

Sujet de thèse

Titre : Modélisation théorique de matériaux pour batteries tout solide

Mots clés : Batteries, Electrolyte solide, Electrode, Dynamique Moléculaire, Calculs quantiques périodiques

Descriptif :

Le stockage de l'électricité a toujours constitué un enjeu majeur, encore plus prégnant de nos jours, dans le contexte notamment de la réduction de l'empreinte carbone. L'amélioration des batteries est de ce point de vue un des axes sur lequel de nombreux efforts sont actuellement concentrés. Les défis à relever sont multiples et impliquent une meilleure compréhension des matériaux actifs (électrodes positives et négatives, électrolytes) et des interfaces au sein de ces dispositifs. L'objectif de cette thèse est d'étudier de manière théorique des batteries à électrolyte solide à base de lithium ou de sodium. Cette technologie est devenue une réalité avec la découverte d'électrolytes présentant de fortes conductivités ioniques (comparables à celles des électrolytes liquides). Elle offre de nombreux avantages en termes de stabilité électrochimique et de densité volumique d'énergie (supérieure de plus de 50% aux batteries Li-ion). Cependant, les instabilités aux interfaces, la croissance de dendrites à l'anode restent des facteurs qui induisent une dégradation des performances et/ou de la durée de vie de ce type de batteries.

Les grandes étapes de cette thèse vont s'articuler autour de modélisations quantiques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Plus précisément, l'électrode positive fera l'objet de calculs avec des codes périodiques tels que VASP, CASTEP et WIEN2K. La structure à l'échelle microscopique des électrolytes amorphes sera quant à elle caractérisée au moyen de dynamiques moléculaires *ab initio* (méthode Car-Parrinello). La figure 1 contient la structure amorphe à température ambiante d'un modèle d'électrolyte de type LIPON et visualise les tétraèdres interconnectés de formule PO_xN_y ($x+y=4$). La compréhension des mécanismes aux interfaces sera également traitée dans un second temps. Ces modélisations seront confrontées aux données expérimentales (spectroscopies RMN et vibrationnelles en particulier) obtenues dans le cadre de travaux expérimentaux réalisés au sein de l'équipe « Verres et Céramiques » de l'ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes).

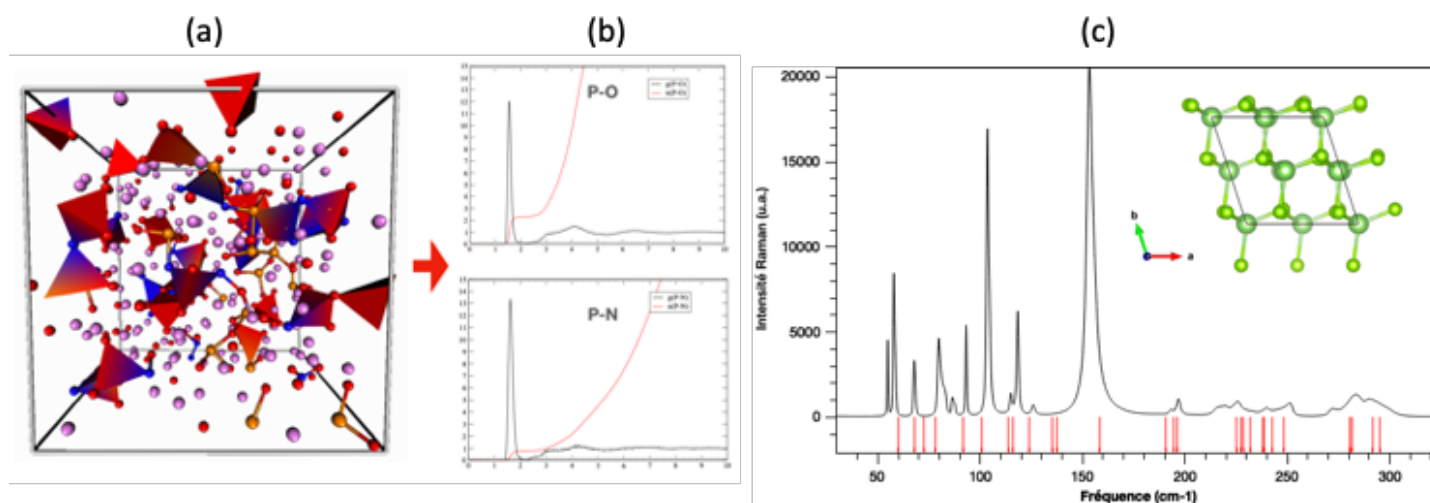


Fig. 1: (a) Structure of a 333 atoms LiPON cell@1300K; Li (pink); P (orange); O (red), N (blue) and (b) selected radial distribution functions (black line) together with their respective integration (red line). (c) Comparison of an experimental Raman spectrum (black curve) of Ga_2Se_3 with the DFT frequencies (red lines) calculated using GGA functional.

L'équipe CTI

L'étudiant travaillera au sein de l'équipe [Chimie Théorique Inorganique](#) (CTI) à [l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes](#). L'équipe CTI rassemble de nombreux théoriciens (15 membres permanents, 15 étudiants) avec des compétences complémentaires à la fois en chimie et physique théorique, et utilisant des outils quantiques variés allant des méthodes « fonction d'onde » *ab initio* aux modèles semi-empiriques. Les systèmes étudiés sont divers, des molécules isolées aux matériaux solides et aux surfaces et interfaces. Ils présentent tous un grand intérêt expérimental et sociétal, et sont source de nombreuses collaborations fructueuses avec des expérimentateurs de l'ISCR et de groupes de renommée nationale et internationale. L'équipe est également fortement impliquée dans l'effort collectif mené par la communauté de théoriciens au niveau national pour adapter l'état de l'art des méthodes théoriques à une application sur des systèmes « de laboratoire » réalistes. L'équipe CTI fournit un environnement scientifique stimulant, avec de nombreux séminaires de groupe, des conférences invitées et de nombreux visiteurs experts reconnus à l'échelle internationale. Des ressources de calculs locales et nationales sont mises à disposition pour mener les travaux numériques.

Profil du candidat

Le doctorant sera en charge des calculs DFT pour générer les modèles structuraux des électrodes et électrolytes (systèmes cristallins et amorphes). Il déterminera également les propriétés élastiques et vibrationnelles (calculs des phonons) ainsi que la signature spectroscopique en résonance magnétique nucléaire (RMN). L'étudiant sélectionné aura une solide expérience en science des matériaux et en calculs DFT. Le travail de thèse nécessitera de nombreux échanges (discussions, séminaires), notamment avec les expérimentateurs et une bonne maîtrise de l'Anglais sera appréciée. De manière plus générale, une grande curiosité scientifique et des connaissances approfondies en chimie-physique sont attendues.