

Amélioration et extension d'un modèle de champ de phase pour la simulation 3D de phénomènes d'importance dans le comportement des batteries lithium-ions

Improvement and extension of a phase-field model for the 3D simulation of important phenomena in the behavior of lithium-ion batteries

R. Le Tellier¹, B. Bigot¹, H. Manzanarez², M. Chandesris², E. Saikali³, F. Pecquery³

¹ CEA, DES, IRESNE, DTN, Cadarache

² CEA, DES, LITEN, Grenoble

³ CEA, DES, ISAS, DM2S, Saclay

contacts : romain.le-tellier@cea.fr, barbara.bigot@cea.fr, herve.manzanarez@cea.fr, marion.chandesris@cea.fr,
elie.saikali@cea.fr, francois.pecquery@cea.fr, barbara.bigot@cea.fr

Résumé

Que ce soit pour l'optimisation du temps de charge des batteries de générations actuelles ou l'augmentation de la densité de puissance pour les générations futures, l'étude du comportement des matériaux est crucial pour maîtriser les mécanismes de lithiation des matériaux d'intercalations (ex graphite) et les mécanismes de « stripping/plating » du lithium métal. Dans ce contexte, le recours à des simulations numériques par champ de phase est en plein essor; ces méthodes se prêtant à la modélisation de phénomènes dynamiques pour des systèmes multiphasiques et multiconstituants.

Récemment, un module de champ de phase 2D de TrioCFD (logiciel libre développé au CEA basé sur la plateforme TRUST) a été généralisé à un nombre arbitraire de constituants ou de phases. Ce projet post-doctoral vise à améliorer et à étendre ce module de TrioCFD à des simulations 3D performantes dans un environnement de calcul parallèle distribué. L'objectif est d'utiliser ce module pour simuler les comportements physiques d'intérêt 3D des matériaux de batteries lithium-ions susmentionnées. On s'appuiera sur des travaux champ de phase 2D récents qui ont permis d'apporter un certain nombre de réponses originales et pertinentes à ces problématiques. Le passage à des simulations 3D permettra d'offrir des perspectives scientifiques essentielles pour ces applications.

Ce travail sera réalisé dans le cadre d'une collaboration entre plusieurs équipes du CEA des centres de Cadarache, Grenoble et Saclay, réunissant des expertises variées (comportement des batteries lithium-ions, méthode de champ de phase, environnement logiciel TrioCFD et méthodes numériques).

Mots-clés : batteries lithium-ions, simulation numérique, méthode de champ de phase, TRUST/TrioCFD

Abstract

In order to optimize the charging time of current-generation batteries, or increasing the power density for future generations, the study of the behavior of materials is crucial to master the lithiation mechanisms of intercalations materials. (e.g. graphite) or "stripping/plating" of lithium metal. In this context, the use of phase field numerical simulations is booming; these methods lend themselves to the modeling of dynamic phenomena for multiphase and multiconstituent systems.

Recently, a 2D phase field module from TrioCFD (open-source software developed at CEA and based on the TRUST platform) was generalized to an arbitrary number of constituents or phases. This post-doctoral project aims to improve and extend this TrioCFD module to high-performance 3D simulations in a distributed parallel computing environment. The objective is to use this module to simulate the 3D physical behaviors of interest of the aforementioned lithium-ion battery materials. We will rely on recent 2D phase field work which has provided a certain number of original and relevant answers to these issues. The move to 3D simulations will provide essential scientific perspectives for these applications.

This work will be carried out as part of a collaboration between several CEA teams from the Cadarache, Grenoble and Saclay centers, bringing together varied expertise (behavior of lithium-ion batteries, phase field method, TrioCFD software environment and numerical methods).

Keywords: lithium-ion batteries, numerical simulation, phase-field method, TRUST/TrioCFD

Contexte général et enjeux

La méthode de champ de phase pour la simulation numérique du comportement de matériaux multiphasiques et multiconstituants est appliquée avec succès dans de nombreux domaines de par sa flexibilité pour inclure des phénomènes d'interaction variés d'une part et de par sa capture implicite des interfaces (diffuses) dans un cadre purement Eulérien d'autre part. Ainsi, au CEA, elle est utilisée, par exemple, aussi bien au DES/IRENE pour la simulation du comportement d'un bain de corium lors d'un accident grave d'un réacteur nucléaire qu'au DES/LITEN pour la simulation des propriétés des matériaux de nouvelles générations de batteries lithium-ion.

L'approche systémique de ces méthodes offre un cadre général de modélisation où, de l'écriture d'une fonctionnelle thermodynamique (typiquement l'énergie libre en configuration isotherme), découle un ensemble d'équations d'évolution des variables dépendantes qui décrivent le système en tout point de l'espace (par exemple, une indicatrice de phase ou la concentration d'un constituant). Si les « ingrédients » de cette fonctionnelle dépendent bien sûr de l'application visée, les équations d'évolution obtenues sont toujours les mêmes (en particulier, une équation de conservation - Cahn-Hilliard - pour les variables conservées). Ainsi, la discrétisation et la résolution numérique de ce système d'équations couplées se prêtent à la mutualisation entre différentes applications dans un cadre logiciel commun.

Pour l'étude des matériaux des batteries lithium-ions, le maquetage 2D de modèles basés sur la méthode de champ de phase au DES/LITEN a permis d'apporter un certain nombre de réponses, en particulier pour l'étude des matériaux de batterie [1,4,5]. Plus particulièrement, les deux problématiques considérées dans ce projet sont les suivantes. D'une part, une meilleure compréhension de la dynamique de lithiation du graphite lors des charges rapides est nécessaire pour l'optimisation des matériaux d'électrode négative. Un modèle de champ de phase 2D (modèle de Cahn-Hilliard monoconstituant, mais multicouche) a été développé au DES/LITEN pour l'étudier. D'autre part, l'étude de la nucléation et de la croissance dendritique du lithium métallique dans un électrolyte solide est nécessaire au développement des batteries tout-solides ; en ce sens, un modèle de champ de phase 2D (modèle de Cahn-Hilliard multiconstituant couplé à des équations mécaniques) est à l'étude dans le cadre d'une thèse au DES/LITEN.

Pour tirer pleinement parti de ces modèles, des simulations numériques 3D beaucoup plus coûteuses en ressources de calcul deviennent nécessaires mais le cadre logiciel des maquetages précédents est mal adapté pour cela.

En ce sens, ce projet entend répondre à ce besoin en rapprochant ces travaux du DES/LITEN de la plateforme logicielle TRUST (<https://cea-trust-platform.github.io/>) et du code de dynamique des fluides TrioCFD (<https://trio CFD.cea.fr/>) développé au DES/ISAS qui intègre un modèle de champ de phase récemment étendu par DES/IRENE pour son application au comportement du corium lors d'un accident grave d'un réacteur nucléaire. Plus précisément, réunissant les équipes concernées de DES/ISAS, DES/LITEN et DES/IRENE, ce projet a pour objectif l'amélioration et l'extension de ce modèle de champ de phase de TrioCFD. L'application visée concerne des simulations relatives à l'étude du comportement des matériaux des batteries lithium-ion au DES/LITEN pour lesquelles le passage à des simulations 3D offre des perspectives scientifiques très importantes.

Etat de l'art et positionnement du sujet

Pour les batteries des générations actuelles, la réduction du temps de charge est un enjeu industriel majeur. Ce temps de charge est fortement limité par la cinétique de lithiation du graphite qui est très complexe à prédire de par son caractère multiphasé. Le recours à des modèles de champ de phase prend donc de

l'importance dans de nombreuses équipes (Bazant et al. au MIT¹, Shearing et al. à Oxford³...). L'objectif est de mieux comprendre et prédire ces mécanismes de lithiation afin de guider la conception des matériaux graphites et des électrodes. Le DES/LITEN a développé un modèle de Cahn-Hilliard multicouche 2D qui a permis d'avoir de premiers résultats différentiant sur la compréhension de la dynamique des phases de graphite lors de la lithiation à différents régimes [1,4]. La physique de ce modèle monoconstituant, mais multicouche, est relativement simple et son extension au 3D (inexistante dans la littérature) constituerait donc un premier cas d'application dans ce projet.

Pour les générations futures de batteries, les technologies dites tout-solides sont étudiées en vue de faire cycliser des électrodes de lithium métal qui possèdent la densité d'énergie ultime pour des technologies lithium. Actuellement, l'électrodéposition s'avère hétérogène et conduit généralement à la formation de dendrites potentiellement problématiques (court-circuit ou diminution de l'efficacité coulombienne). Dans ce cadre, il est crucial de comprendre finement la physique des interfaces de l'électrode en considérant la formation d'une couche de passivation inhomogène (Interphase Électrolytique Solide - SEI). Plusieurs travaux (Han et Lin à Sun Yat-Sen University⁴, Guo et al. à Shanghai University⁵, Zhang et al. à Huazhong University of Science & Technology⁶) ont permis d'étudier les conditions de croissance des dendrites via des modèles de champ de phase. Cependant, aucun de ces modèles ne prend en compte explicitement la SEI. Dans le cadre de la thèse de T. Delpéch, en cours au DES/LITEN, un modèle de champ multiphase 2D a été développé en tenant compte de la structure hétérogène de cette SEI dynamique. Ce modèle constituerait le second cas d'application de l'extension logicielle au cas 3D.

L'unité de DES/IRESNE impliquée dans ce projet s'intéresse, au travers de thèses encadrées depuis 2013, à des modèles de champ de phase diphasiques multiconstituants (avec un nombre arbitraire d'équations de Cahn-Hilliard) pour la simulation du comportement d'un bain de corium. La dernière thèse (celle de M.-A. Rasolofomanana soutenue en 2023), a permis une transition d'un travail de maquettage vers la construction d'un code pérenne. Le développement logiciel a été réalisé dans TrioCFD, en collaboration avec DES/ISAS, sur la base d'un module existant qui a été étendu. C'est ce module qui est le point de départ du présent projet pour les deux applications susmentionnées aux batteries.

Description de l'approche scientifique

Le modèle de champ de phase de TrioCFD a été développé initialement pour la simulation de la dynamique de deux liquides immiscibles et purs. Dans ce cadre, une seule équation de Cahn-Hilliard couplée à l'équation de Navier-Stokes incompressible est mise en jeu. Son extension récente par DES/IRESNE, avec le support de DES/ISAS, a porté sur la gestion d'un nombre arbitraire d'équations de Cahn-Hilliard ce qui a permis son application, en considérant deux ou trois de ces équations, à la simulation de la dynamique de deux fluides ternaires ou quaternaires avec transfert de masse interfacial [2,3]. Ce modèle est actuellement limité à des simulations en géométrie cartésienne à deux dimensions et le parallélisme (par partitionnement et distribution du maillage spatial) n'a pas été pleinement vérifié.

Pour bien comprendre ce que l'extension de ce modèle en 3D représente et le travail qui sera réalisé dans ce projet, il convient d'avoir en tête quelques aspects de la plateforme TRUST (et des modules de TrioCFD qui en découlent) vis-à-vis de la discrétisation et la résolution d'équations aux dérivées partielles dans un contexte de calcul haute performance. D'abord, TRUST est construit selon un paradigme de programmation orientée-objet avec un noyau de fonctionnalités clairement identifiées (problème - ensemble d'équations

¹ Smith *et al.*, Intercalation kinetics in multiphase layered materials, J. Phys. Chem. C, 2017.

² Lian & Bazant, Modeling Lithium Plating Onset on Porous Graphite Electrodes Under Fast Charging with Hierarchical Multiphase Porous Electrode Theory, J. Electrochem. Soc. 2024.

³ Lu *et al.*, Multiscale dynamics of charging and plating in graphite electrodes coupling operando microscopy and phase-field modelling, Nature comm, 2023.

⁴ Han & Lin, Numerical study of the formation of dead lithium during cycling and the mechanism of its effect on battery performance, J. Energy Storage, 2024.

⁵ Guo *et al.*, External Pressure Affecting Dendrite Growth and Dissolution in Lithium Metal Batteries during Cycles, ACS Appl. Mater. Interfaces 2023.

⁶ Zhang *et al.*, Decoupling pressure effects in plating and stripping of lithium metal anodes, J. Energy Storage, 2023.

couplées -, équation, opérateur, opérateur discrétisé selon différents schémas, schéma d'intégration temporel...) où abstraction et encapsulation sont mises en œuvre pour favoriser la réutilisabilité, l'extensibilité et l'évolutivité du code. Ensuite, TRUST et TrioCFD intègrent de nombreuses implémentations de ces diverses fonctionnalités ; en particulier, une large gamme de schémas sur différents types de maillage sont offerts pour tous les opérateurs usuels (advection, diffusion par exemple). Finalement, dès sa conception (et le projet Trio_U), la problématique du calcul haute performance a été prise en compte et le modèle de données du code a été conçu de manière à rendre assez transparente la mise en œuvre du parallélisme par partitionnement et distribution du maillage spatial ; de même, le portage et la scalabilité sont des enjeux très forts pour cette plateforme qui est progressivement adaptée pour tirer parti des accélérateurs GPU.

A partir de là, le travail d'extension du module champ de phase de TrioCFD à des géométries 3D ne demandera pas le développement en tant que tel de nouveaux schémas de discrétisation des opérateurs mis en jeu mais consistera essentiellement en l'utilisation de classes existantes offrant la discrétisation de ces opérateurs en 3D. Dans le cadre de projet, on s'intéressera en priorité à des géométries cartésiennes et on restera sur la discrétisation VDF (un schéma par volumes finis de type Marker-and-Cell) déjà utilisé dans ce module en 2D. Il en va de même pour le parallélisme où l'on s'appuie sur le modèle de données distribuées de TRUST.

Ce projet a vocation à être mené dans le cadre d'un post-doctorat d'un an (éventuellement renouvelable un an selon les conditions de déroulement et les résultats obtenus au cours de la première année).

Dans ce projet, en fonction du profil du candidat retenu et du rythme auquel seront menées les tâches précédentes, on considèrera aussi un travail de refactoring partielle du module vis-à-vis du schéma d'intégration temporelle. En effet, ce module dispose d'un schéma spécifique codé de manière *ad hoc* pour traiter l'équation de Cahn-Hilliard d'ordre 4 partitionnée en deux équations d'ordre 2. Il s'agit d'un schéma implicite (de type schéma theta) pour lequel le système non-linéaire résultant est résolu par une méthode de type JFNK (Jacobian Free Newton Krylov). Si ce schéma est robuste, son implémentation actuelle n'est pas faite avec le bon niveau d'abstraction et pourra être revue pour tirer parti de récents développements dans la plateforme TRUST pour la résolution d'équations couplées.

Par ailleurs, l'application de ce module aux deux modèles considérés pour les batteries lithium-ions requerra aussi des développements associés aux fermetures des équations (par exemple, la fonction d'énergie libre qui décrit le système homogène) et aux conditions au bord qui dépendent du système physique considéré.

Références (à des travaux CEA antérieurs)

[1] A. Cordoba, M. Chandèsris & M. Plapp, "Spinodal decomposition and domain coarsening in a multi-layer Cahn-Hilliard model for lithium intercalation in graphite," *Physical Review E*, 2024, 109, 024132.

[2] M. A. Rasolofomanana, R. Le Tellier & H. Henry, "Rise and fall of a multicomponent droplet in water: Simulation study of a bumpy path," *Physical Review Fluids*, submitted in 2023.

[3] M. A. Rasolofomanana, C. Cardon, M. Plapp, T. Philippe, H. Henry & R. Le Tellier, "Diffuse-interface modelling of multicomponent diffusion and phase separation in the U-O-Zr ternary system," *Computational Materials Science*, 214, 111650, 2022.

[4] M. Rykner & M. Chandèsris, "Free Energy Model for Lithium Intercalation in Graphite: Focusing on the Coupling with Graphene Stacking Sequence," *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126, 5457-5472.

[5] T. Delpech, H. Manzanarez, B. Chavillon, S. Martinet & A. Benayad, "Towards a better understanding of lithium dendrite growth in solid electrolyte interphase using a Multi-Phase Field Model" 19th Symposium on Fuel Cell and Battery Modeling and Experimental Validation Duisburg, Germany, March 2023.