

First principles based study of the surfaces and interfaces in Li batteries : structure, electronic properties and thermodynamic stability

I. Baraille, G. Vallverdu, H. Martinez

Equipe de Chimie Physique, IPREM

Université de Pau et des Pays de l'Adour

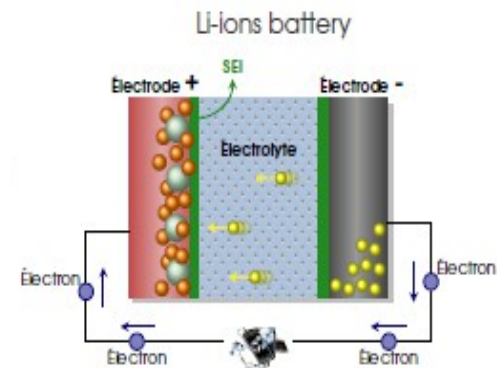


IPREM-ECP

Introduction

Interfaces au sein des batteries Li-ion : approche couplée expérience-théorie

- ↳ Compréhension des phénomènes chimiques et électrochimiques de surface :
- ⇒ Développement de connaissances fondamentales sur les matériaux et les interfaces

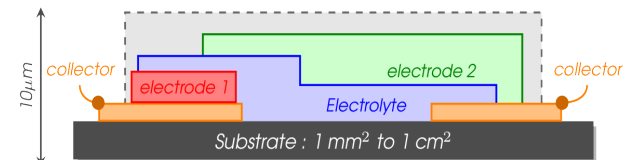


Couplage XPS-Calculs quantiques

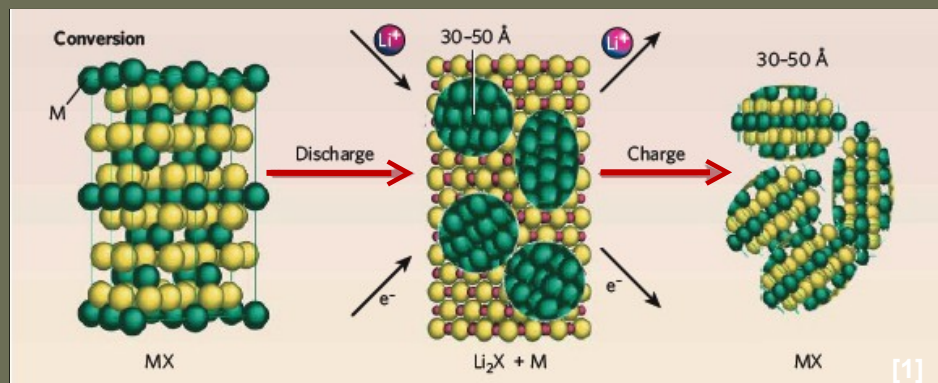
- ↳ **Un outil interprétatif** : reproduire par le calcul, les bandes de valence XPS pour aider à l'identification d'espèces organiques et inorganiques présentes à l'interface électrode/électrolyte^[1]
- ↳ **Un outil prédictif** : s'appuyer sur les résultats XPS pour apporter des informations complémentaires ⇒ structuration du matériau de conversion CuO en cours de cyclage basée sur la modélisation des interfaces solide/solide
- ↳ **Un outil d'approfondissement pour la connaissance des phénomènes chimiques à l'échelle atomique** : réactivité à la surface des matériaux LiMO_2 (adsorption de sondes gazeuses/ nature et concentration des sites de surface actifs)

[1] J. Electrochem. Soc., 156, A103, 2009

CuO : un matériau de conversion



Recherche d'une plus grande capacité: matériaux dits de «conversion» M_aX_b



Réaction de conversion [2]



M = métal de transition (Co, Ni, Cu, ...)

X = anion (O, S, F, ...)

n = degré d'oxydation formel de X

Phénomènes rédox conduisant à une électrode composite avec coexistence de plusieurs phases au cours du processus électrochimique

↳ Proportion importante d'interfaces solide/solide

Etude des interfaces générées au cours du cyclage de CuO

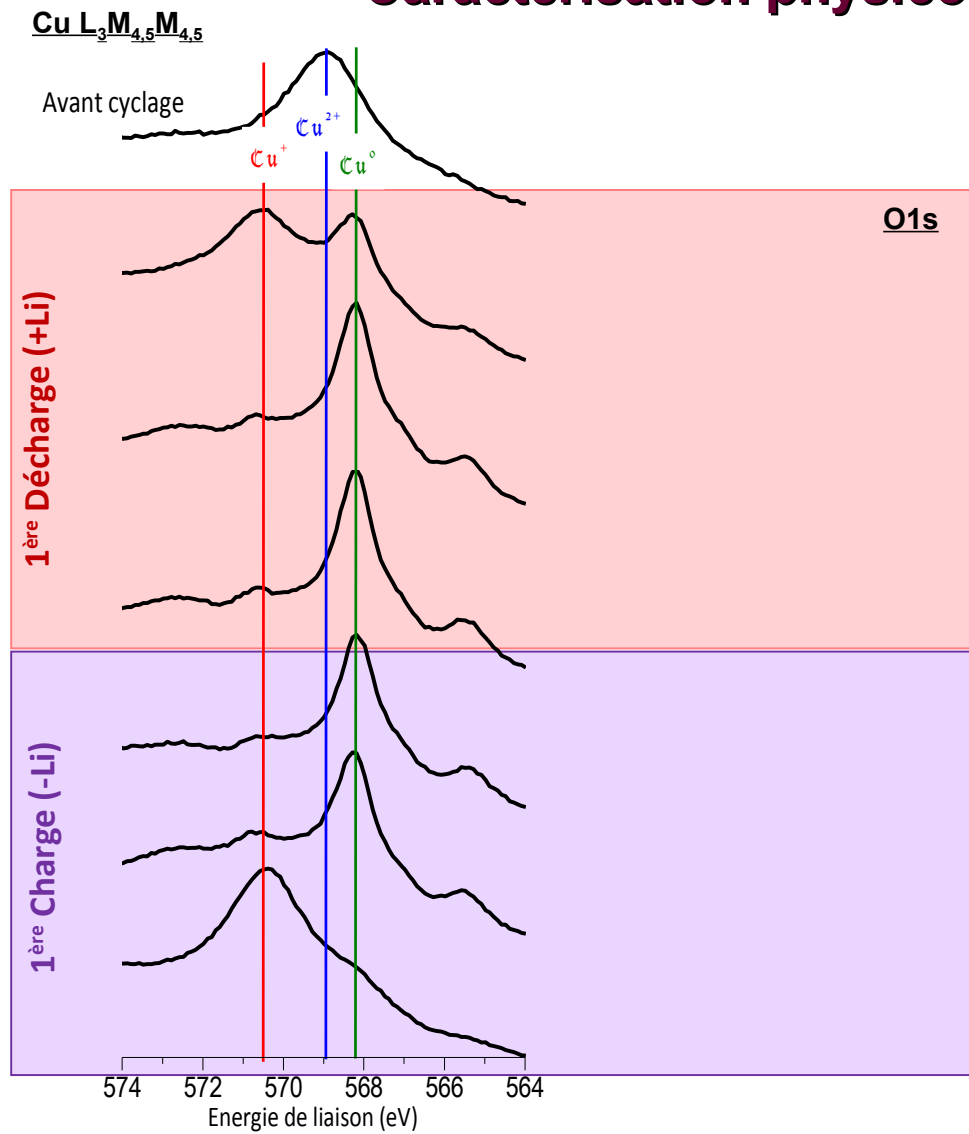
(couche mince ⇒ coll. ICMCB-CEA Liten/ thèse L. Martin)

↳ Meilleure compréhension du comportement du matériau et de sa nanostructuration au cours du cyclage

[1] M. Armand et al., J. nature 451, p. 653 (2008)

[2] J. Cabana et al., Adv. Mater., 22, E170-E192 (2010).

Caractérisation physico-chimique par XPS



1^{ère} Décharge: insertion Li
 Réduction de $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$
 ↗ phase lithiée Li_2O
 « peroxyde Li_2O_2 »

1^{ère} Charge: désinsertion Li
 Oxydation de $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$
 ↘ phase lithiée Li_2O

=> Processus partiellement réversible



Principales interfaces formées
 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ $\text{Cu}/\text{Li}_2\text{O}$ $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}$

Approche théorique des interfaces solide/solide

Objectif : Apporter des informations sur la nanostructuration du matériau d'électrode en cours de cycle électrochimique

Stratégie : une approche thermodynamique¹

- ✓ Gamme de potentiels où les phases actives coexistent
- ✓ Détermination des interfaces les plus stables dans l'ensemble grand canonique
- ✓ Modèle structural de l'électrode : travail d'adhésion

Calcul périodiques DFT (Code VASP)

- ✓ Fonctionnelle PBE
- ✓ Pseudo potentiels PAW
- ✓ Base d'ondes planes (cut off 520 eV)
- ✓ Prise en compte de la polarisation de spin
- ✓ Grille de points k : 6x6x6 or 6x6x1

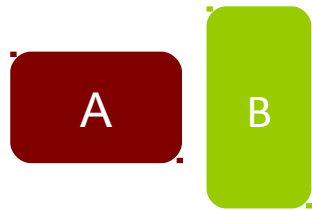
Formalisme DFT+U pour les électrons d de Cu dans CuO et Cu₂O :

- ✓ Dudarev implementation
- ✓ U-J = 4 eV => thermodynamic calculation²
- ✓ U-J = 6.5 eV => magnetism and structural properties³

[1] A-L. Dalverny et al., J. Mat. Chem. 2011, 21,10134

[2] L. Wang et al. PRB, 2006, 73, 195107

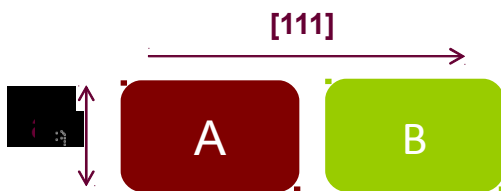
Construction des modèles d'interfaces



Bulks A et B

Étapes 1 et 2

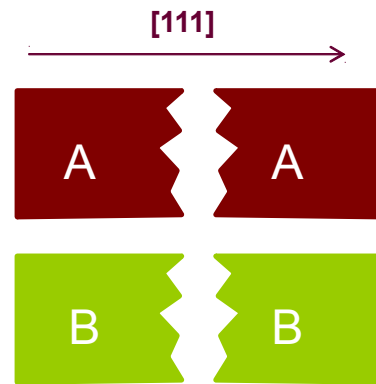
Direction d'empilement
Commensurabilité des phases A et B



Bulk commensurable A et B

Étape 3

Clivage des bulks



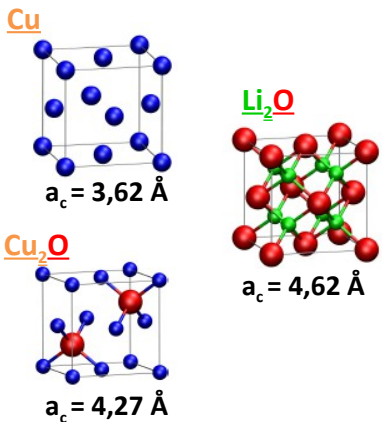
Bulks clivés A et B

Étape 4 Interface A-B

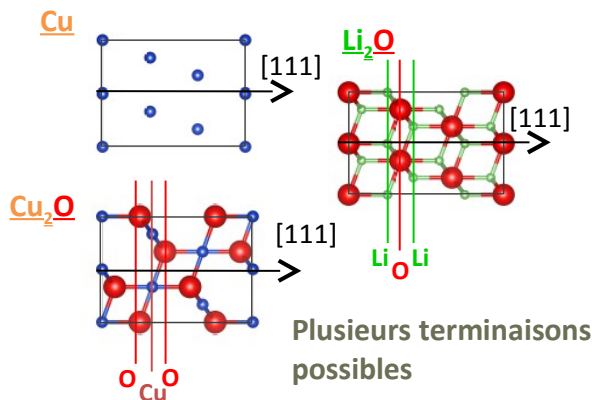


Interface A-B

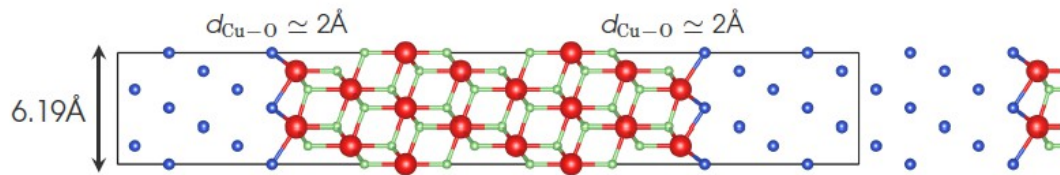
Mailles cubiques



Mailles hexagonales

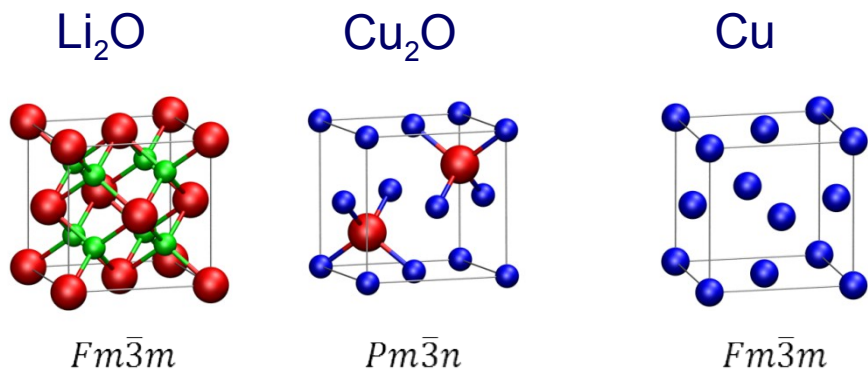


Exemple d'interface: Li₂O(O) – Cu : Li₅₆O₃₂-Cu₄₀ non stœchiométrique



Nombre de couches atomiques assez grand
Symétrie de la maille : pas de moment dipolaire

Commensurabilité des phases A et B : quelle direction d'empilement ?



- ✓ Bulk phases with atoms on a fcc lattice
- ✓ Most stable surfaces : [111] direction.

Experimental lattice parameters :

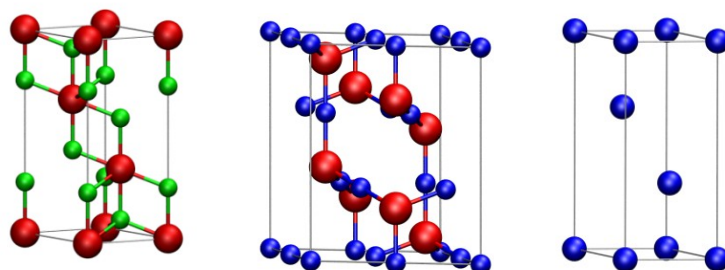
$a = 4.62 \text{ \AA}$

$a = 4.27 \text{ \AA}$

$a = 3.62 \text{ \AA}$

Interfaces are built following the [111] direction

Hexagonal lattices



2x2x1 for all models

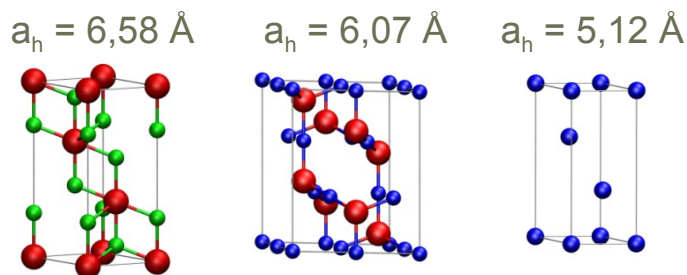
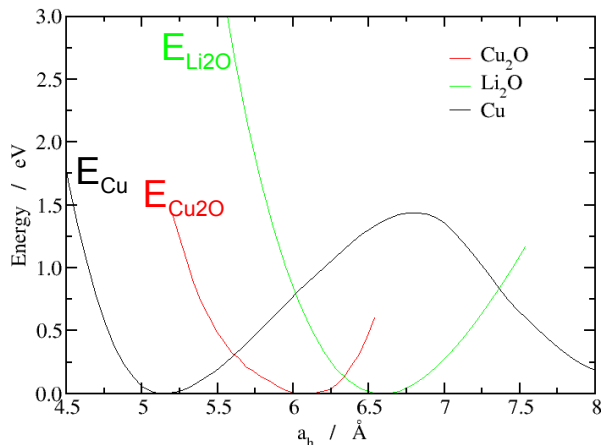
Theoretical lattice parameters : comparison with experimental data (relative error in %)

	Li_2O	Cu_2O	Cu
$a_h \text{ (\AA)}$	6.58	6.06 *	5.12
Exp	0.6%	0.3%	0.03%
$c_h \text{ (\AA)}$	8.06	7.43 *	6.27
Exp	0.8%	0.4%	0.8%

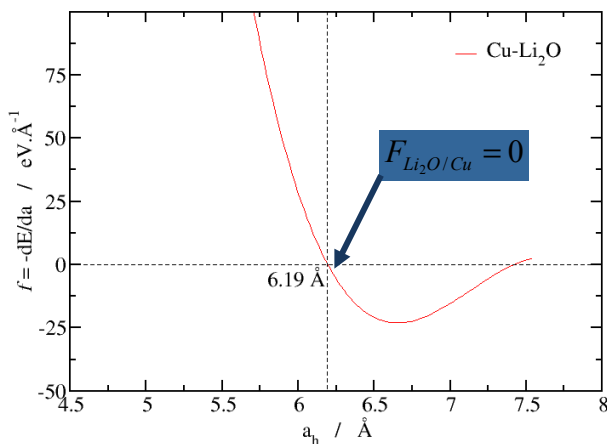
* PBE+U with U-J = 4eV

Commensurabilité des phases A et B : quel paramètre de maille ?

Energie minimale en fonction du paramètre de maille a_h



Forces exercées sur les interfaces en fonction du paramètre de maille



Paramètres initiaux pour l'interface A/B

Exemple : $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}$: $F_{\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}} = \left[-N_{\text{Li}_2\text{O}} \frac{dE_{\text{Li}_2\text{O}}}{da_h} - N_{\text{Cu}} \frac{dE_{\text{Cu}}}{da_h} \right] = 0$

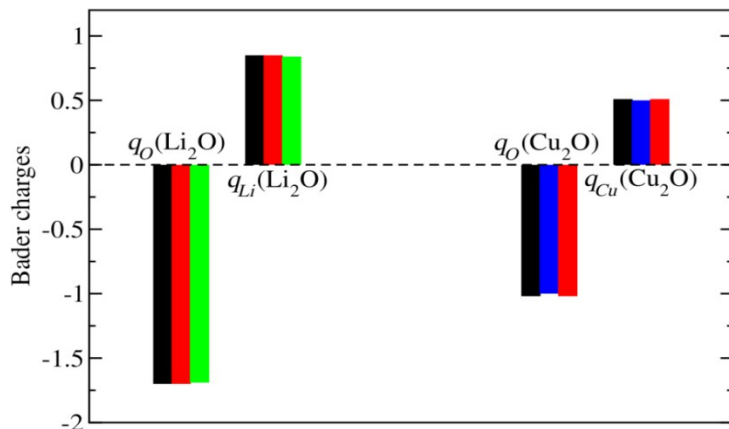
N_A, N_B = nombre de groupements formulaires par maille

interface	$\text{Li}_2\text{O}-\text{Cu}$	$\text{Li}_2\text{O}-\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$
a_h	6,19	6,37	5,50

Evolution des propriétés électroniques en fonction de la contrainte

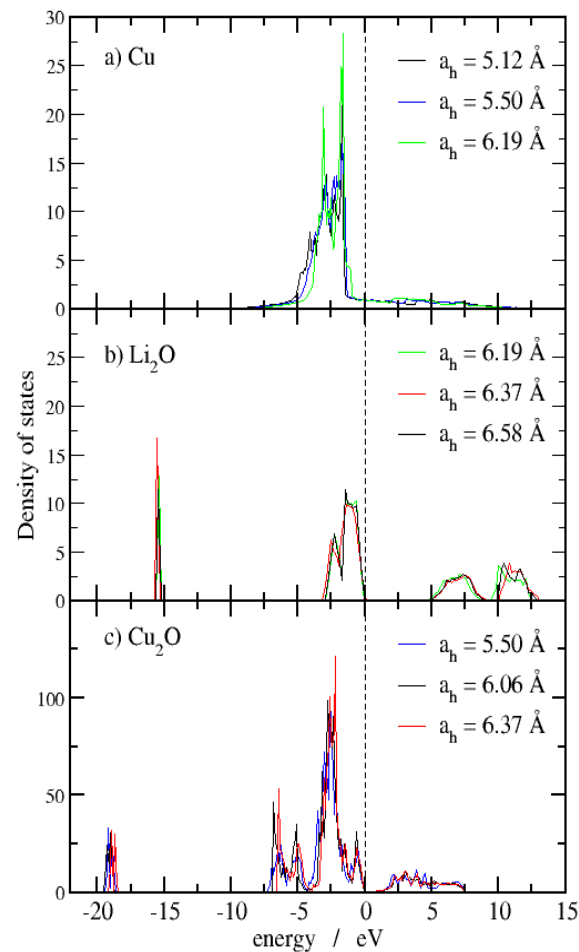
Interface	Li ₂ O-Cu	Li ₂ O-Cu ₂ O	Cu ₂ O-Cu	
a _h (Å)	6.19	6.37	5.50	After stacking
Bulk a _h (Å)	6.58 / 5.12	6.58 / 6.06	6.06 / 5.12	Before stacking

Bader charges



↪ Propriétés électroniques peu modifiées par les compressions/extensions des bulks

Total DOS



Quelles interfaces sont les plus stables ?

↳ Ensemble grand canonique ⇒ stabilité relative de différents systèmes avec différentes compositions

- Le système est en équilibre chimique et thermique avec les phases bulk
- La grandeur thermodynamique : le grand potentiel

$$\Omega_{A-B} = \frac{1}{2S} \left[E_{A-B}^i - \sum_{j \in A-B} N_j \mu_j \right] \quad \mu_j \text{ potentiel chimique de l'espèce } j$$

- Contributions entropiques et volumiques négligées

↳ Equilibre chimique :

$$\begin{cases} E_{\text{Li}_2\text{O}}^b = 2\mu_{\text{Li}} + \mu_{\text{O}} \\ E_{\text{Cu}}^b = \mu_{\text{Cu}} \end{cases}$$

- Un seul potentiel chimique indépendant

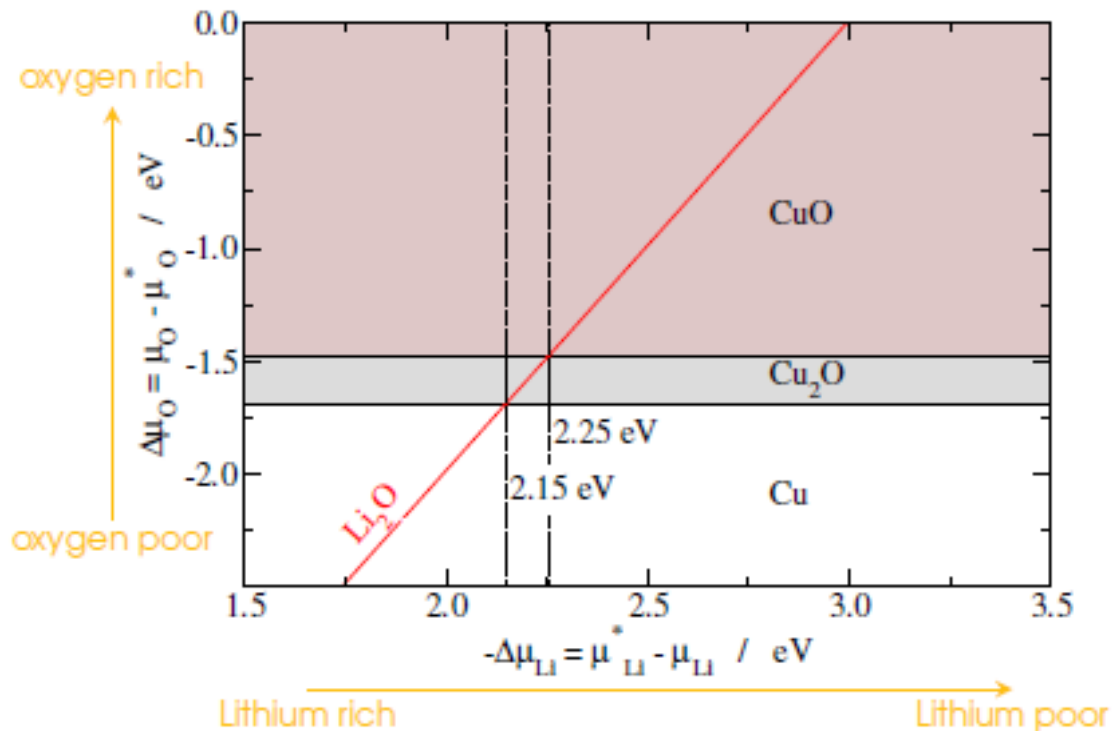
$$\rightarrow \Omega_{A-B} = f(\Delta\mu_{\text{Li}}) = f(\mu_{\text{Li}} - \mu_{\text{Li}(\text{metal})})$$

en relation avec le potentiel électrochimique

↳ Expression du grand potentiel : exemple de l'interface Li₂O-Cu interface

$$\Omega_{\text{Li}_2\text{O-Cu}} = \frac{1}{2S} \left[E_{\text{Li}_2\text{O-Cu}}^i - N_{\text{Cu}} E_{\text{Cu}}^b - N_{\text{O}} E_{\text{Li}_2\text{O}}^b + (2N_{\text{O}} - N_{\text{Li}}) \Delta\mu_{\text{Li}} + (2N_{\text{O}} - N_{\text{Li}}) E_{\text{Li}}^b \right]$$

Diagramme de phases théorique : domaine de stabilité thermodynamique des phases CuO, Cu₂O, Cu et Li₂O



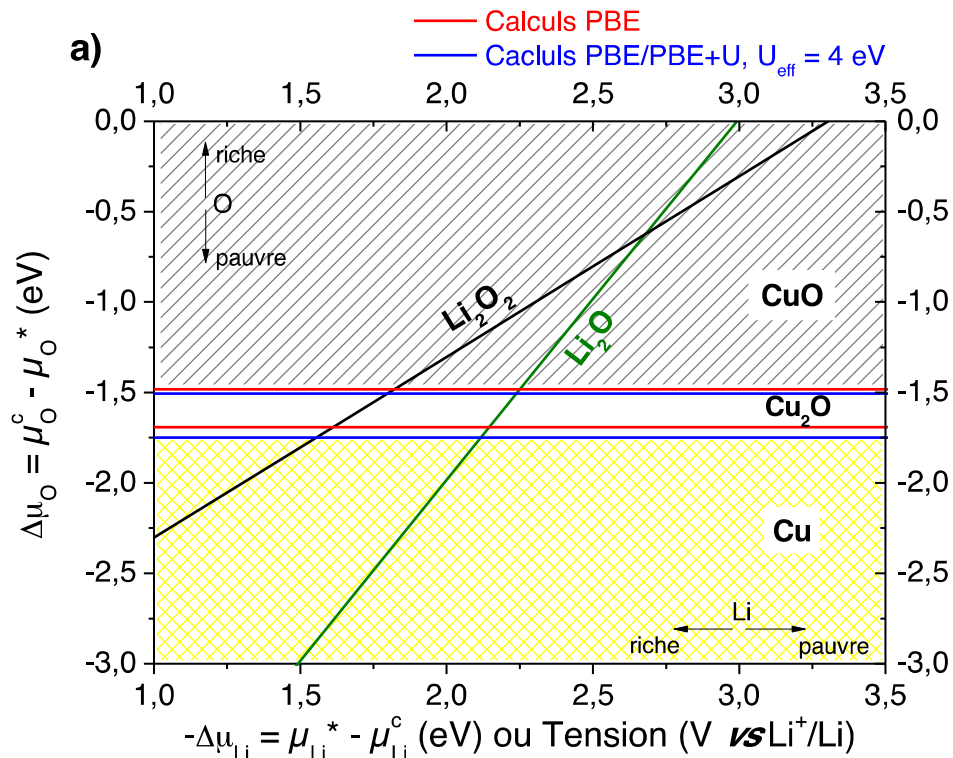
$$E=2,14 \text{ eV}$$



$$E=2,34 \text{ eV}$$

↪ Valeur du potentiel en bon accord avec les valeurs expérimentales

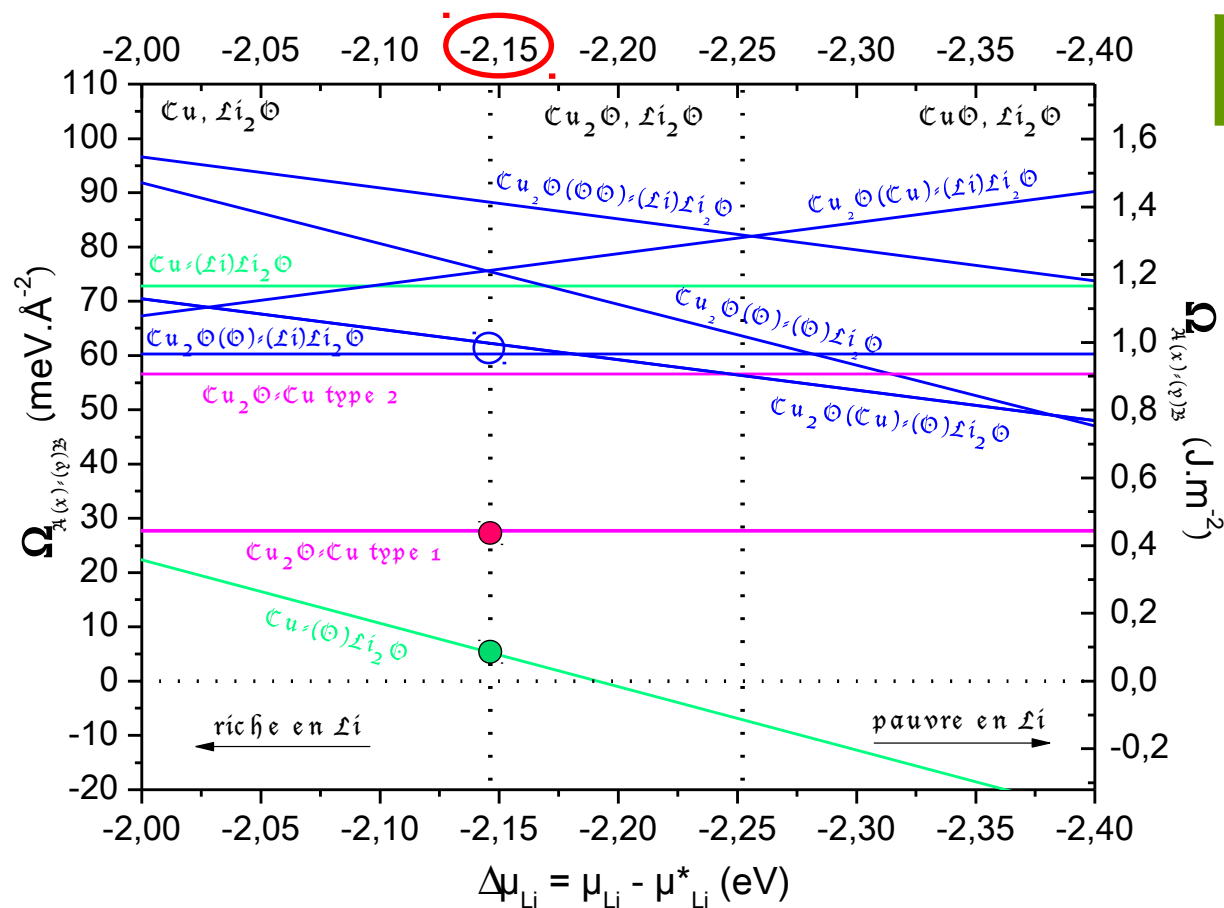
Diagramme de phases théorique : domaine de stabilité thermodynamique des phases CuO, Cu₂O, Cu et Li₂O



↪ Quand V diminue (décharge), on forme Li₂O, puis Li₂O₂ : désaccord avec les résultats expérimentaux obtenus sur des couches minces

Stabilité relative des interfaces

Réaction de conversion: $\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{Li}^+ + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cu} + \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \Delta\mu_{\text{Li}} = -2,15 \text{ eV} \Leftrightarrow V = 2,15 \text{ V/Li/Li}^+$



⇒ Interfaces les plus stables pour chaque couple de phases

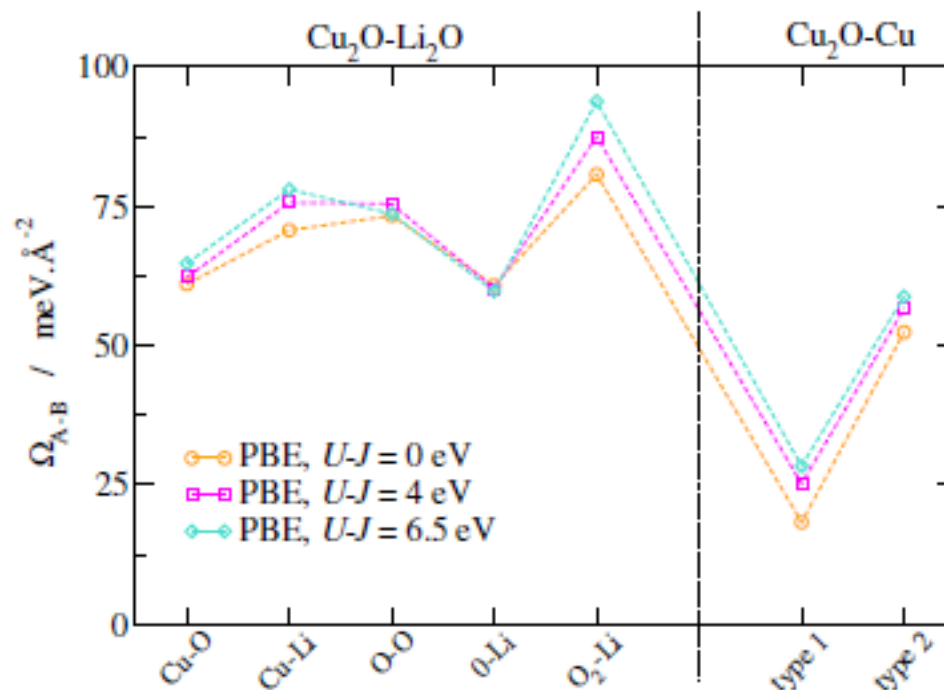
Cu₂O-Cu type 1

Cu-(O)Li₂O

Cu₂O(O)-(Li)Li₂O

Cu₂O(Cu)-(O)Li₂O

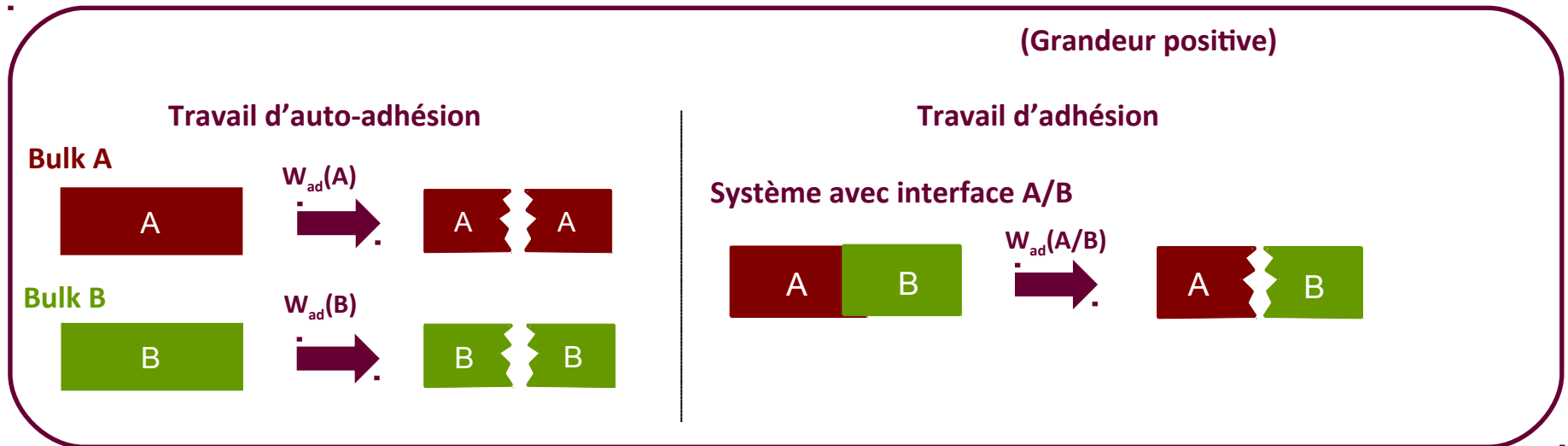
Formalisme DFT+U : choix du paramètre U



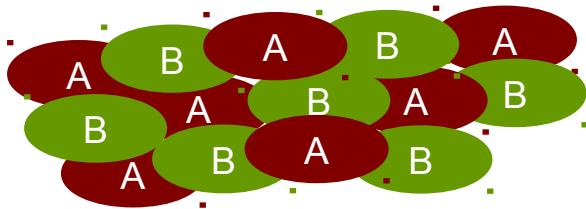
Valeurs des grands potentiels à $\Delta\mu_{\text{Li}} = 2.15 \text{ eV}$ pour les différentes interfaces en fonction des valeurs de U

↪ Les stabilités relatives des différentes interfaces ne sont pas modifiées par le choix des valeurs de U

Structuration du matériau de conversion



↳ La formation de l'interface A/B est énergétiquement favorable si:

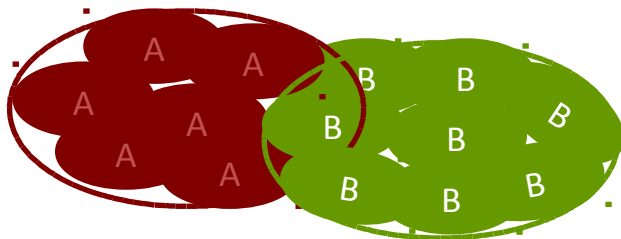


$$W_{ad}(A/B) > W_{ad}(A) \text{ et } W_{ad}(B)$$

Mélange des particules de A et de B favorisé

→ Surface de contact entre A et B maximisée

↳ La formation de l'interface A/B n'est pas énergétiquement favorable si:



$$W_{ad}(A/B) < W_{ad}(A) \text{ et } W_{ad}(B)$$

Agrégation des particules de A et de B favorisée

→ Surface de contact entre A et B minimisée

Structuration du matériau de conversion :

☑ Résultats obtenus par comparaison des valeurs $W_{ad}(A/B)$, $W_{ad}(A/A)$ et $W_{ad}(B/B)$

Fin de 1^{ère} décharge (+Li)

Coexistence de Cu et Li₂O

→ Tendance à maximiser la surface de contact entre **Cu** et **Li₂O**

Fin de 1^{ère} charge (-Li)

Coexistence de Cu₂O et Li₂O

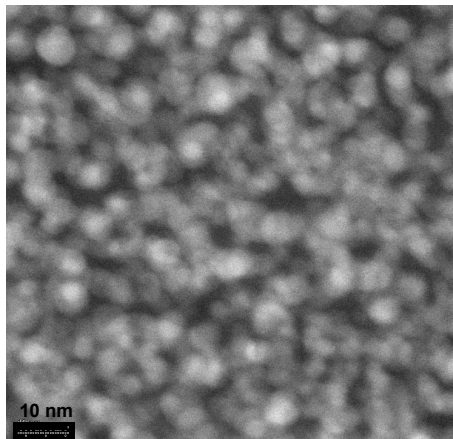
→ Tendance à minimiser la surface de contact entre **Cu₂O** et **Li₂O**



Coexistence de Cu, Cu₂O et Li₂O

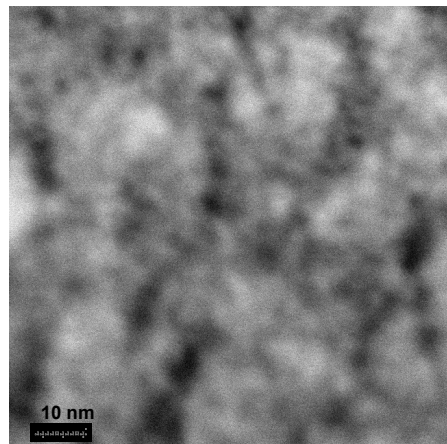
→ Tendance à maximiser la surface de contact entre **Cu** et **Cu₂O** et entre **Cu** et **Li₂O**

☑ Résultats TEM



Cœur blanc (~5 nm): Cu
Écorce (grise): phase lithiée

Résultats TEM :
A. Boulineau,
CEA-Liten)

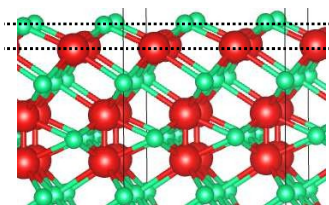


Domaines blancs: Cu₂O
Domaines gris: phase lithiée

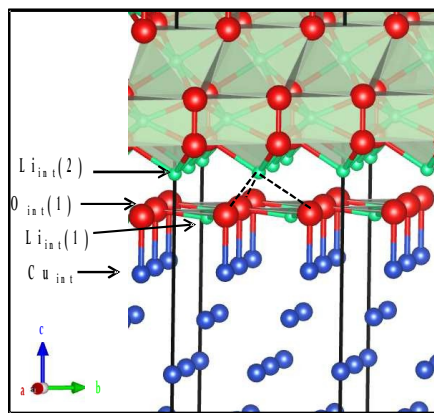
→ La formation de petites particules de Cu à l'interface Li₂O-Cu₂O est favorable

Effet de la phase Li_2O_2 au niveau des interfaces : premiers résultats

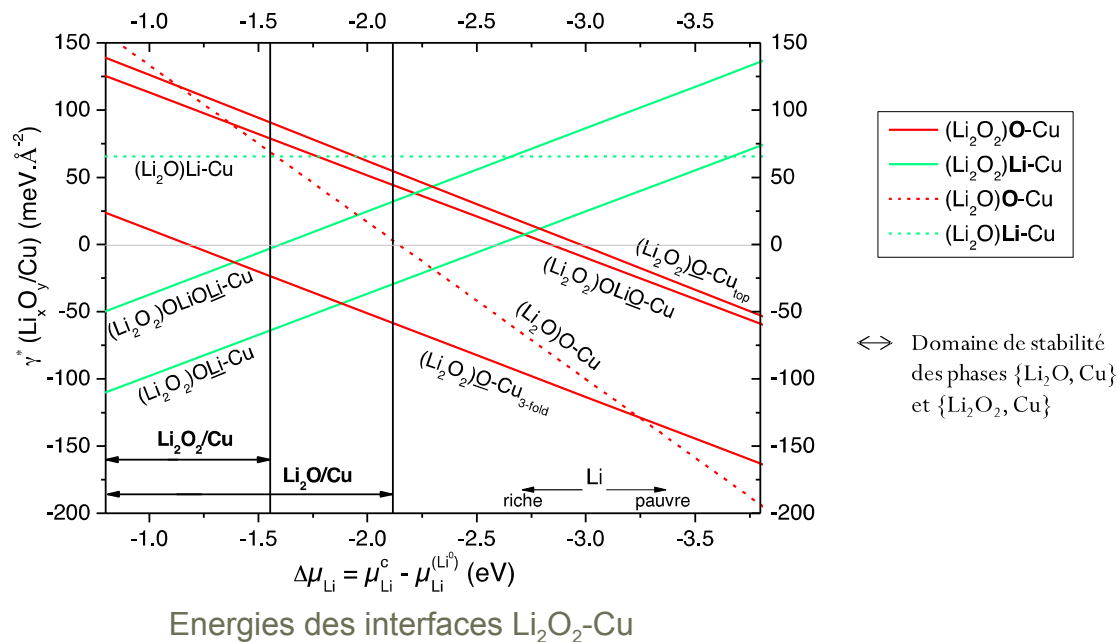
↪ La stabilité des interfaces augmente quand Li_2O est remplacé par Li_2O_2 : réorganisation du feuillet (0001) de Li_2O_2 plus facile



c) Terminaison OLi



Interface $(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{OLi-Cu}$



↪ Interfaces Cu/ Li_2O_2 privilégiées par rapport à Cu/ Li_2O

↪ Texturation de type coeur coquille $\text{Cu} > \text{Li}_2\text{O}_2 > \text{Li}_2\text{O}$ avec épaisseur de la couche Li_2O_2 variant en fonction de la charge/décharge

Conclusion et perspectives : matériau de conversion CuO

↪ Au niveau expérimental :

- Identification des phases en présence en fonction de l'état de décharge/charge d'une électrode CuO (film mince) ⇒ détection de Cu_2O , Cu et Li_2O

↪ Au niveau théorique :

- Identification de la composition chimique des interfaces les plus stables en fonction du potentiel ⇒ $\text{Cu}_2\text{O-Li}_2\text{O}$, $\text{Cu-Li}_2\text{O}$ et $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$
- Analyse qualitative de la structuration du matériau d'électrode en différents points du cyclage ⇒ Bon accord des résultats théoriques avec les résultats expérimentaux (TEM)

↪ Perspectives :

- Etude des interfaces formées avec CuO (facteur limitant la réversibilité) et « Li_2O_2 » (cohérence thermodynamique de cet intermédiaire)
- Analyse quantitative ⇒ Taille des nanoparticules

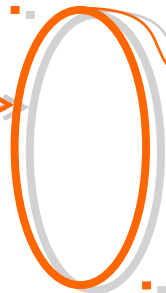
$$\Delta_f G_{\text{nano}}^0 = \Delta_f G_{\text{bulk}}^0 + 2 \sum_j v_j \frac{\gamma_j}{r_j} V_j$$

Une stratégie basée sur le couplage expérience/théorie

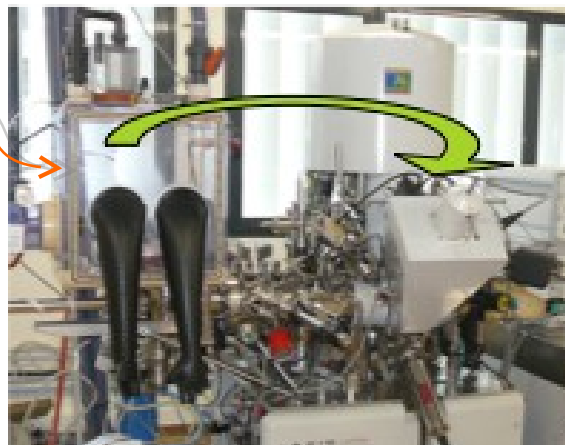
Adsorption de sondes gazeuses à la surface de l'électrode (SO_2 , NH_3)

Adsorption suivie par XPS

Micromeritics – Autochem2920



Kratos Axis Ultra



Conditions contrôlées :

- Températures d'activation/adsorption
- Réacteur hermétique

- Composition chimique
- Environnement chimique des atomes
- Structure électronique (DOS)
- Sensibilité < 10 nm

Détermination de la nature et de la concentration des sites réactifs à la surface de l'électrode

Calculs DFT périodiques

Cluster : 400 cœurs



Code VASP

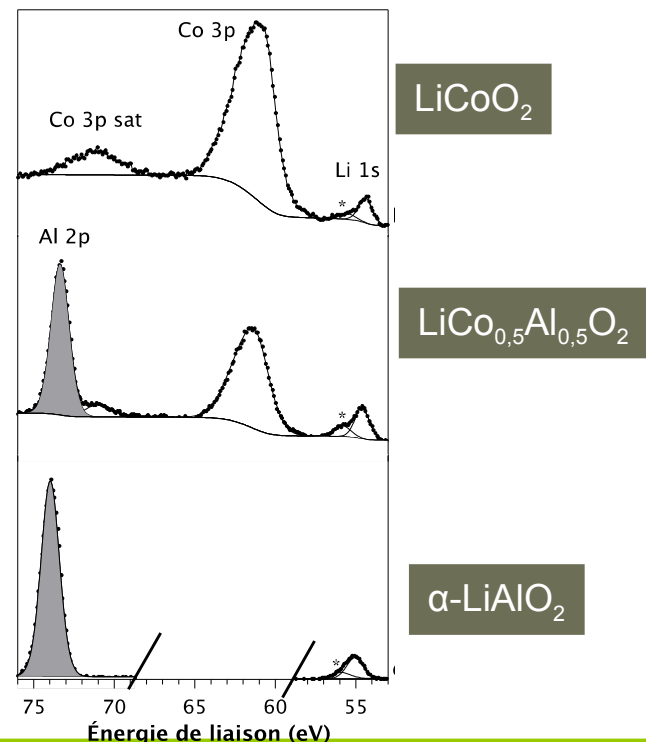
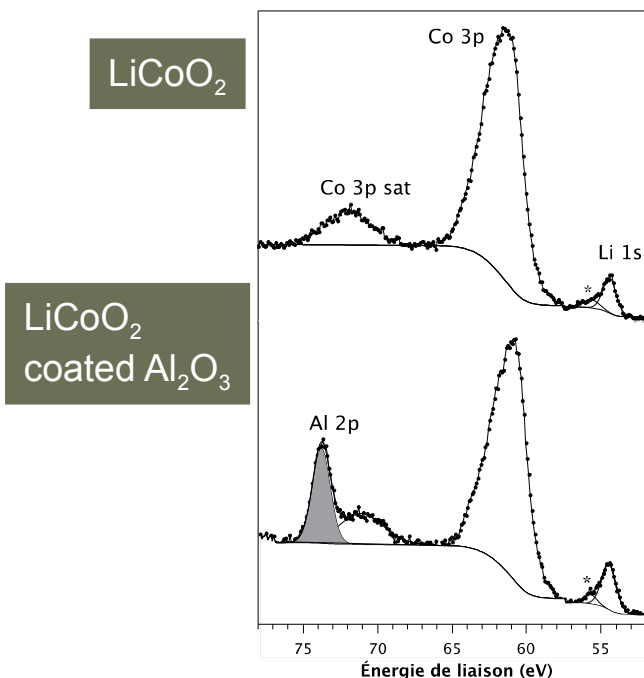
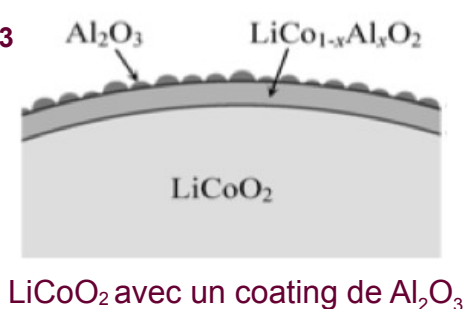
- ✓ Fonctionnelle GGA / GGA+U
- ✓ Pseudo potentiels PAW
- ✓ Base d'ondes planes (Cut off 600 eV)
- ✓ Polarisation de spin

Compréhension des processus d'adsorption

Application au coating de LiCoO_2 par Al_2O_3

Coating = protection de l'électrode contre la dissolution de Co dans l'électrolyte à haut potentiel pour une amélioration des performances

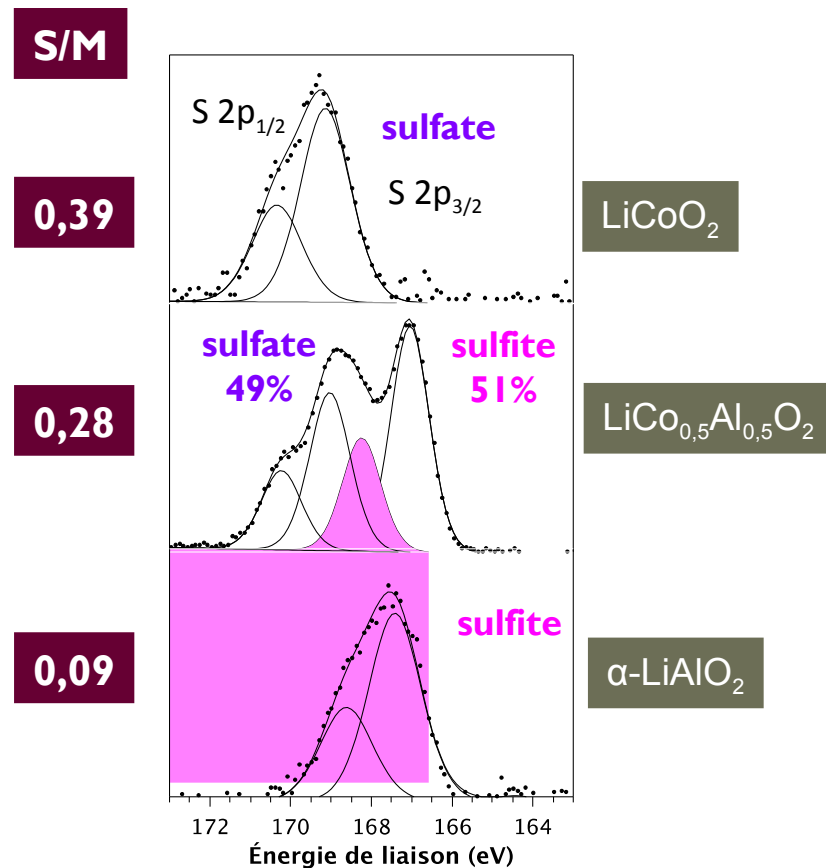
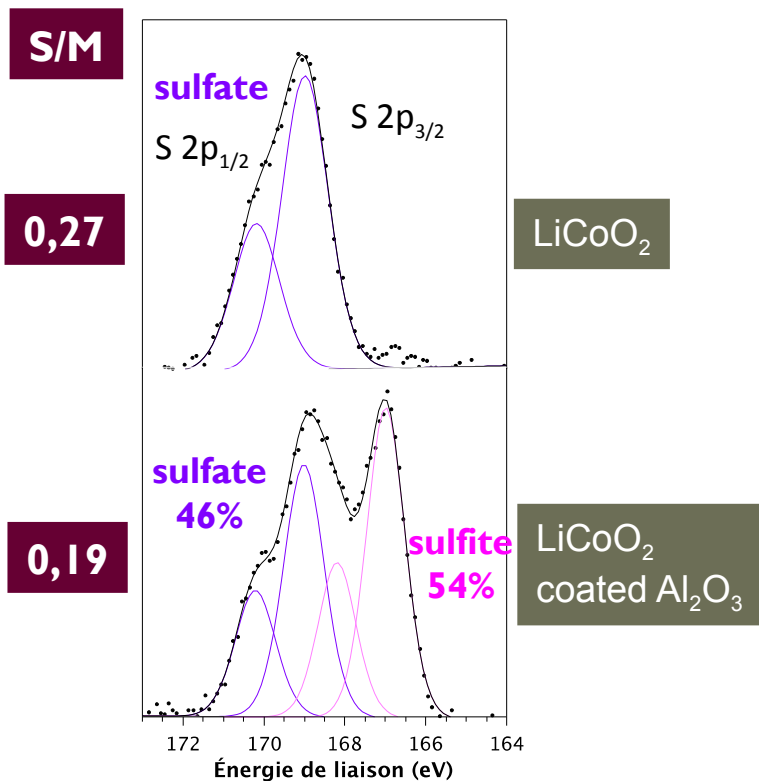
↪ Formation d'une **solution solide $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$** entre le matériau et le coating



Role protecteur du coating = différence de réactivité de surface des matériaux $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ et LiCoO_2 ?

Réactivité à la surface de LiCoO_2 : influence du coating

↳ Analyse des matériaux après adsorption de SO_2



↳ Substitution de Co par Al ⇒ nature de l'espèce adsorbée et diminution de la réactivité de surface

Réactivité à la surface de LiCoO_2 : influence du coating

Objectif : comprendre la différence de réactivité induite par la substitution de Co par Al

Stratégie :

Calculs DFT périodiques pour une étude thermodynamique des modes d'adsorption de SO_2 les plus favorables sur LiCoO_2 and $\alpha\text{-LiAlO}_2$

- ① **Calcul des propriétés des bulks** : validation des conditions de calcul (hamiltonien DFT, base, grille de points k, valeur de U)

- ② **Calcul des propriétés de surface de LiMO_2**
Quelle surface ?
Nombre de couches atomiques, largeur du vide

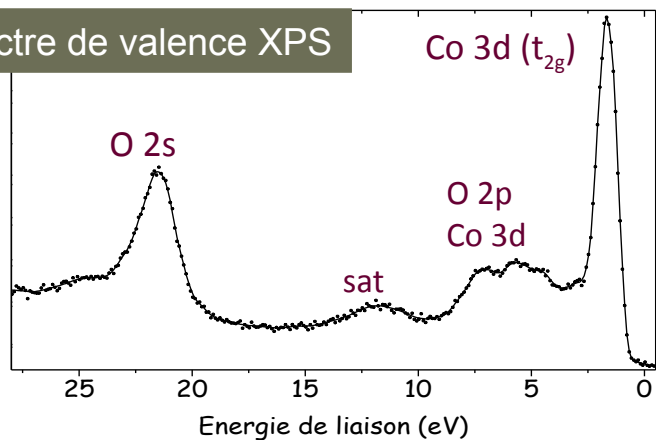
- ③ **Calcul des propriétés des systèmes adsorbés $\text{SO}_2\text{-LiMO}_2$**
Taux de couverture de la surface : quelle maille ?
Nature du site d'adsorption : top, bridge, site cationique or anionique

Réactivité à la surface de LiCoO_2 : résultats préliminaires

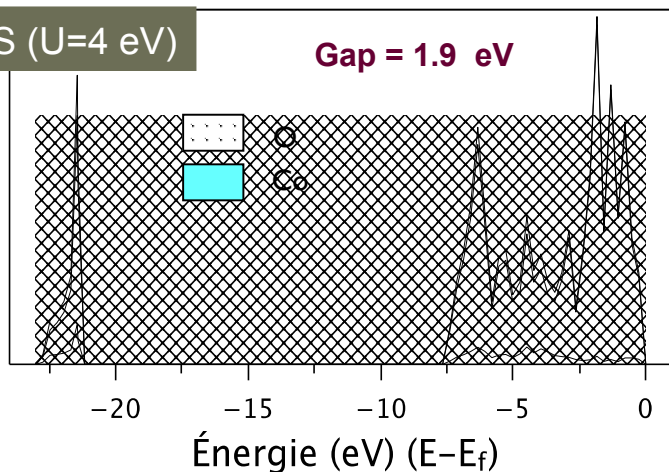
LiCoO_2 bulk
Quelle valeur de U ?

Exp gap = $2,7 \pm 0,3$ eV

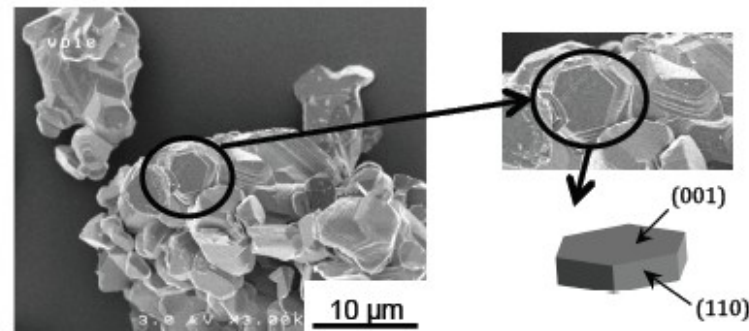
Spectre de valence XPS



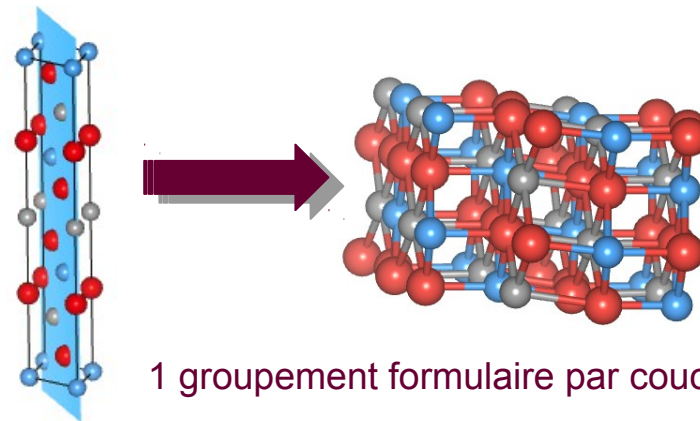
DOS ($U=4$ eV)



Modèle de surface

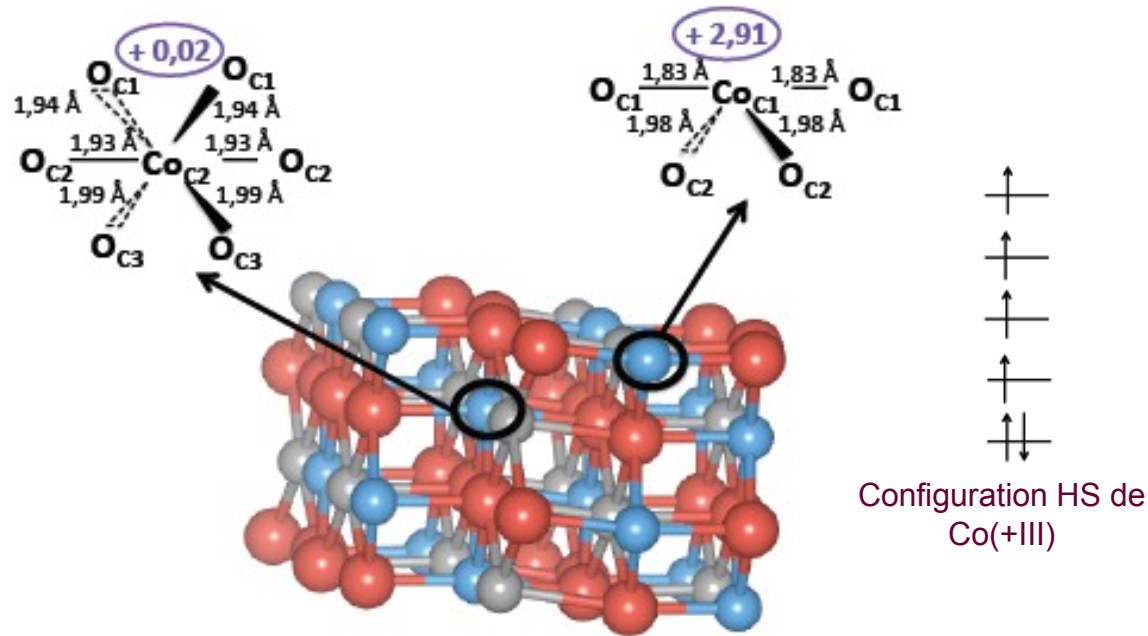


Surface non polaire (1 1 0)



L. Dahefon et al, J. Phys. Chem. C 2009, ,113, 5843–5852.

Structure électronique de la surface (110) relaxée de LiCoO_2



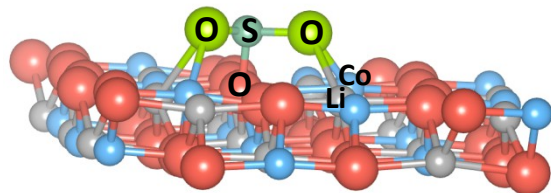
Surface (110) : premières sphères de coordination et polarisation de spin des atomes Co

► Résultats similaires en GGA+U et B3LYP

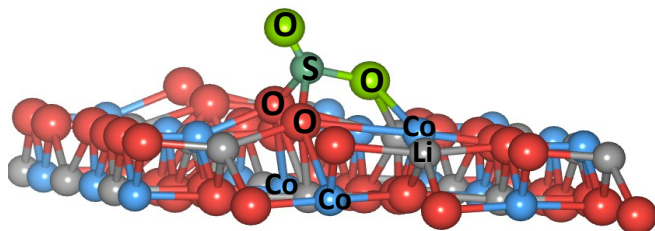
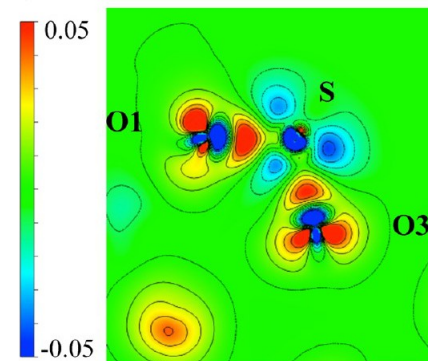
↪ Coexistence de 2 états de spin pour Co : bas spin pour les couches internes (comme dans le bulk) et haut spin à l'extrême surface

Adsorption de SO_2 sur les surfaces (110) de LiMO_2 (M=Al ou Co)

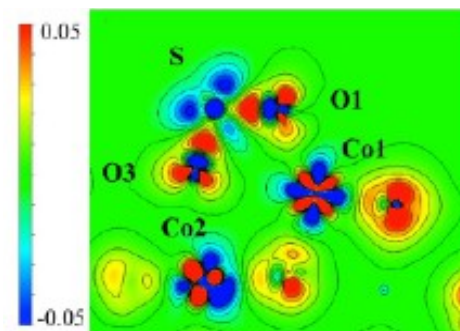
LiCoO_2



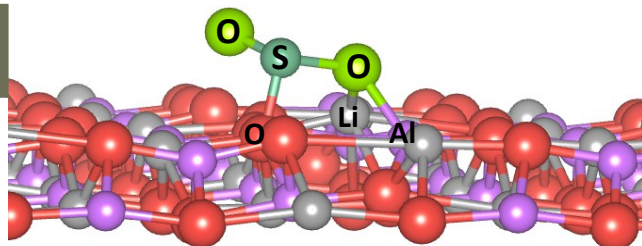
SULFITE, $E_{\text{ads}} = -1,34 \text{ eV}$



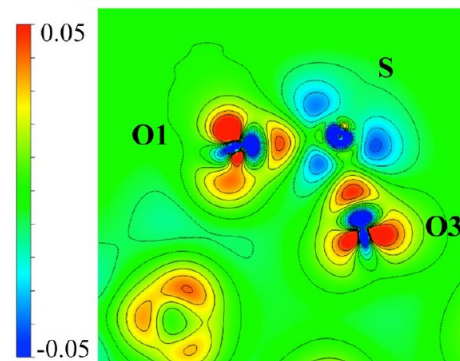
SULFATE, $E_{\text{ads}} = -2,64 \text{ eV}$



$\alpha\text{-LiAlO}_2$



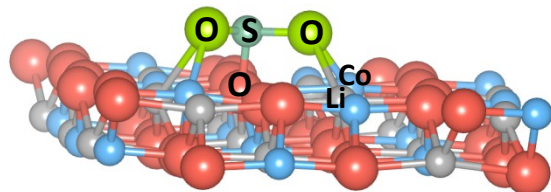
SULFITE, $E_{\text{ads}} = -1,82 \text{ eV}$



Formation de liaisons entre S et O de surface

Adsorption de SO_2 sur les surfaces (110) de LiMO_2 (M=Al ou Co)

LiCoO_2

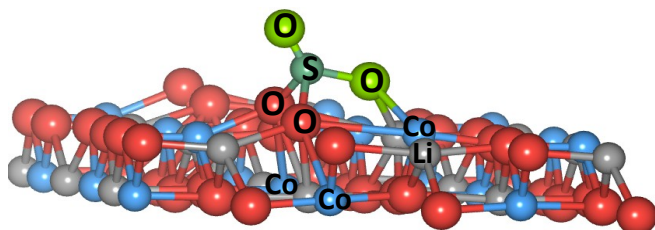


SULFITE, $E_{\text{ads}} = -1,34 \text{ eV}$

Interaction
acide-base

- Interactions multi-centre

SO₂
↑
Electronic
transfer
surface **0,08**



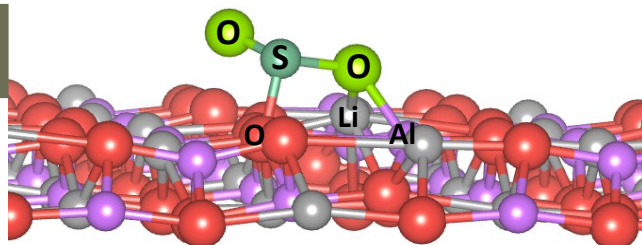
SULFATE, $E_{\text{ads}} = -2,64 \text{ eV}$

Interaction
redox

- Réduction des cobalt de sous-surface

SO₂
↓
Electronic
transfer
surface **1,07**

$\alpha\text{-LiAlO}_2$



SULFITE, $E_{\text{ads}} = -1,82 \text{ eV}$

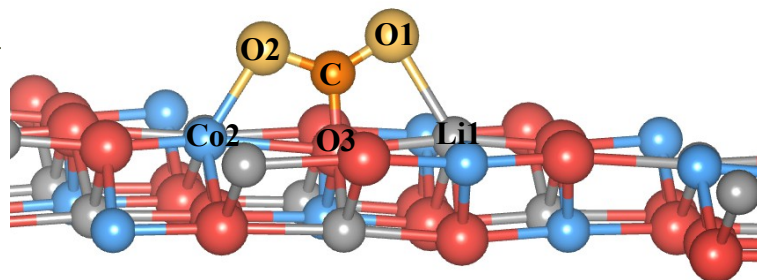
Interaction
acide-base

SO₂
↑
Electronic
transfer
surface **0,35**

Substitution Co/Al → diminution de la réactivité de surface
Modification du mode d'adsorption (Redox → acide-base)

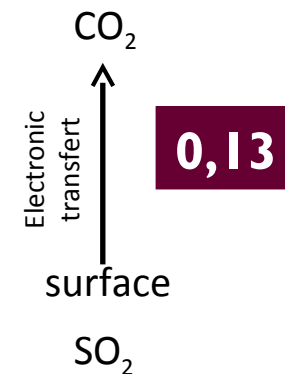
Adsorption de CO₂ sur les surfaces (110) de LiMO₂ (M=Al ou Co)

LiCoO₂

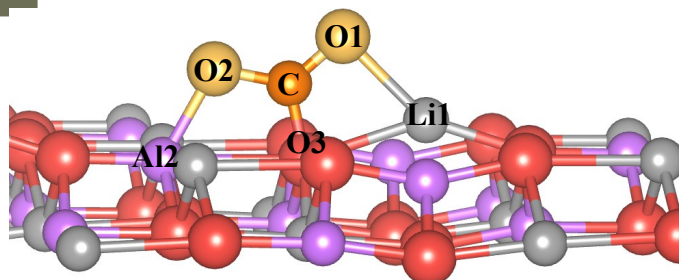


Interaction
acide-base

CARBONATE, $E_{\text{ads}} = -1,16 \text{ eV}$

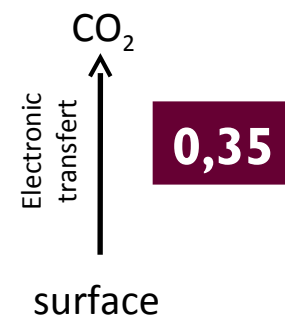


α -LiAlO₂



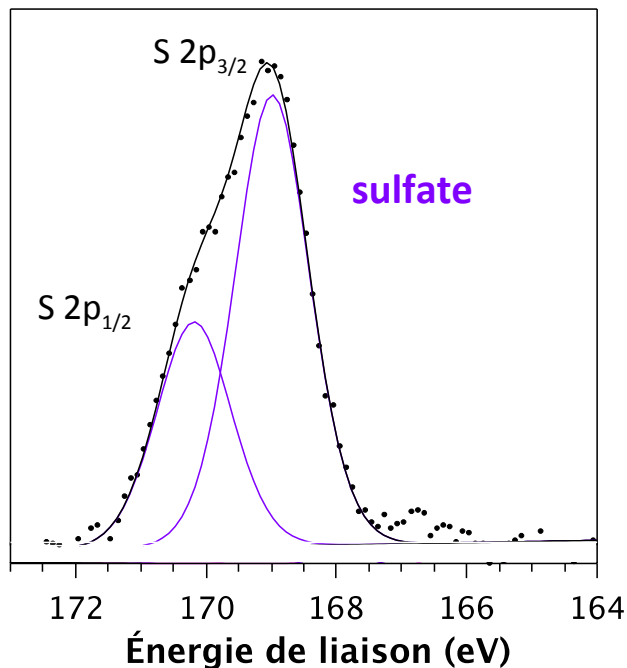
Interaction
acide-base

CARBONATE, $E_{\text{ads}} = -1,62 \text{ eV}$

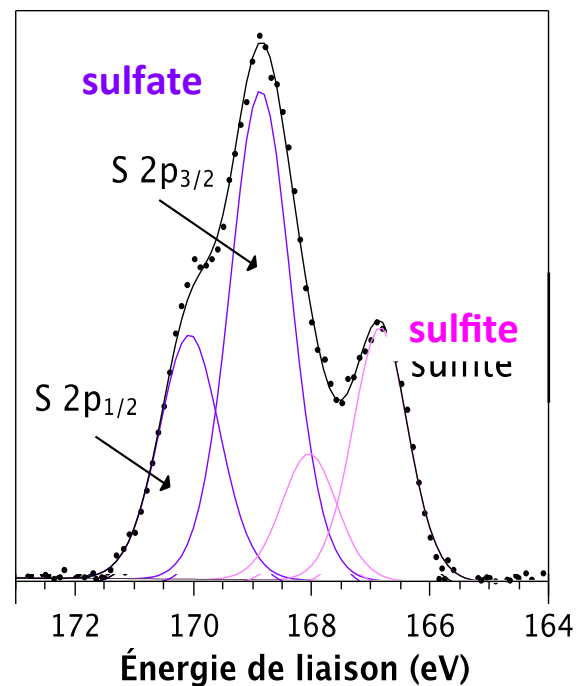


Modification de la réactivité pour les oxydes ternaires $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

Spectres S 2p



LiCoO_2



$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

Effet du métal de transition M sur la nature des sites actifs

Effet de chaque métal de transition M → surfaces (104) de composés modèles LiMO_2 (M = Ni, Mn, Co), isotrostructuraux du NMC (R-3m)

Adsorption de SO₂ sur la surface (104) de LiMO₂ (M=Co, Ni, Mn)

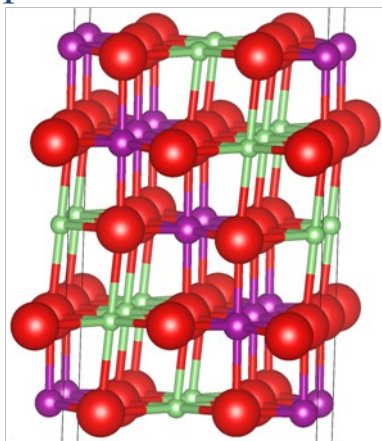
Bulk

LiMnO₂ : U = 2,7 eV

LiNiO₂ : U = 6,5 eV

Surface

❖ **Surface étudiée** : (104) avec 5 couches atomiques



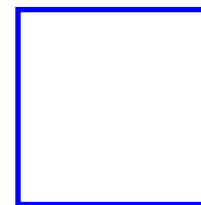
Adsorption

❖ **Site d'adsorption** :

- sulfite : S en top (6 cas)
- sulfate : S en bridge (4 cas)

❖ **Recouvrement de la surface** :

- supermaille 2x1 → recouvrement fort
- faible interaction entre molécules de SO₂

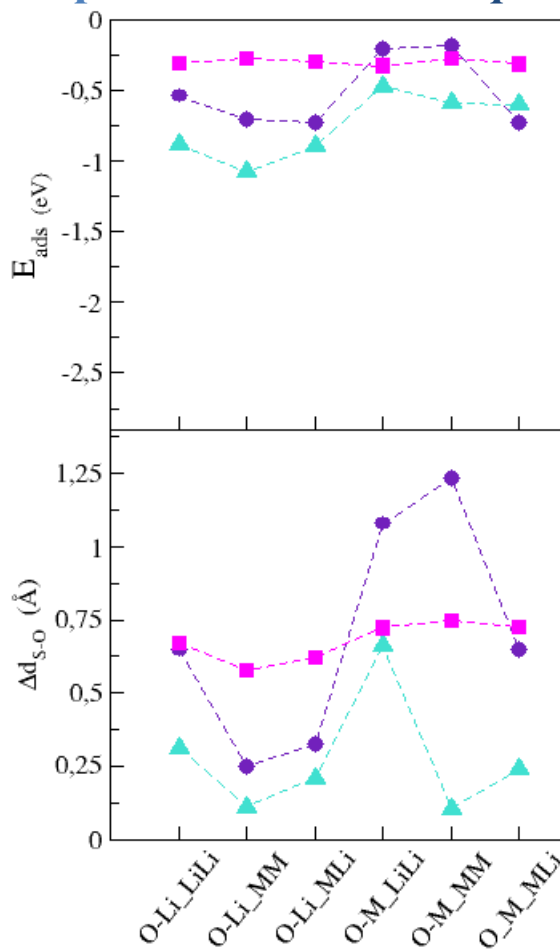


Adsorption de SO_2 sur la surface (104) de LiMO_2 (M=Co, Ni, Mn)

SULFITES

$$0,01 e^- < \Delta q < 0,37 e^-$$

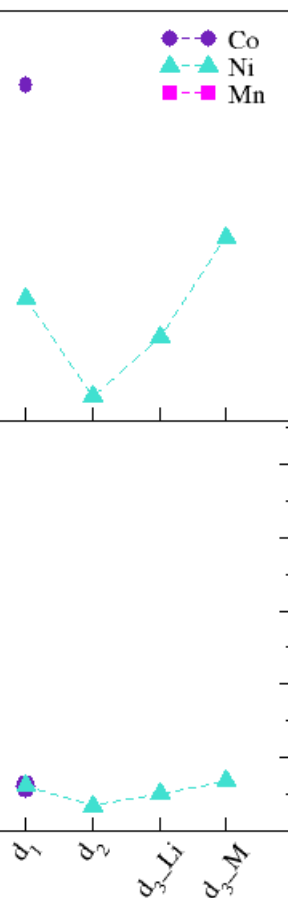
processus *acido-basique*



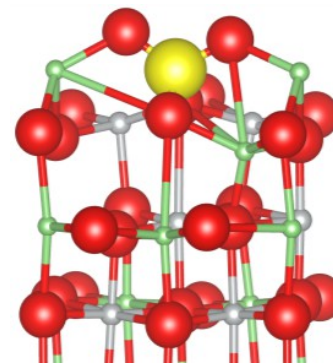
SULFATES

$$0,93 e^- < \Delta q < 1,05 e^-$$

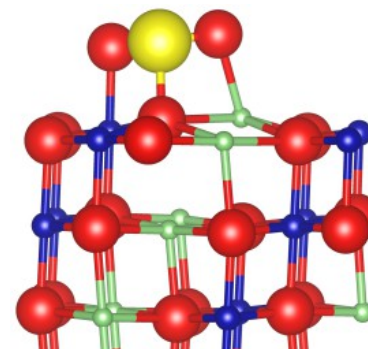
mécanisme *rédox*



❖ LiNiO_2 : formation de sulfates



❖ LiCoO_2 : formation de sulfites



Adsorption de SO₂ sur la surface (104) de LiMO₂ (M=Co, Ni, Mn)

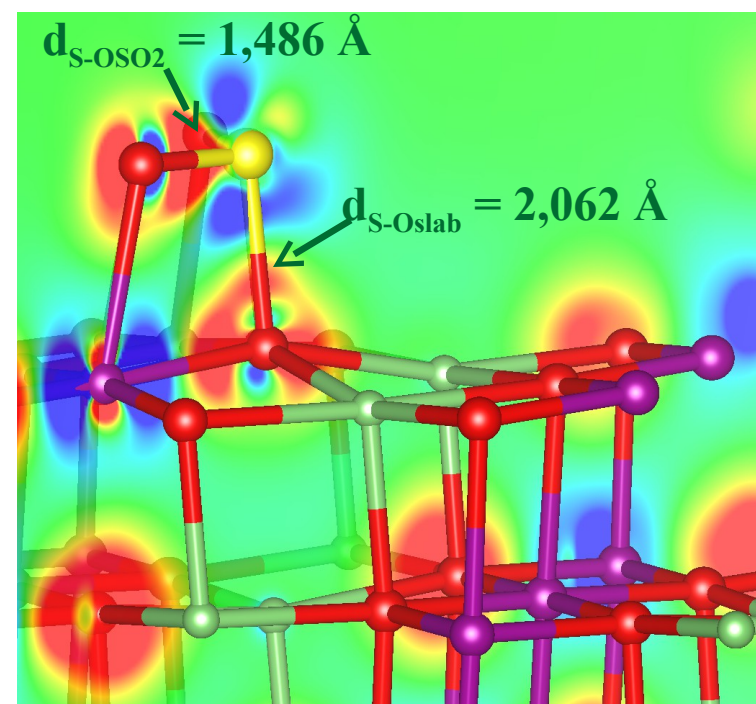
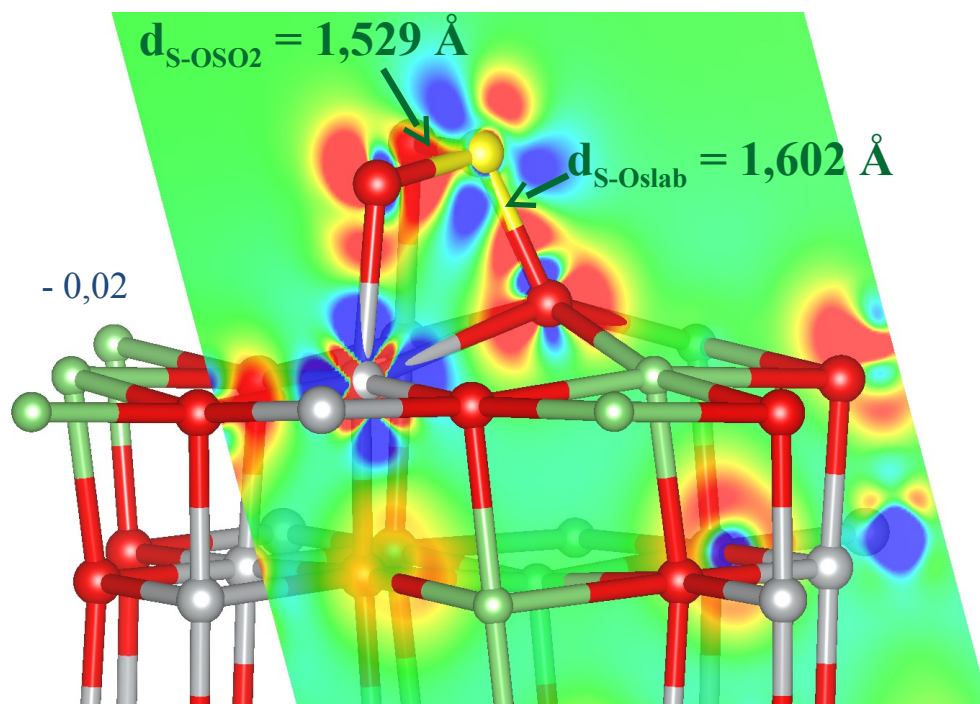
LiNiO₂

$$E_{\text{ads}} = -1,079 \text{ eV}$$

LiMnO₂

$$E_{\text{ads}} = -0,270 \text{ eV}$$

Visualisation de $\Delta\rho = \rho_f - \sum_i \rho_{\text{at},i}$



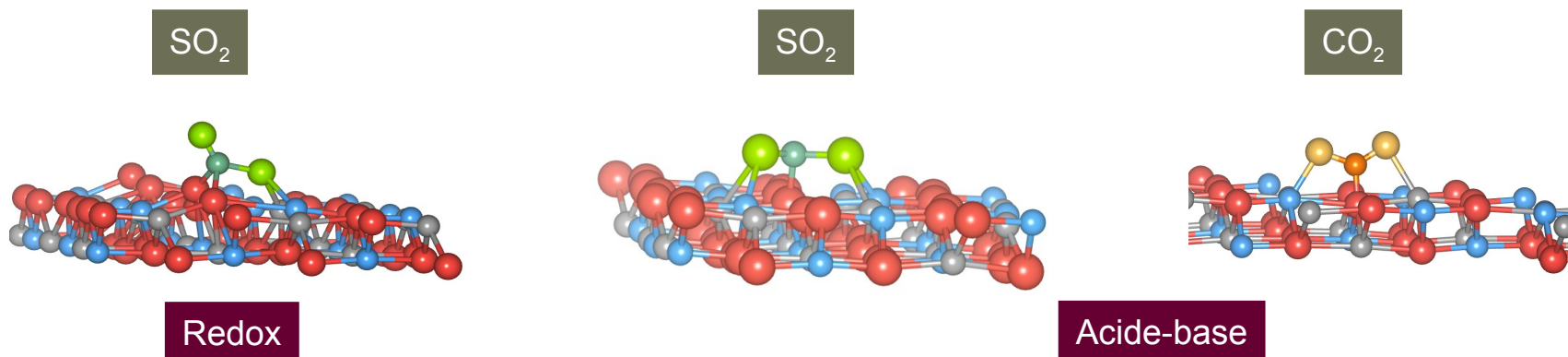
Conclusion et perspectives : réactivité de surface

↪ Au niveau expérimental :

- Substitution de Al par Co ⇒ Modification et diminution de la réactivité de surface

↪ Au niveau théorique :

- Polarisation de spin de Co d'extrême surface dans LiCoO_2
- Réactivité de surface : adsorption contrôlée par des processus redox ou des interactions acide-base



↪ Perspectives :

- Réactivité des matériaux d'électrodes : oxydes ternaires $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$
- Modélisation de l'adsorption de SO_2 sur les matériaux parents LiMO_2 (M=Ni, Mn) : choix de la surface, effet de la polarisation de spin

Acknowledgements

The « energy group » in the Physical Chemistry team

Danielle Gonbeau

Hervé Martinez

Germain Vallverdu

Rémi Dedryvère

PhD students :

Laurence Dahéron

Lucile Martin

Nathalie Andreu

Emilie Guille

M. Minvielle