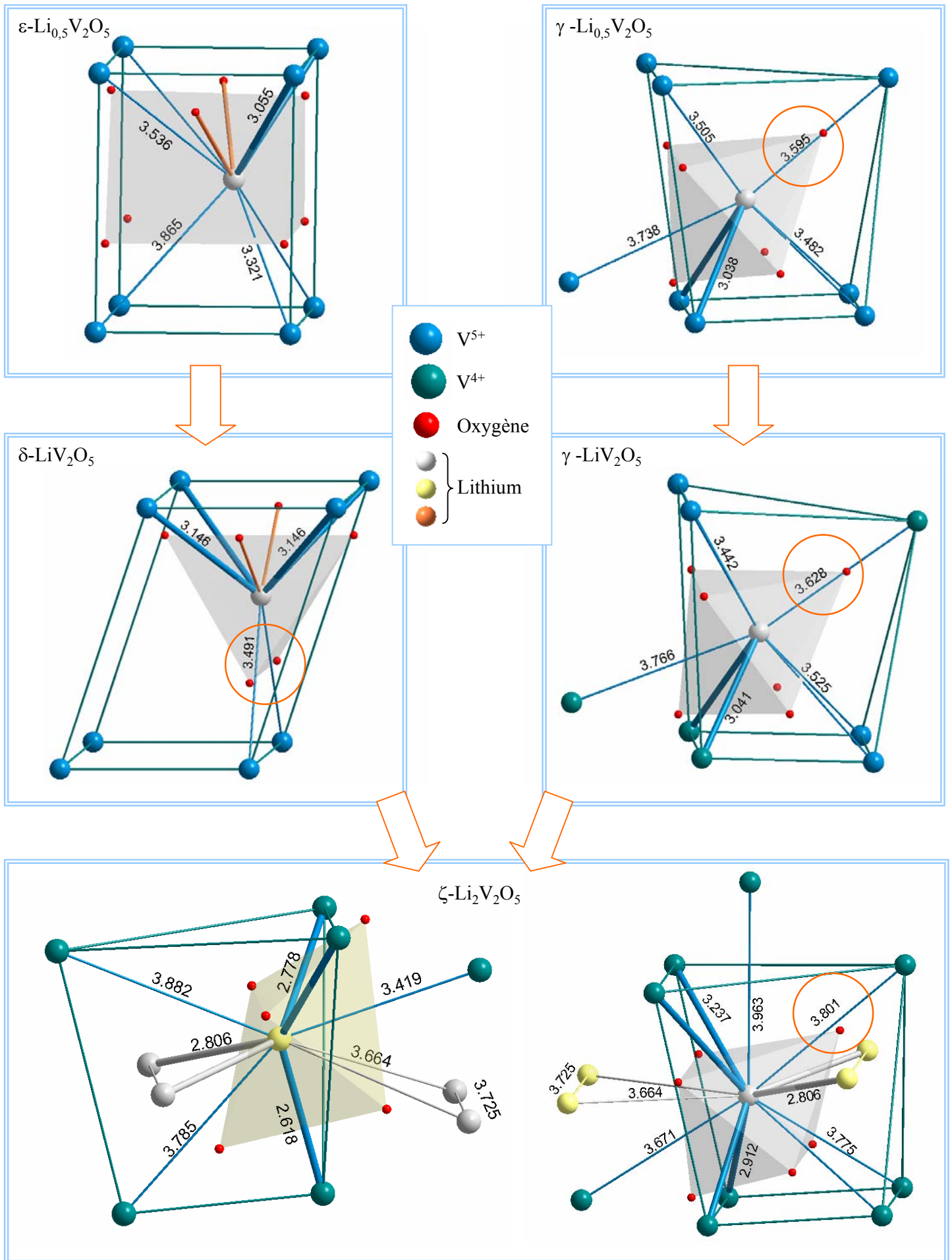


Figure 12. Cages des vanadium et environnements oxygénés pour le lithium dans les phases lithiées issues de α et γ' -CPD.

positive portée par le vanadium, via la densité électronique associée aux atomes d'oxygène, est meilleur dans le cas de la phase δ que dans la phase ϵ .

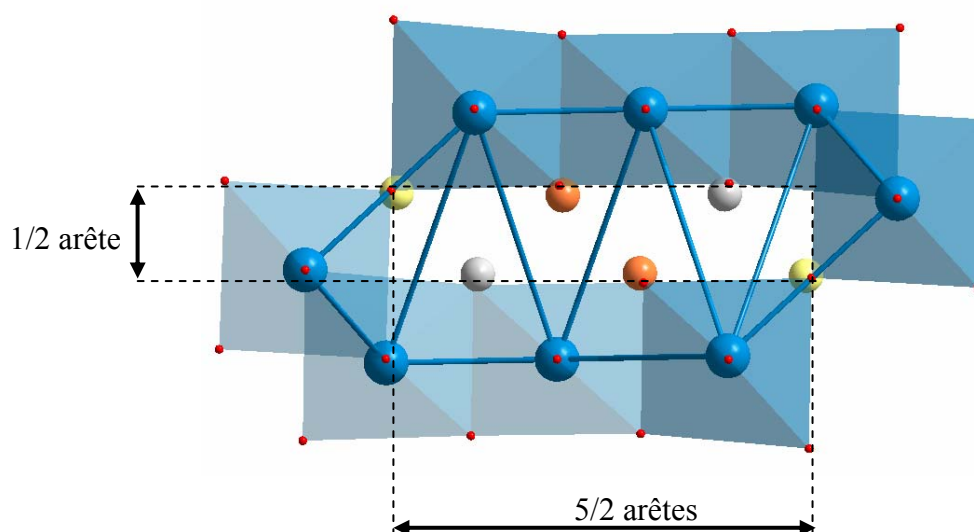


Figure 11. Dimension des canaux libres pour les ions lithium dans la structure relaxée de ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$.

Au niveau de la phase ζ - $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$, le second lithium en s'insérant dans la structure a imposé au premier lithium (site octaédrique) de se rapprocher de la face rectangulaire formée par les atomes de vanadium de la cage. Nous retrouvons alors des distances Li-V et Li-Li très courtes, qui ne peuvent être supportées par la structure que si l'ensemble des atomes de vanadium est au degré d'oxydation +4.

Il apparaît donc clairement que les transitions de phases dans ce système sont dues essentiellement à la minimisation des répulsions Li-V. A partir de $x > 1$, il devient de plus en plus difficile d'insérer du lithium dans la structure, car il se retrouve soit en face d'un vanadium +5 (cas de la phase γ), soit à proximité d'un vanadium +4,5 et d'autres ions Li^+ (cas de la phase δ). La seule solution que trouve le système pour insérer plus de lithium est de générer la phase ζ - $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$, dans laquelle tous les atomes de vanadium sont au degré d'oxydation +4. La charge du vanadium étant écrantée de manière efficace par un électron, les répulsions Li-V y sont plus faibles et cela se traduit par une diminution notable du volume.

Il peut également être mentionné que nous nous sommes placés dans l'approximation d'un biphasage strict entre les phases γ - LiV_2O_5 et ζ - $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$. Nous rappelons qu'il a été expérimentalement démontré que la phase γ - LiV_2O_5 est apte à recevoir du lithium au sein de

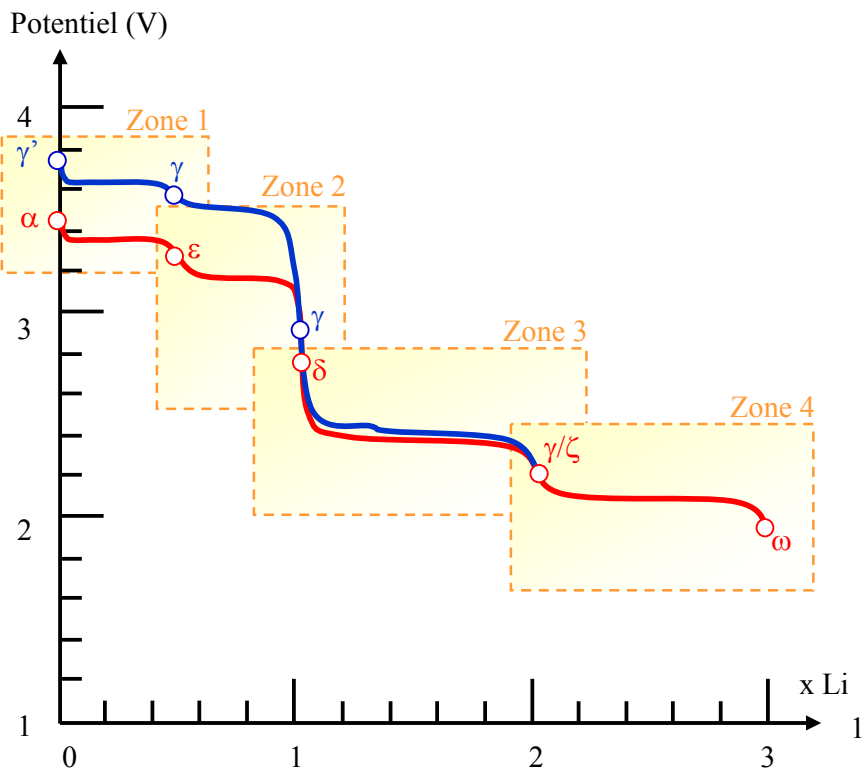
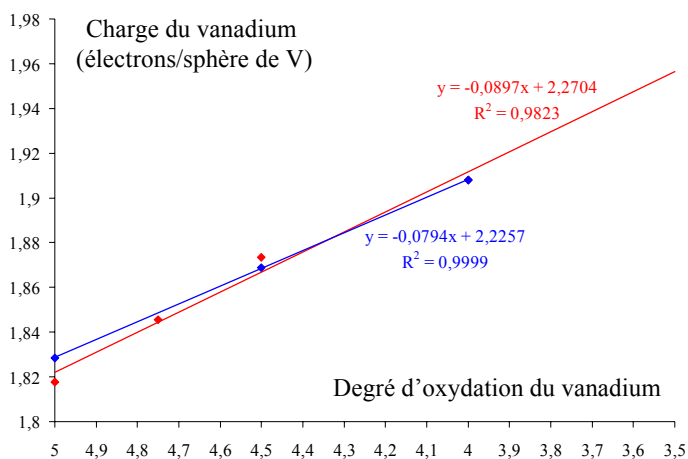


Figure 13. Découpage en quatre zones des courbes de premières décharges : α et γ' -CPD.

	e^- (V) par sphère (V)	Degré d'oxydation calculé		e^- (V) par sphère (V)	Degré d'oxydation calculé	
		éq.1	éq. 2		éq.1	éq. 2
α - V_2O_5	1,818	5,048	5,140	γ' - V_2O_5	1,828	4,938
					1,830	5,015
ϵ - $Li_{0,5}V_2O_5$	1,849	4,695	4,741	γ - $Li_1V_2O_5$	1,875	4,407
	1,842	4,775	4,831		1,863	4,573
δ - $Li_1V_2O_5$	1,874	4,425	4,436	ζ - $Li_2V_2O_5$	NMG	1,899
		3,942	3,890			
		4,139	4,113			

Tableau 3. Estimation du degré d'oxydation des atomes de vanadium à partir des données issues des calculs FLAPW.



Graphique 1. Calibrage de nos calculs de charge en fonction des degrés d'oxydations moyens pour le vanadium.

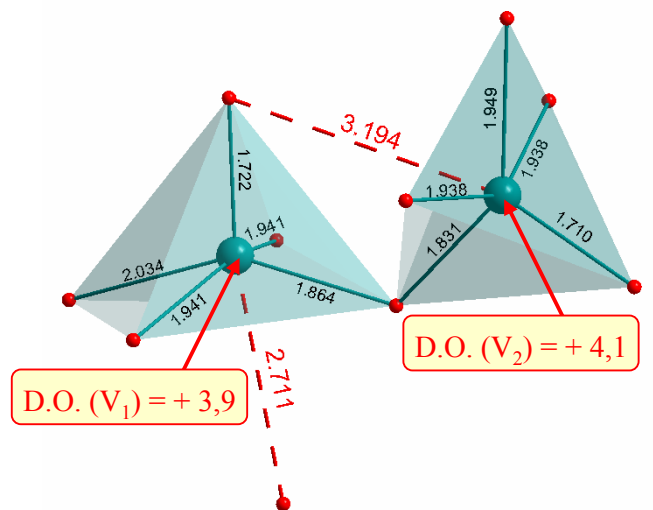


Figure 14. Environnement des deux types de vanadium dans ζ - $Li_2V_2O_5$, avec leur degré d'oxydation déduits de nos calculs.

sa structure à la différence de la phase δ - LiV_2O_5 . Cette insertion de lithium dans la structure γ - $\text{Li}_{1+x}\text{V}_2\text{O}_5$ se traduit par une augmentation légère du volume, avec une limitation, qui est l'impossibilité de dépasser $x = 0,4$. De notre point de vue, ces deux phénomènes s'expliquent à travers les arguments que nous venons de développer. En effet, les phases γ - LiV_2O_5 et ζ - $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ sont étroitement reliées. La différence la plus importante est la présence d'un atome de vanadium +4 et d'un atome de vanadium +5 dans γ - LiV_2O_5 , au lieu de deux atomes de vanadium au degré d'oxydation moyen +4 dans ζ - $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$. Par conséquent, il sera certainement plus aisé d'insérer plus d'un lithium dans la phase γ que dans la phase δ . Cependant, nous serons également vite limités en raison de l'occupation de sites à proximité de vanadium +5, qui sont le siège de fortes répulsions intercationiques.

2.4. Bilan

Au niveau du comportement électrochimique du système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, il nous semble important de dissocier la forme de la courbe de potentiel, des valeurs atteintes par le potentiel. En effet, la valeur du potentiel électrochimique est essentiellement imposée par le couple rédox actif au sein du matériau. Par contre, la forme de la courbe de potentiel dépend conjointement de l'évolution de la structure et de la manière dont le système va minimiser les répulsions intercationiques au cours de l'intercalation.

Si nous reconsidérons les courbes de première décharge partant de α - V_2O_5 et de γ' - V_2O_5 , nous pouvons les subdiviser en quatre régions. La première région (zone 1 de la **figure 13**) correspond au passage des phases α - V_2O_5 à ε - $\text{Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$, pour α -CPD et au passage des phases γ' - V_2O_5 à γ - $\text{Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$, pour γ' -CPD. L'origine du biphasage dans cette zone peut être attribuée à une mise en ordre du lithium. Ce biphasage a comme effet majeur de minimiser les répulsions entre les ions lithium.

La seconde région (zone 2 de la **figure 13**) correspond au passage de ε - $\text{Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ à δ - $\text{Li}_1\text{V}_2\text{O}_5$, pour α -CPD et au passage de γ - $\text{Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ à γ - $\text{Li}_1\text{V}_2\text{O}_5$ pour γ' -CPD. La zone 2 correspond dans les deux cas à l'occupation totale d'un site par le lithium. Pour la phase δ , il s'agit d'un site tétraédrique bicappé, alors que pour la phase γ le lithium se positionne en site octaédrique. Dans les deux cas, les cages de vanadium sont suffisamment grandes pour que les distances Li-V soient raisonnables. De plus, ces deux géométries correspondent à des configurations linéaires Li-O-V, où l'oxygène joue le rôle de séparateur entre certains atomes

de lithium et de vanadium. Cela est favorable d'un point de vue électrostatique.

La troisième région (zone 3 de la **figure 13**) correspond au passage de δ - $\text{Li}_1\text{V}_2\text{O}_5$ à ζ - $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$, pour α -CPD et au passage de γ - $\text{Li}_1\text{V}_2\text{O}_5$ à ζ - $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$, pour γ' -CPD. La zone 3 correspond à un biphasage imposé par la nécessité pour la structure de posséder uniquement des atomes de vanadium au degré d'oxydation +4. Le second lithium, par son positionnement en site bipyramidal à base triangulaire, impose des distances courtes Li-V, qui peuvent être supportées par la structure uniquement lorsque tous les atomes de vanadium sont au degré d'oxydation +4.

La quatrième région (zone 4 de la **figure 13**) correspond finalement au passage des phases ζ - $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ à ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. La dernière transition de phase est associée à la nécessité de générer de nouvelles cages de vanadium aptes à accepter du lithium. En effet, la structure ζ - $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ ne dispose d'aucun espace libre suffisamment grand pour recevoir plus de lithium.

Au cours de l'intercalation du lithium dans le système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, nous sommes passés des degrés d'oxydation +5 à +3,5 pour les atomes de vanadium. Or, comme nous l'avons souligné précédemment, ceci a pour conséquence d'entraîner une modification de la coordinence du vanadium : passage d'une coordinence pyramidale à base carrée (pour un vanadium +5), à une coordinence octaédrique (pour un vanadium +3). Lorsque nous sommes à des degrés d'oxydation intermédiaires, entre +5 et +3, l'environnement du vanadium est également intermédiaire entre la pyramide à base carrée et l'octaèdre. En particulier, dans la structure ζ - $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$, nous avons deux sites de vanadium différents. L'un d'entre eux est plus proche d'un site octaédrique (sixième distance V-O : 2,7 Å), tandis que l'autre est plus proche d'un site pyramidal à base carrée (sixième distance V-O : 3,2 Å) (cf. **Figure 14**). Cette observation trouve son corollaire au niveau de la charge portée par ces deux vanadium. Afin d'estimer la valeur du degré d'oxydation des atomes de vanadium dans chacune des phases issues des premières décharges partant de α et γ' - V_2O_5 , nous avons calibré les résultats obtenus à partir des calculs FLAPW (cf. Graphique 1 et **Tableau 3**). Ceci nous conduit à différencier la charge contenue dans les sphères de vanadium où l'environnement est proche d'une pyramide à base carrée (+4,1), des sphères de vanadium où l'environnement est plus proche d'un site octaédrique (+3,9) (cf. **Figure 14**). Ceci laisse supposer que les deux atomes de vanadium dans la structure ζ - $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$, ont globalement un degré d'oxydation +4. Cependant, l'un d'entre eux tend à devenir +3 tandis que l'autre tend à demeurer +5.

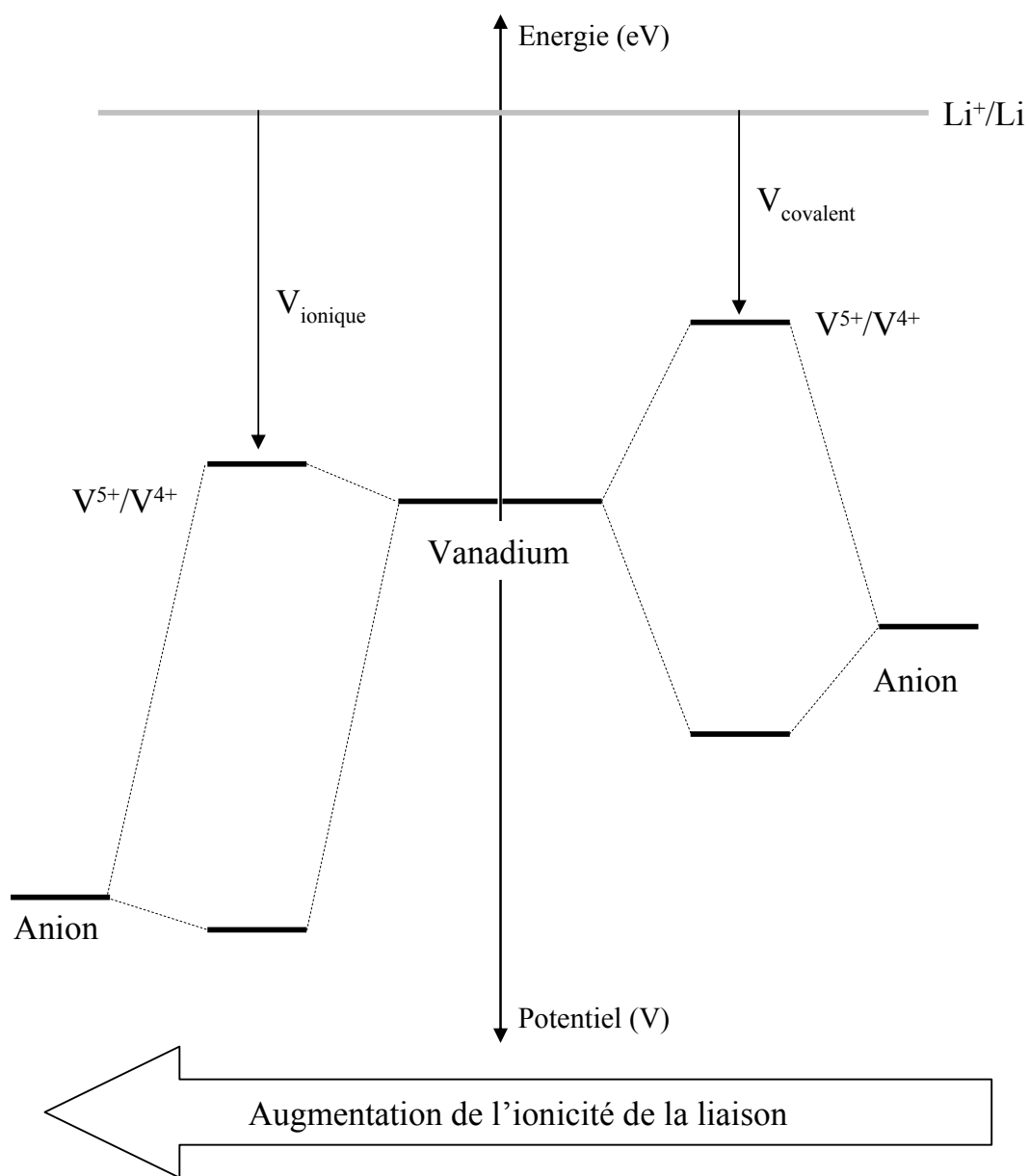


Figure 15. Illustration schématique de l'augmentation du potentiel électrochimique lorsque l'ionicité de la liaison métal-anion augmente.

Cet aspect avait été abordé sous un autre angle au chapitre 4. En effet, nous nous étions posés la question de l'ordre de charge dans cette structure, ainsi que de l'ordre magnétique. Au vu de nos calculs, il est apparu que la phase la plus stable est celle présentant deux atomes de vanadium avec un degré d'oxydation +4, porteurs d'un spin 1/2. Cette étude mériterait d'être complétée avec des calculs de type LDA + U, afin d'estimer la part de corrélation dans ces structures. En effet, des phénomènes de corrélation pourraient favoriser la localisation de la charge sur un site de vanadium plus qu'un autre et alors augmenter la différence de charge entre ces deux sites.

Le dernier point que nous allons évoquer pour clore ce paragraphe est la chute de potentiel en $x = 1$. En effet, la chute de potentiel en $x = 1$ est justifiée par le biphasage. Mais, la rapidité avec laquelle ce potentiel est atteint reste encore énigmatique et nous allons proposer un élément de réponse. Il semble en effet, que l'accès à la phase ne possédant que des atomes de vanadium au degré d'oxydation +4 soit activé. De notre point de vue, un tel phénomène est dirigé par des propriétés collectives. Comme nous venons de le mentionner, la phase ζ - $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ est magnétiquement ordonnée. Cet ordre à longue distance, couplant les spins des électrons célibataires de chaque vanadium, est de nature antiferromagnétique. Il va donc être possible d'activer l'accès à des vanadium +4 par le biais de phénomènes coopératifs. Le magnétisme, dans ce cas, a donc essentiellement un rôle sur la cinétique concernant l'accès au potentiel correspondant au couple rédox +4/+3. Il va permettre de propager l'information de façon plus efficace que s'il n'y avait pas de relation entre les spins, autre que paramagnétique.

3. Etude de matériaux d'électrode positive à haut potentiel

3.1. Idée maîtresse

En parallèle de cette étude du comportement électrochimique de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, nous avons mené des travaux sur des systèmes similaires dans lesquels l'oxygène est partiellement remplacé par des groupements phosphate et sulfate. De la même manière que les oxydes se sont avérés plus intéressants que les sulfures, puisqu'ils permettent d'accéder à de plus hauts potentiels, les phosphates et les sulfates sont également plus intéressants que les oxydes. Il est en effet possible d'accéder à de très hauts potentiels via cette nouvelle chimie dans le domaine des batteries au lithium. A titre d'exemple, la différence de potentiel entre le phosphate de vanadium $\text{Li}_{1-x}\text{VOPO}_4$ et le vanadate $\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_5$ est de l'ordre de 1 V. Cette différence

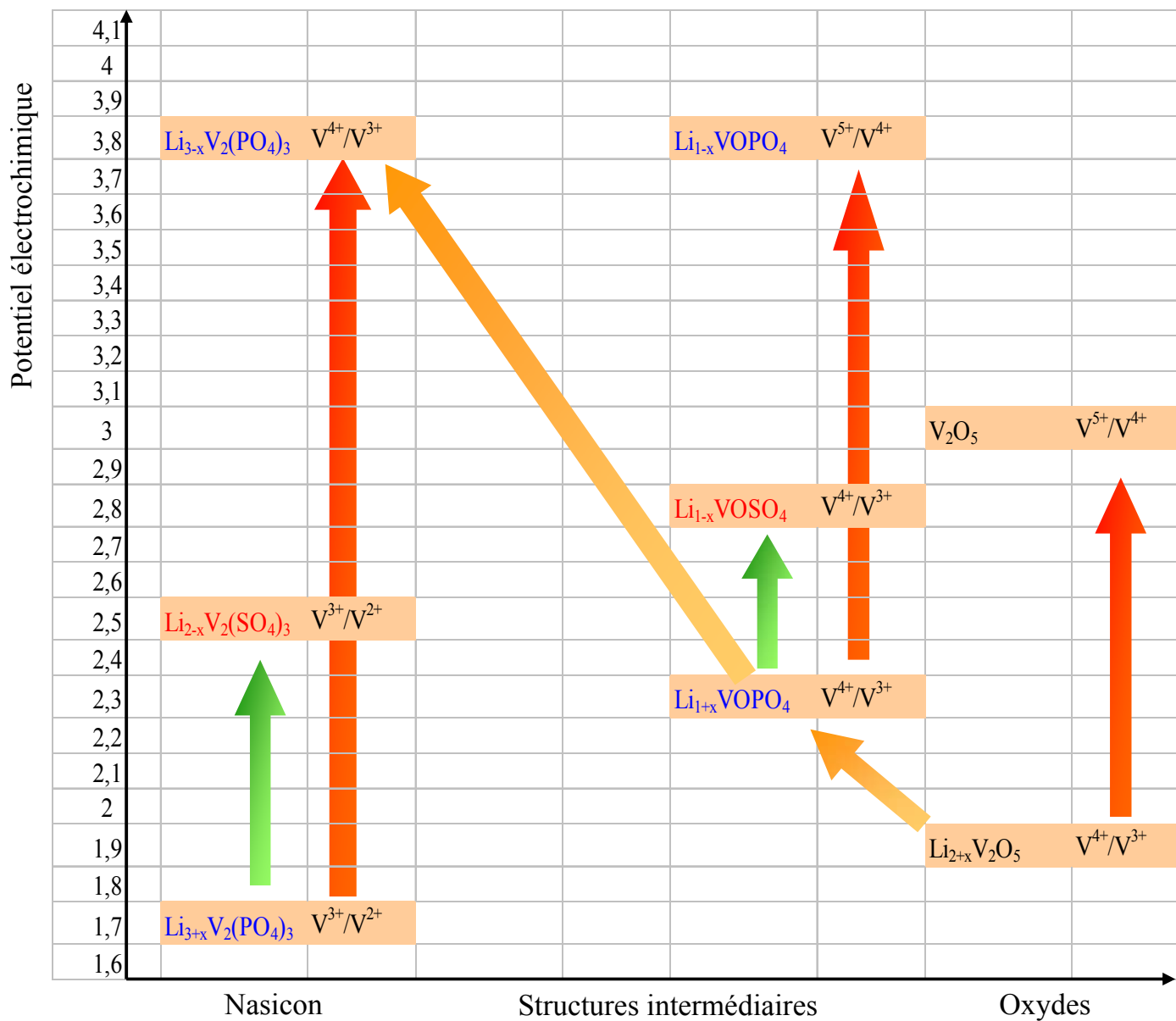


Figure 16. Evolution du potentiel électrochimique en fonction du degré d'oxydation (rouge), de l'anion (vert) et de la structure (orange).

considérable est du même ordre de grandeur que celle que nous avons attribuée au changement de degré d'oxydation du V^{5+} au V^{4+} , seulement ici les deux composés ont le même degré d'oxydation. L'origine de cette augmentation de potentiel de 1 V, lorsque nous passons de $Li_{2-x}V_2O_5$ à $Li_{1-x}VOPO_4$, est due à la présence d'un groupement phosphate. En effet, la liaison P-O au sein de ce groupement est de nature covalente. Par conséquent, la covalence de la liaison V-O est diminuée et donc les niveaux d du vanadium s'abaissent en énergie, ce qui conduit à une augmentation du potentiel (effet inductif) (cf. **Figure 15**).

3.2. Les phosphates et sulfates de vanadium β -VOPO₄ et β -VOSO₄

Notre projet consiste à suivre l'évolution du potentiel avec l'augmentation du nombre de groupements phosphates et sulfates autour du métal de transition (cf. **Figure 16**). Pour ce faire, nous avons sélectionné une série de composés au vanadium, allant de l'oxyde pur, au phosphate et au sulfate purs. La première étape de cette étude a été d'optimiser les géométries des systèmes $Li_{1-x}VOPO_4$, ainsi que celles de $Li_{1-x}VOSO_4$. Dans les deux cas, nous avons fait l'hypothèse d'un biphasage parfait entre les composition $x = 0$ et $x = 1$. Nous nous sommes basés sur les données de diffraction des rayons X pour trois de ces structures : β -VOPO₄, β -LiVOPO₄ et β -VOSO₄. La structure de β -LiVOSO₄ étant isotype de β -LiVOPO₄, nous avons utilisé les positions atomiques de β -LiVOPO₄ et les paramètres de maille de β -LiVOSO₄. Après l'optimisation totale des paramètres de maille de chacune de ces structures, nous obtenons un bon accord avec les données expérimentales.

Les potentiels électrochimiques calculés à partir de ces structures optimisées sont donnés sur le **tableau 4**. Notons que la prise en compte de l'ordre antiferromagnétique de la phase β -LiVOPO₄ entraîne une augmentation du potentiel calculé de 0,4 V. De plus si nous ajoutons à la valeur calculée un décalage de 0,4 V (surestimation de l'énergie de cohésion du lithium métallique), nous obtenons un potentiel théorique de 3,72 V pour un potentiel expérimental de 3,8 V. L'accord que nous obtenons semble, à nouveau, être particulièrement dépendant de la prise en compte des propriétés magnétiques des composés au vanadium où l'atome de vanadium est au degré d'oxydation +4 (configuration électronique d^1).

Potentiel (V)	Calcul NMG	Calcul MG	Exp.
$\beta\text{-Li}_{1-x}\text{VOPO}_4$	2,99	3,32	3,8
$\beta\text{-Li}_{1-x}\text{VOSO}_4$	2,18	-	2,8

Tableau 4. Potentiels électrochimiques calculés par la méthode PP/OP avec (MG) et sans (NMG) ordre magnétique.

Concernant le potentiel calculé pour le système constitué de groupements sulfates, nous remarquons un désaccord important avec l'expérience. C'est pourquoi, il apparaît nécessaire de prendre en compte l'ordre antiferromagnétique des phases non-lithiée et lithiée dans ce cas. En effet, le vanadium dans $\beta\text{-VOSO}_4$ est au degré d'oxydation +4 et dans $\beta\text{-LiVOSO}_4$, le vanadium est au degré d'oxydation +3. Il est donc tout à fait probable que l'ordre magnétique joue également un rôle important dans ces phases. Ce travail est actuellement en cours.

3.3. Le phosphate de fer LiFePO_4

Finalement, nous avons entrepris l'étude du système $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$. Ce travail a été motivé pour différentes raisons. En effet, ce composé présente de nombreux avantages. Il donne lieu à un biphasage très net entre les compositions $x = 0$ et $x = 1$. Le centre électrochimiquement actif est le fer, qui est un métal peu toxique et dont le coût est réduit. Des composés au fer sont donc idéaux d'un point de vue environnemental et industriel. Ce composé présente également la particularité d'être tridimensionnel, avec la présence de canaux suffisamment grands pour accommoder des ions lithium. Sa nature tridimensionnelle est à la fois un avantage et un désavantage, car la structure sera conservée tout au long des cyclages. Par contre, sa conductivité ionique est mauvaise en raison de la taille réduite des canaux où circule le lithium. Le potentiel auquel nous avons accès via ce composé est de 3,5 V.

Le travail en cours nous a permis de réaliser une optimisation des positions atomiques des deux phases, en tenant compte de leur ordre antiferromagnétique. Ces calculs ont été réalisés à partir de la méthode FLAPW. Les résultats que nous avons obtenus semblent encourageants. Nous sommes en effet capables de retrouver le moment magnétique du fer dans ces composés. Cependant, le potentiel calculé (2,5 V) est inférieur de 1 V au potentiel expérimentalement attendu. Si nous prenons en compte le décalage systématique dû à la surestimation de l'énergie de cohésion du lithium métallique, cette différence passe à 0,6 V, ce qui demeure

une erreur non-négligeable. Des calculs complémentaires en vue de s'assurer de leur convergence sont actuellement en cours.

3.4. Bilan préliminaire

Nous sommes donc aux prémices de cette étude de composés possédant des groupement phosphates ou sulfates. C'est pourquoi, il nous faut poursuivre les calculs pour le système β - $\text{Li}_{1-x}\text{VO}\text{SO}_4$ en considérant l'effet des propriétés magnétiques pour les deux phases limites. Concernant le système $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$, nous comptons optimiser la totalité de la structure à partir d'une méthode onde plane/pseudopotentiel, afin d'estimer l'erreur que nous faisons en effectuant les calculs avec les paramètres de maille expérimentaux.

Par la suite, cette étude sera étendue aux structures NASICON $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ et $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Notre objectif est clairement d'appliquer la démarche que nous avons développée pour le système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, à d'autres composés en vue de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu au cours de l'intercalation du lithium. Ces composés apparentés à la famille des NASICON sont très prometteurs et ouvrent un nouveau champ de recherche de matériaux donnant accès à de hauts potentiels. Il est à noter qu'une compagnie américaine a lancée un projet visant à mieux comprendre les phénomènes mis en jeu dans ces matériaux. L'objectif est de pouvoir sélectionner les meilleurs d'entre eux en se basant, entre autres, sur des approches théoriques (participation de G. Ceder).

4. Conclusion

Un matériau de batterie au lithium, à la différence d'un complexe électrochimiquement actif en solution, est un milieu confiné. Dans l'étude du système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, nous avons analysé l'influence de l'insertion de lithium sur la structure hôte. Nous avons constaté que la structure réagit en diminuant les contraintes exercées en son sein, lors du passage des phases α à ϵ , δ , ζ et ω . De α à δ , les contraintes stériques vont se relâcher et cette évolution va se traduire par une augmentation du volume de la maille. Par contre de δ à ω , le système réagit à l'intercalation en relâchant les contraintes coulombiennes, c'est-à-dire en diminuant la charge positive portée par le vanadium et par conséquent en diminuant les répulsions Li-V.

Un matériau de batterie au lithium peut donc être assimilé à un dispositif confiné et chargé, qui tout au long de l'intercalation cherchera à minimiser les contraintes stériques (spatiales) et/ou coulombiennes.

Au sein d'une batterie au lithium telle que nous l'avons étudiée au cours de cette thèse, chaque "acteur" à un rôle propre :

Le métal de transition est l'élément porteur de l'information. C'est lui qui impose la valeur du potentiel électrochimique (énergie du couple rédox) ;

Les ligands (S, O, PO₄, SO₄ ...), jouent le rôle de substrat (support) des centres électrochimiquement actifs (métaux de transition). D'un point de vue conceptuel, ces ligands ne sont pas nécessaires au fonctionnement d'un dispositif de stockage de l'énergie. Seuls les éléments électrochimiquement actifs, porteurs des couples rédox, ainsi que les médiateurs ioniques et électroniques sont nécessaires. En effet, comme nous l'avons exposé au chapitre 2, le principe du stockage de l'énergie repose sur le découplage des phénomènes de transports ioniques et électroniques. Les ligands contribuent de façon indirecte à l'amélioration des performances du dispositif. Ils vont donner à l'édifice sa souplesse et sa capacité à recevoir du lithium au sein de canaux chargés négativement. Le ligand, porteur d'une charge négative, va ajouter des interactions attractives au sein du composé et va permettre ainsi d'augmenter le confinement. Cela aura pour conséquence de modifier le potentiel "ressenti" par l'espèce invitée. Les ligands peuvent également contribuer à modifier le potentiel à travers la liaison qu'ils forment avec le métal de transition. Plus cette liaison sera ionique, plus les niveaux d du métal seront bas en énergie et plus le potentiel sera élevé. De ce point de vue, l'unique façon d'accéder au potentiel théorique du couple rédox est de générer des liaisons ioniques. C'est la raison pour laquelle certaines équipes de recherche se sont lancées dans l'étude de matériaux ayant le fluor comme ligand ;

L'ion Li⁺ transporte une partie de l'information, il est le médiateur ionique. Son rôle sera également d'aller sonder le potentiel propre au matériau dans lequel il va s'insérer ;

L'électron joue le rôle de médiateur électronique entre les deux électrodes. Il transporte l'autre partie de l'information dans le circuit extérieur.

Pour conclure sur ce chapitre de discussion, nous voudrions poser quelques questions qui sont au cœur des recherches actuelles.

Quels sont les moyens les plus sûrs pour augmenter de façon efficace l'énergie spécifique d'une batterie au lithium ? Deux voies sont exploitables. Soit nous cherchons des matériaux aptes à recevoir toujours plus de lithium et donc nous augmentons la quantité

d'électricité stockée par unité de volume (ou de masse), soit nous cherchons à augmenter le potentiel délivré par la batterie en augmentant l'ionicité de la liaison métal-ligand. La première solution s'avère délicate à mettre en œuvre, car plus nous aurons de lithium dans la structure, plus les risques de modifications structurales seront importants. Pour cette raison, il semble que la seconde voie pose moins de difficultés. L'obtention d'un haut potentiel est avant tout dépendante du choix du couple rédox. Le métal est alors choisi, non pas en fonction uniquement du potentiel auquel il permet d'accéder, mais également en fonction de sa stabilité, de sa toxicité et de son coût. A titre d'exemple, le fer présente l'avantage d'avoir un faible coût et d'être peu toxique, deux paramètres essentiels pour une utilisation à grande échelle. Le cobalt, quant à lui, est plus cher et plus toxique, mais il donne accès à de plus hauts potentiels.

Une fois le métal choisi, il semble que le choix de l'oxygène en tant que premier voisin du métal de transition soit le plus adapté en terme de stabilité structurale. La solution du fluor semble présenter de nombreux désavantages tels que sa réactivité, sa toxicité... La voie la plus prometteuse dans le domaine de l'augmentation du potentiel électrochimique d'un couple rédox donné est donc la substitution de l'oxygène par un groupement oxygéné tel que PO_4 , dans lequel la liaison phosphore-oxygène est covalente, rendant alors la liaison métal-oxygène plus ionique, par effet inductif.

Comment éviter l'augmentation du volume au cours de l'intercalation ? Il est usuel de dire que le volume ne doit pas varier de plus de 10 % pour qu'un matériau soit intéressant au niveau de l'application. Au delà, les problèmes de pertes de performances seront tels que le dispositif présentera une mauvaise cyclabilité, une capacité réduite au bout de quelques cycles, une mauvaise réversibilité, etc. Deux processus sont à considérer : l'apport d'un électron dans les bandes d du métal de transition et l'insertion d'un ion lithium dans l'espace interstitiel. Le cas le plus favorable est un transfert électronique vers des bandes non-liantes. En effet, l'occupation de niveaux non-liants aura par définition peu d'effet sur la liaison chimique et donc la structure restera inchangée. L'apport de l'ion lithium, quant à lui, ajoute des interactions répulsives lithium-métal et attractives lithium-oxygène. Une façon de conserver un volume constant est donc de relâcher les contraintes coulombiennes plutôt que stériques. Cela se traduit par un ordre de charge tel que nous l'avons vu pour $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$.

Pouvons-nous à présent faire ressortir des caractéristiques qui apparaissent essentielles à l'obtention d'un matériau présentant des propriétés adaptées à une possible application dans le domaine des batteries au lithium ?

Le matériau devra être plutôt semi-conducteur à faible gap que métallique. Dans le cas d'un semi-conducteur, les électrons transférés seront localisés sur le métal. L'écrantage de la charge cationique portée par le métal sera donc plus efficace et il en résultera des interactions répulsives lithium-métal moins fortes.

Un matériau bon conducteur ionique sera préférable à un mauvais conducteur ionique. Ceci est évident du point de vue de la propriété visée, qui est la possibilité d'insérer de façon réversible du lithium au sein d'une structure hôte. Mais, nous pouvons y voir un deuxième avantage, lié à la minimisation des répulsions lithium-métal. En effet, plus le lithium est mobile, moins il a tendance à interagir avec les métaux environnants. Son effet est alors moyenné tout au long du canal qu'il traverse. L'exemple typique de structures répondant à ce critère sont les NASICON (Natrium Super Ionic CONductor). Ces composés sont d'excellents conducteurs ioniques. Des composés similaires, où le sodium a été substitué par du lithium, ont fait l'objet de nombreux travaux. Il ressort de ces études que la différence de potentiel entre les composés au sodium et au lithium correspond à la différence de potentiel entre les couples Na^+/Na et Li^+/Li . Cette observation justifie que les ions lithium ou sodium n'interagissent pas avec la structure. Or, de tels composés peuvent recevoir jusqu'à 2,5 ions lithium par métal de transition (par exemple : $\text{Li}_5\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$). La recherche dans cette voie semble donc très prometteuse. L'intercalation d'un grand nombre d'ions lithium doit passer par une bonne conductivité ionique, si nous voulons que le matériau minimise au mieux les répulsions électrostatiques qui en découlent.

Finalement, nous concluons sur l'aspect suivant. Il semble qu'il soit préférable d'avoir un matériau dans lequel existe une énergie de cohésion supplémentaire afin d'éviter l'augmentation de volume. Afin d'illustrer ce propos, faisons un parallèle entre une éponge qui au contact de l'eau se gonfle afin de combler les espaces vides qui la composent. De la même manière, un matériau de batterie au lithium va augmenter son volume lorsqu'il accueille du lithium dans son espace interstitiel. Dans le cas où nous incluons au sein de l'éponge une grille assez rigide, nous observerons qu'elle absorbera de l'eau mais cette fois-ci en limitant son augmentation de volume. La grille, dans le cas du matériau, va *correspondre* à une

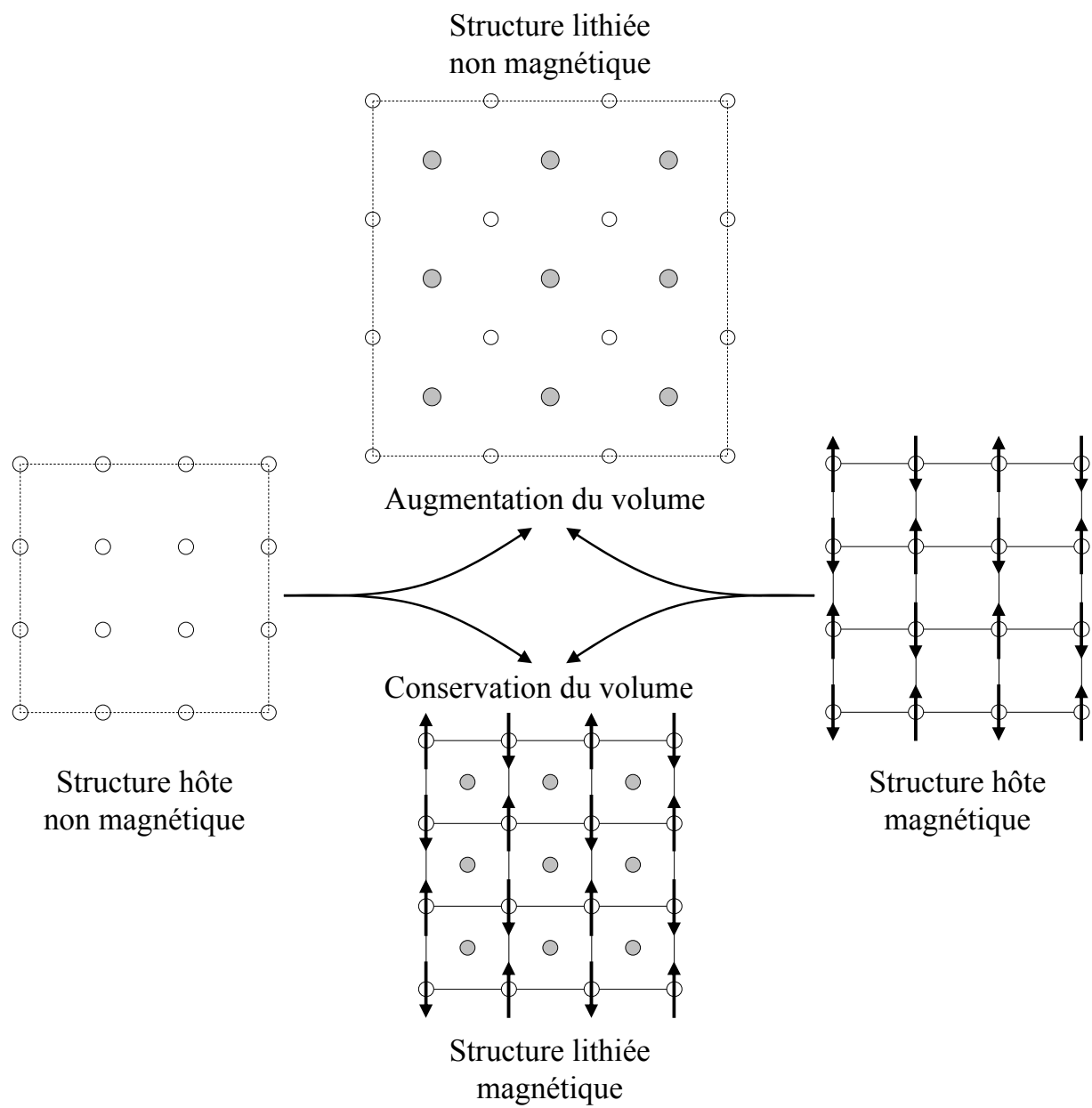


Figure 17. Illustration schématique de l'effet du magnétisme au niveau d'un matériau d'intercalation.

énergie de cohésion supplémentaire, qui aura tendance à imposer des distances interatomiques bien précises et donc à limiter l'augmentation du volume. Le magnétisme de ce point de vue semble présenter cette caractéristique (cf. **Figure 17**). Il correspond à une énergie de cohésion supplémentaire, qui met en relation les spins des atomes voisins. La force de ce couplage est particulièrement dépendante de la distance entre les atomes. Nous pouvons donc imaginer que l'ordre magnétique à longue distance va jouer le rôle de la grille. Il va imposer des distances interatomiques bien précises et empêchera l'augmentation du volume. Cette grille interne sera encore plus efficace dans le cas de matériaux semi-conducteurs. Les électrons étant plus localisés que dans un composé métallique, les spins seront mieux définis, leur couplage sera plus fort et la grille sera donc plus rigide. L'ordre antiferromagnétique sera donc préféré pour cette raison. Cette réflexion se base sur une observation qui ne peut pas laisser indifférent : la majorité des composés d'électrodes positives utilisés de façon commerciale (LiMn_2O_4 , LiCoO_2) ainsi que les matériaux prometteurs (LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$...) présentent un ordre antiferromagnétique. Pour quelle raison retrouvons nous cet ordre antiferromagnétique dans tous ces composés ? Est-ce fortuit ?

5. Bibliographie

[**And-93**] E. Andrukaitis, Reversible potassium vanadium bronze cathodes ($K_xV_6O_{13+y}$) with various potassium to vanadium ratios, *J. Power Sources*, Vol. 43-44, 1993

[**Bjö-01**] H. Björk, T. Gustafsson, J. O. Thomas, Extended Cooperativity in Li-Ion Insertion/Extraction Processes, LiBD, 2001

[**Garc-94**] F. Garcia-Alvarado, J. M. Tarascon, Lithium intercalation in $Ag_2V_4O_{11}$, *Solid State Ionics*, Vol. 73, 1994

[**Gaub-97**] J. Gaubicher, Y. Chabre, J. Angenault, A. Lautié, M. Quarton, Lithium electrochemical intercalation in β - $VOSO_4$, *J. Alloys Comp.*; Vol. 262-263, 1997

[**Hand-92**] Electrochemical Series dans Handbook of Chemistry and Physics, 73^{ième} édition, CRC PRESS, Boca Raton, 1992, ISBN 0-8493-0473-3

[**Lamp-95**] C. Lampe-Önnerud, J. O. Thomas, M. Hardgrave, S. Yde-Andersen, The Performance of Single-Phase V_6O_{13} in the Lithium/Polymer Electrolyte Battery, *J. Electr. Soc.* , Vol. 142, No. 11, 1995

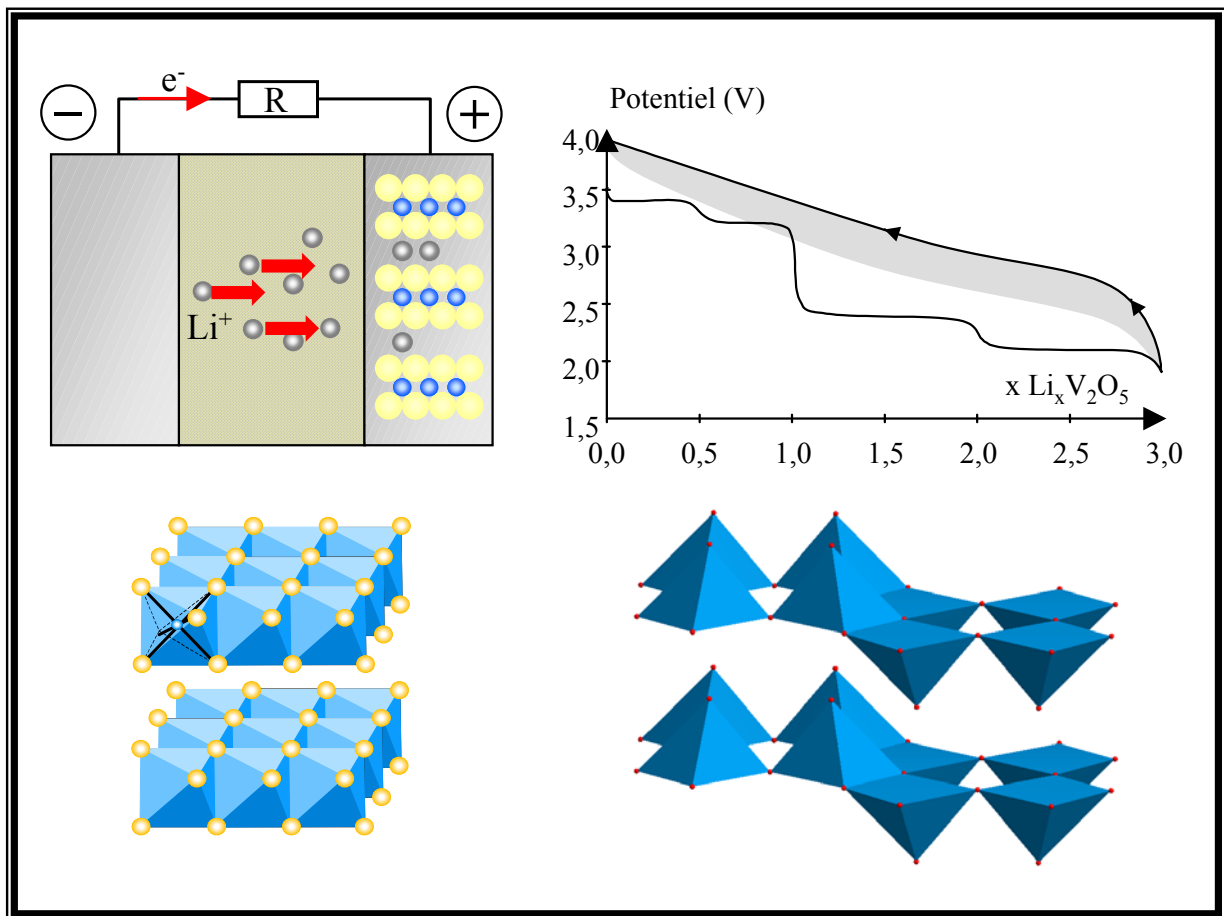
[**LeGa-98**] A. Le Gal La Salle, E. Potiron, S. Sarciaux, D. Guyomard, Y. Piffard, New Mn-containing V_2O_5 cathode materials for rechargeable lithium batteries, *J. New Mater. Elec. Syst.* , Vol. 1, 1998

[**Soud-97**] P. Soudan, J. P. Pereira-Ramos, G. Gregoire, N. Baffier, The Sol-Gel Mixed Oxide $Cr_{0.11}V_2O_{5.16}$: An Attractive Cathodic Material for Secondary Lithium Batteries, 4th Euroconference on Solid State Ionics, 1997

[**West-95**] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, S. Skaarup, Lithium insertion into vanadium pentoxide bronzes, *Solid State Ionics*, Vol. 76, 1995

[**West-96**] K. West, B. Zachau-Christiansen, S. Skaarup, Y. Saidi, J. Barker, I. I. Olsen, R. Pynenburg, R. Koksang, Comparison of LiV_3O_8 Cathode Materials Prepared by Different Methods, *J. Electr. Soc.* , Vol. 143, No. 3, 1996

Conclusion



Tout au long de ce manuscrit, nous avons mis en place et exploité une démarche couplant "l'optimisation de la géométrie" d'hypothèses structurales aux données expérimentales. La résolution de la structure de composés mal cristallisés, via cette approche semi-théorique, s'est avérée fructueuse. De ce point de vue, cette démarche donne accès à un niveau d'information équivalent à des techniques expérimentales très fines, telle que la diffraction des neutrons. Il nous a été entre autres possible de proposer une position pour les ions lithium en accord avec les résultats expérimentaux.

Cette approche est semi-théorique, car la place des données expérimentales y est cruciale. Non seulement, elles servent à l'élaboration des hypothèses structurales, mais également in fine à la validation des résultats. Il faut aussi noter que nous avons à faire à des phases le plus souvent métastables. Dans ce cas, l'objectif n'est donc pas d'accéder à la structure la plus stable du point de vue thermodynamique, mais bien à une structure instable, qui peut être observée dans des conditions expérimentales particulières. Pour cette raison, ce type de calcul ne peut être réalisé sans s'appuyer en parallèle sur les données expérimentales.

A travers le chapitre 3, nous avons testé et validé cette approche dans le cas de l'étude structurale de LiMoS_2 . Ceci nous a permis de proposer un modèle structural en très bon accord avec l'expérience. La structure de LiMoS_2 est basée sur une symétrie hexagonale, légèrement distordue, en raison de la formation de clusters de molybdènes de type chaîne losange. Cette déformation du réseau entraîne l'apparition d'une surstructure ($2a \times 2a \times c$) (groupe d'espace : P-1). En nous basant sur cette structure relaxée, nous avons tenté de donner une explication quant à l'origine de la distorsion dans LiMoS_2 . Cette démarche nous a progressivement amenée à discuter d'une possible origine de type onde de densité de charge, préalablement discutée pour des composés similaires par Whangbo et Canadell.

Le point majeur de cette étude est la précision avec laquelle il est possible de reproduire le diagramme expérimental de diffraction des rayons X de LiMoS_2 . En effet, alors que les variations d'énergie obtenues entre les différents modes d'empilement (hexagonal compact / cubique faces centrées) sont à la limite de la précision de la méthode, seules les simulations de diagramme de diffraction des rayons X donnent accès sans ambiguïté à la structure la plus favorable. Cet aspect est très important, car il apparaît que dès qu'il devient difficile de trancher entre deux structures en terme d'énergie totale, il sera possible de les différencier au niveau des simulations de diagramme de diffraction des rayons X. Ce résultat a de plus été

corroboré expérimentalement, à travers une étude réalisée par I. Bouessay au sein de notre groupe, via l'optimisation de la synthèse de LiMoS_2 , conduisant à l'obtention d'un échantillon bien cristallisé. Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu est alors beaucoup mieux résolu et en très bon accord avec notre simulation.

Disposant d'une méthode permettant d'accéder à la structure de composés mal cristallisés, nous avons généralisé notre approche à des composés d'électrode positive pour batterie au lithium d'intérêt industriel. Les résultats obtenus dans le cadre de l'étude du système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, nous ont permis de résoudre quatre structures pour lesquelles seuls les paramètres de maille et des hypothèses d'arrangement structuraux étaient reportés. Cette étude nous a également conduits à simuler les courbes de première décharge partant des phases $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ et $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$. A ce niveau, il a été nécessaire de considérer les propriétés magnétiques possibles de la phase $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$. L'ordre magnétique (AF), que nous proposons pour cette phase, est inspiré de celui décrit pour la phase $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ par Ueda et al. L'ajout systématique de 0,4 V aux valeurs issues de nos calculs, nous permet de reproduire les deux courbes électrochimiques.

La qualité de ces résultats nous a amenée à envisager l'analyse détaillée des variations de potentiel pour le système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, en nous basant sur trois niveaux d'explication : rédox, structure électronique et topologique.

Différentes conclusions ressortent de cette analyse. Tout d'abord, le couple redox impose la valeur globale du potentiel. En parallèle, les transitions structurales vont conditionner la forme de la courbe. En particulier, la chute brutale de potentiel en $x = 1$ est anticipée de un lithium par rapport à un comportement électrochimique hypothétique, où seuls des phénomènes d'origine rédox influent sur la forme de la courbe de potentiel. Ce phénomène trouve son explication dans un biphasage entre les compositions $x = 1$ et $x = 2$. La stabilité particulière de la phase $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ est discutée en terme de minimisation des répulsions intercationiques Li-V. L'analyse topologique met en évidence que pour $x > 1$, la possibilité d'insérer du lithium passe par la formation d'une phase ne possédant que des atomes de vanadium au degré d'oxydation +4. Cette situation est la plus favorable, en raison d'un écrantage efficace de la charge positive portée par le vanadium par l'électron transféré par le lithium.

L'ensemble de ces observations nous amène à reconsidérer notre conception des phénomènes mis en jeu au sein du composé de l'électrode positive pour batterie au lithium. En particulier, l'électrode positive apparaît être, avant tout, un milieu confiné porteur de charges, cherchant à minimiser au mieux les contraintes stériques et électrostatiques qui s'y exercent.

Finalement, nous exposons nos premiers résultats sur l'analyse de l'effet inductif dans des phosphates et sulfates de vanadium et de fer. La présence d'atomes de vanadium au degré d'oxydation +4 impose de prendre en compte les propriétés magnétiques de ces phases, puisque, à nouveau, elles semblent jouer un rôle important dès que le vanadium se trouve en configuration électronique d^1 .

En nous basant sur l'ensemble de ces travaux, nous proposons quelques pistes pouvant servir à la recherche de matériaux d'intérêt industriel. En particulier, il semble important de disposer de matériaux semi-conducteurs à faible gap plutôt que métalliques, pour des raisons de minimisation des répulsions électrostatiques (efficacité de l'écrantage de la charge du cation). L'accent est mis sur le fait que la majorité des composés d'électrode positive commercialisés présentent la particularité d'être antiferromagnétiques. La question du rôle des propriétés magnétiques dans ce type d'application est posée. Il s'avère que l'intérêt majeur est de disposer d'une énergie de cohésion supplémentaire évitant au volume d'augmenter lorsque du lithium est inséré dans la structure. L'ordre magnétique entraîne ainsi la formation d'un "treillis" au sein de la structure, ce qui renforce sa cohésion au travers de la relation antiferromagnétique entre les spins des cations. Ceci permet alors d'éviter les pertes de capacité due à la détérioration du composé en cours de cyclage et donc d'améliorer la réversibilité des systèmes.

Le fonctionnement d'une électrode positive de batterie au lithium repose sur la possibilité d'intercaler de façon réversible du lithium au sein du matériau qui la constitue. Une telle réaction conduit souvent à une perte de la cristallinité du matériau. Une démarche théorique permettant d'accéder à la structure du composé et à la modélisation de son comportement électrochimique est présentée dans ce mémoire.

La première partie expose les fondements de la DFT (Density Functional Theory), et les mérites respectifs des méthodes FLAPW (Full potential Linearized Augmented Plane Waves) et PP/PW (Pseudopotential / Plane Waves).

La seconde partie rappelle quelques concepts fondamentaux d'électrochimie comme le processus d'intercalation, les aspects thermodynamiques et les relations avec la structure électronique.

Ensuite, une démarche basée sur l'optimisation de la géométrie de différentes hypothèses structurales est présentée. Cette démarche a été appliquée à l'étude d'un composé modèle LiMoS_2 , et a ensuite été étendue à des composés d'intérêt industriel tels que $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 3$). Ainsi, pour LiMoS_2 et $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$, les structures optimisées permettent de simuler des diagrammes de diffraction RX en très bon accord avec l'expérience. Ceci a donc permis, dans le cas de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, une modélisation des premières décharges partant de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ et de $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$. Afin de mieux comprendre l'origine de la distorsion dans LiMoS_2 et des variations de potentiel des courbes électrochimiques de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, une analyse de la liaison chimique a également été réalisée.

Ces résultats mettent clairement en évidence le fait qu'une approche couplant calculs de premiers principes et expériences constitue une aide efficace à la détermination de la structure de composés mal cristallisés. Une telle démarche contribue à la compréhension des transformations structurales induites par l'intercalation du lithium dans des oxydes de vanadium et peut ainsi être utile à la recherche de nouveaux matériaux de batteries.

First principles simulation of the electrochemical behaviour of lithium battery materials

The functioning of a positive electrode in a lithium battery is based on the reversible intercalation of lithium. In some cases, such a reaction can lead to important structural modifications and therefore to an amorphization of the material. A theoretical approach is presented here that leads to structural predictions and simulations of electrochemical behaviour of positive electrode materials.

In the first part, DFT (Density Functional Theory) formalisms and the respective advantages of FLAPW (Full potential Linearized Augmented Plane Waves) and PP/PW (Pseudopotential / Plane Waves) methods are discussed.

In the second part are given some fundamental electrochemistry considerations related to the intercalation process, thermodynamics aspects and relationships with electronic structure.

Then, an approach combining experimental data and geometry optimisation of structural hypotheses is given. This approach was first applied to a model compound LiMoS_2 , and has been then generalised to systems of industrial interest such as $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 3$). The simulated X-ray diagrams of the optimised structures for LiMoS_2 and $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ are in good agreement with experimental data. In the case of $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, the first discharge curves starting from $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ and $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$ were then successfully simulated. A chemical bond analysis was carried out to help understand the origin of the distortion in LiMoS_2 and the voltage variations in the electrochemical curves of $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

This study clearly demonstrates that an approach combining first-principle calculations and available experimental data is invaluable in the structure determination of poorly crystallised compounds. Such a procedure contributes to the understanding of the phase transitions induced by the lithium intercalation in vanadium oxide compounds and can really be used in the research of new battery materials.

Mots-clés :

Méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT)
Optimisation de géométrie
Matériaux de batteries au lithium
Sulfures, oxydes et phosphates de métaux de transition

Modélisation du comportement électrochimique
Calcul de structure électronique
Simulation de diagrammes de diffraction X

Discipline : Sciences des Matériaux