HAL open science

Optimisation de matériaux lamellaires d'électrode positive pour batteries lithium-ion de type Li1+x(Ni1/2-yMn1/2-yCo2y)1-xO2 via une modification de surface ou une substitution cationique

Jessica Bains

▶ **To cite this version:**

Jessica Bains. Optimisation de matériaux lamellaires d'électrode positive pour batteries lithium-ion de type Li1+x(Ni1/2-yMn1/2-yCo2y)1-xO2 via une modification de surface ou une substitution cationique. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009. Français. NNT : 2009BOR13771 . tel-00575622

HAL Id: tel-00575622

https://theses.hal.science/tel-00575622v1

Submitted on 10 Mar 2011

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.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 3771

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Jessica BAINS**

Ingénieur de l'Ecole Supérieure de Chimie Organique et Minérale

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

Optimisation de matériaux lamellaires d'électrode positive pour batteries lithium-ion de type $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})_{1-x}O_2$ via une modification de surface ou une substitution cationique

---

Soutenue le 13 février 2009

Après avis de :	**Mme L. MONCONDUIT**	Chargée de Recherche	Rapporteur
	M. H. MARTINEZ	Professeur	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Mme Cécile TESSIER	SAFT	Examinateur
Mme Laurence CROGUENNEC	Chargée de Recherche	Examinateur
M. Claude DELMAS	Directeur de Recherche	Examinateur
M. Alain LEVASSEUR	Professeur	Président
Mme Laure MONCONDUIT	Chargée de Recherche	Rapporteur
M. Hervé MARTINEZ	Professeur	Rapporteur
Melle Michèle VAN THOURNOUT	UMICORE	Invitée

- 2009 -

A ma famille,
A Philippe.

« La connaissance s’acquiert par l’expérience, tout le reste n’est qu’information. »

Albert Einstein

Remerciements

Ce travail a été réalisé en grande partie au sein du groupe "Energie : Matériaux pour batteries", à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dirigé par Monsieur Claude Delmas et à l'Ecole Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, dirigée par le Professeur François Cansell. Je leur adresse ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

Une partie de ce travail a été réalisée au sein du groupe de recherche Lithium-ion de Saft, dirigée par Monsieur Philippe Biensan puis Madame Cécile Tessier. Je tiens à les remercier vivement ainsi que Madame Anne de Guibert, Directrice de la division Recherche, de m'avoir permis d'approfondir mes connaissances à propos des batteries lithium-ion durant 4 mois.

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Alain Levasseur pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Qu'il me soit permis de remercier également Madame Laure Monconduit, Chargée de Recherche au sein de l'Institut Charles Gerhart de Montpellier et Monsieur Hervé Martinez, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je les remercie notamment pour leurs remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie également Mademoiselle Michèle Van Tournout, Ingénieur de Recherche chez Umicore pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse. Je lui prie d'accepter mes sincères remerciements.

Ce mémoire est l'aboutissement de trois années de collaboration avec l'entreprise Saft. Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Philippe Biensan et Madame Cécile Tessier, successivement Responsable du groupe Lithium-ion de la division Recherche, pour avoir encadré cette thèse avec enthousiasme, intérêt et disponibilité. Je remercie Madame Cécile Tessier d'avoir accepté de juger ce travail. Cette collaboration a été pour moi une expérience formatrice et très enrichissante. Je tiens à les assurer de ma sincère amitié.

J'adresse aussi mes profonds remerciements à Madame Anne de Guibert, aux Messieurs Christian Jordy, Julien Bréger, Ingénieurs à Saft, avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler et pour leurs nombreuses discussions scientifiques qui m'ont permis d'avancer dans cette étude. Mes vifs remerciements vont également à Monsieur Stéphane Levasseur, Ingénieur à Umicore, pour sa participation très active à ce travail.

Je remercie Monsieur Claude Delmas, Directeur de Recherche au CNRS, qui a dirigé ce travail de thèse avec rigueur et efficacité, et avec qui j'ai beaucoup appris, au cours ces trois années. J'ai pu apprécier ces larges compétences, son esprit critique et sa culture scientifique. Je lui suis reconnaissante pour la confiance qu'il m'a accordée et pour les compétences scientifiques qu'il a mises à ma disposition. Je tiens à lui exprimer tout mon respect.

Madame Laurence Croguennec, Chargée de Recherche au CNRS et Responsable du groupe "Energie : Matériaux pour batteries", a co-dirigé cette thèse avec une très grande disponibilité et a largement participé à sa réalisation. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour m'avoir fait profiter de son expérience et de ses compétences scientifiques et pour m'avoir apporté par ses nombreux conseils, sa grande disponibilité et son enthousiasme, une aide efficace et précieuse. Qu'elle soit assurée de ma profonde reconnaissance et de ma sincère amitié.

Je remercie aussi Monsieur le Professeur Alain Levasseur, co-responsable du groupe "Energie : Matériaux pour batteries", pour ses conseils amicaux.

Je ne peux omettre de remercier Monsieur Michel Ménétrier, Ingénieur de Recherche au CNRS, qui m'a initiée aux questions / réponses que peuvent soulever les analyses RMN et surtout pour sa très grande disponibilité lors des relectures fastidieuses des publications et de ses nombreux conseils très avisés.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du groupe de recherche Lithium-ion de Saft : Florent, Clémence et Georges pour leurs nombreuses discussions extra-scientifiques ; Fred, Jean-Pierre pour leur grande disponibilité et leur précieuse aide, David, Olivier, Rodolphe pour leur enthousiame, et pour finir Thomas, stagiaire avec qui j'ai partagé le bureau lors de mon séjour à Saft pour sa bonne humeur.

Je tiens à remercier Liliane Guerlou-Demourgues, Philippe Vinatier, Dany Carlier-Larregaray et Brigitte Pecquenard, Maitres de Conférence, ainsi que François Weill, Directeur de Recherche au CREMEM, Sabine, Technicienne au laboratoire, pour leur soutien et les nombreuses discussions au cours des pauses café au cours de ces trois années.

Ces remerciements seraient incomplets si j'omettais d'adresser ma reconnaissance à Cathy Denage tout d'abord, pour m'avoir fait profiter de ses compétences techniques hors pair (boite à gants, diffractomètres, microscopie) et de ses conseils pratiques qui font la vie de laboratoire plus facile. Que sa patience, sa gentillesse soient mentionnées ! Et encore merci pour nos nombreuses discussions sur nos animaux respectifs lors des séances de microscopie.

Je n'oublie pas de remercier Philippe Dagault, qui a largement participé à ce travail, en m'initiant tout d'abord aux techniques de synthèse et ensuite à sa grande disponibilité pour les mesures thermiques. Je tiens à dire un grand « Merci » à vous deux, pour votre aide et votre enthousiasme.

Mes remerciements s'adressent ensuite à tous les membres de l'ICMCB qui m'ont aidée dans ce travail : Eric Lebraud, Olivier Nguyen, Rodolphe Decourt, Lydia Raison, Michel Lahaye, Christine Labrugère, Alain Wattiaux, Sonia Gomez, Dominique Denux, Laetitia Etienne, Patrick Rosa. Un grand « Merci » à Stéphane Toulin pour sa gentillesse et son efficacité.

Il est temps de remercier tous les membres « non permanents » de passage ou encore présents au sein du groupe, qui participent activement à la vie du laoratoire : tout d'abord, les vrais cht'is, Emilie (future témoin !!), Alexandrine et Pierre pour m'avoir fait découvrir par leurs discussions atypiques la belle région du Nord ; Khiem pour sa gentillesse et je te promets, un jour j'irai en Tunisie ; Olivier qui m'a appris qu'il n'existait pas de questions idiotes (seulement les réponses, parfois !) ; Adrien, mon compagnon de « galères » de fin de thèse ; Yohann et ses péripéties au roller ; Aurore ma dernière compagne de bureau pour ses discussions scientifiques et surtout non scientifiques. Je tiens à remercier tous les autres membres : Nicolas T., Cédric, Astrid, Géraldine, Magali, Myriam, Benoît A., Benoît F., Jérémy, Matthieu, Nicolas M., Alexandra, Raul, Hanane, Gérôme, Delphine, Benjamin, Aurélien, Mareike.

Je remercie également tous les étudiants du laboratoire et notamment les membres de l'ASDEPIC (paix à son âme !) : Thibault, Glen, Denis, Frédéric, Cathel, Sandrine, etc..

Il est vrai qu'en dressant la liste des remerciements, on se rend compte qu'une thèse est un vrai travail d'équipe. Je tiens encore à tous vous remercier.

Pour finir, je tiens à remercier Saft et la Région Aquitaine pour leur support financier au cours de cette thèse BDI Entreprise.

Sommaire

Introduction générale 19

I.1. Contexte géoéconomique 19

I.2. Les batteries lithium-ion 21

Bibliographie 26

Généralités 33

G.1. De $LiNiO_2$ à $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})_{1-x}O_2$ 33

G.1.1. Description de la phase $LiNiO_2$ 33

G.1.2. Les phases nickelates substituées : les phases $LiNi_{1-y}M_yO_2$ (M = Co, Al et/ou Mn) 36

G.1.3. Les phases $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})_{1-x}O_2$ 37

G.2. Les batteries lithium-ion 40

Bibliographie 42

Méthodes et techniques expérimentales 47

M.1. Dosages chimiques et rédox 47

M.1.1. Dosages chimiques par ICP-OES 47

M.1.2. Dosages redox par titration iodométrique 48

M.2. Caractérisation structurales 49

M.2.1. Caractérisations par diffraction des rayons X 49

M.2.2. Affinement structural par la méthode de Rietveld 49

M.3. Caractérisations physico-chimiques et texturales 51

M.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) 51

M.3.2. Microsonde électronique 52

M.3.3. Spectrométrie d'électrons Auger 52

M.3.4. Résonance magnétique nucléaire 53

M.3.5. Mesures magnétiques 53

M.4. Caractérisations électrochimiques 54

M.4.1. Cyclage galvanostatique classique 54

M.4.2. Cyclage galvanostatique dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique (en mode Open Circuit Voltage (OCV)) 55

M.5. Analyses thermiques 56

M.5.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 56

M.5.2. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-SM) 57

M.5.3. Diffraction des rayons X in situ en température 57

Partie A

Effet d'une modification de surface sur les performances électrochimiques et la stabilité thermique des matériaux $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$

Introduction 61

Bibliographie 62

Chapitre 1

Mise en évidence du coating de LiF sur les phases $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$

Introduction 67

1. Synthèse 68

1.1. Synthèse de l'oxyde $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ 68

1.2. Addition du précurseur LiF 68

2. Caractérisation structurale 69

2.1. Diffraction des rayons X 69

2.2. Dosages chimiques et redox 69

2.3. Détermination de la distribution cationique 73

3. RMN 76

4. Caractérisation de la morphologie par microscopie électronique à balayage 83

5. Profil de composition réalisé par spectrométrie d'électrons Auger 85

Conclusion 87

Bibliographie 88

Chapitre 2

Performances électrochimiques et stabilité thermique à l'état chargé des matériaux $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ "coatés" avec du LiF

Introduction 91

1. Effet de LiF sur les performances électrochimiques des matériaux $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ 92

1.1. Variation de la fenêtre de potentiel 92

1.2. Cyclage longue durée 96

2. Etude de la stabilité thermique à l'état chargé 98

Conclusion 100

Bibliographie 101

Chapitre 3

Influence des conditions de synthèse sur la substitution du fluor à l'oxygène dans la phase "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$"

Introduction 105

1. Synthèse 106

2. Caractérisation structurale 107

2.1. Diffraction des rayons X 107

2.2. Dosages chimiques et redox 109

2.3. Affinements structuraux par la méthode de Le Bail 111

3. Caractérisation physico-chimique 112

3.1. Spectroscopie RMN MAS du ^{7}Li et du ^{19}F 112

3.2. Microscopie électronique à balayage 115

4. Tests électrochimiques 117

Conclusion 119

Bibliographie 120

Conclusion Partie A 121

Chapitre traitant du mécanisme de dégradation thermique du matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$

Introduction 125

1. Etude du comportement thermique du matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ à l'état désintercalé 126

2. Etude par diffraction des rayons X in situ en température 132

Conclusion 137

Bibliographie 138

Partie B

Caractérisations structurales et électrochimiques de phases $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y-z}Al_z)_{1-x}O_2$: Effet de la substitution de l'aluminium au cobalt

Introduction 141

Bibliographie 141

Chapitre 1

Caractérisations structurales et électrochimiques des matériaux $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$ (z = 0 ; 0.05 et 0.10)

Introduction 149

1. Synthèse 150

2. Analyse de phases par diffraction des rayons X 150

3. Dosages chimiques 152

4. Détermination, par l'analyse des données de diffraction des rayons X, de la distribution cationique dans ces structures de type α-$NaFeO_2$ 153

5. Propriétés magnétiques 157

6. Caractérisation de la morphologie par microscopie électronique à balayage 161

7. Performances électrochimiques 163

8. Etude de la stabilité thermique des phases désintercalées 167

Conclusion 171

Bibliographie 172

Chapitre 2

Synthèse et propriétés électrochimiques du matériau $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{1-x}O_2$ utilisé comme électrode positive pour des applications de type Puissance

Introduction 175

1. Synthèse 176

2. Caractérisation structurale et physico-chimique du matériau obtenu par la voie hydroxyde 176

3. Etude du comportement électrochimique 183

3.1. Performances électrochimiques obtenues pour des batteries au lithium de laboratoire 183

3.2. Cyclages de type HEV réalisés dans des batteries Li-ion de type 4/5A CEC. 184

3.2.1. Description de la batterie 184

3.2.2. Cycle de formation à 60°C 186

3.2.3. Tests PPT après le cycle de formation à 60°C 187

3.2.4. Tests PPT après cyclage 192

3.3. Caractérisations des électrodes après les tests de type puissance 195

3.3.1. Electrodes positives 195

3.3.2. Electrodes négatives 198

4. Stabilité thermique des phases désintercalées 199

Conclusion 202

Bibliographie 203

Conclusion Partie B 205

Annexe de la Partie B

Optimisation des conditions de synthèse des matériaux $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y-z}Al_z)_{1-x}O_2$ 207

Conclusion générale 227

Légende des Figures 233

Légende des Tableaux 243

Introduction générale

Introduction générale

Table des matières

I.1. Contexte géoéconomique 19
I.2. Les batteries lithium-ion 21
Bibliographie 26

I.1. Contexte géoéconomique

Depuis ces dernières années, l'accroissement de la mobilité humaine (moyens de transport, moyens de communication, etc.) a impliqué le développement de systèmes portables (micro-ordinateurs, téléphones mobiles, appareils photo-numériques, etc.) et a par conséquent modifié le cahier des charges des batteries utilisées dans ces applications en terme d'autonomie, d'allègement et de réduction de volume.

Le domaine du transport est un grand consommateur de pétrole (dont les ressources devraient être épuisées d'ici 2030) mais est aussi l'une des principales sources de pollution. C'est pourquoi l'exploitation de nouvelles énergies dites renouvelables (énergies solaire, éolienne, etc.) est envisagée plus largement afin, d'une part, de palier l'épuisement des énergies fossiles et d'autre part de diminuer la pollution via les émissions de CO_2 **[1]**. Pour rendre les véhicules plus économes en carburant et donc plus respectueux de l'environnement, le développement de nouvelles sources d'énergie (biocarburant, hydrogène, etc.), y compris l'électricité (via les batteries), a été considéré comme indispensable. Notons que la motorisation électrique présente plusieurs avantages : l'absence d'émissions polluantes et des émissions sonores réduites, donc idéale pour remplir ces conditions environnementales.

Par rapport à la nouvelle génération de véhicules, la motorisation hybride est la plus développée. Elle associe un moteur thermique classique à un autre électrique (en série ou en parallèle). Le principe de cette motorisation est donc de faire fonctionner ces deux moteurs à tour de rôle ou simultanément selon les besoins de la conduite. En définitive, il s'agit de récupérer l'énergie perdue lors du freinage et de la redistribuer lors des accélérations : c'est cette reconversion d'énergie qui permet d'économiser du carburant. Les émissions de CO_2 pourraient être ainsi réduites entre 10 et 40 % en choisissant une alimentation électrique appropriée **[2]**.

Les batteries dites Nickel métal hydrure (Ni-MH) ont été les premiers accumulateurs commercialisés dans un véhicule hybride (Toyota Prius), fin 1997 au Japon. Cependant, comme nous le montre le diagramme de Ragone (**Figure I-1**), les batteries lithium-ion sont un système de choix pour l'application véhicules électriques (EV : Electric Vehicles) et hybrides (HEV : Hybrid Electric Vehicles).

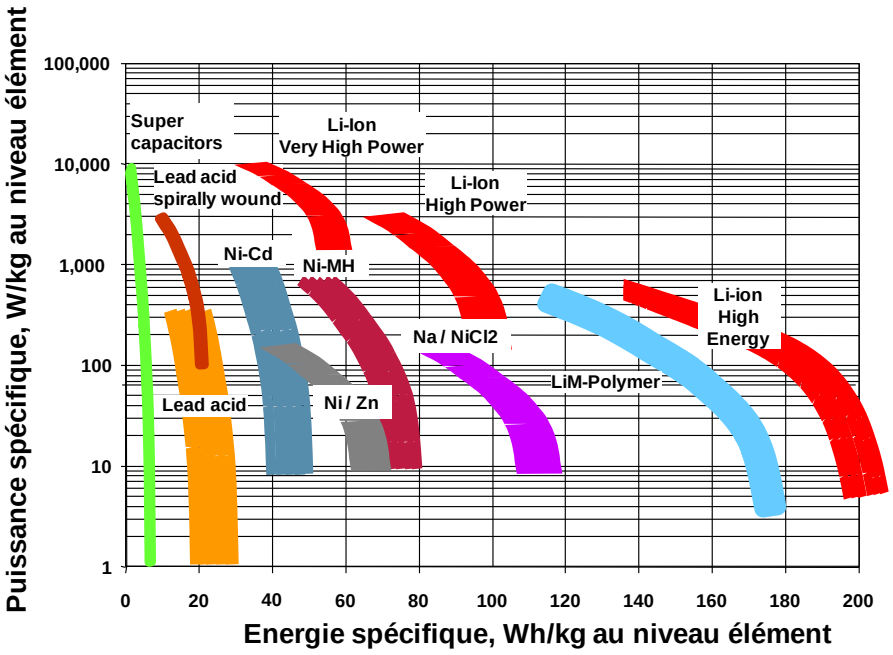


Figure I-1 : Diagramme de Ragone : Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la puissance spécifique.

En effet, les batteries lithium-ion ont créé une véritable révolution, permettant une amélioration des performances en terme de densité d'énergie et de durée de vie par rapport aux accumulateurs Ni-Cd et Ni-MH. Le potentiel moyen d'une batterie lithium-ion utilisée dans un véhicule électrique ou hybride est de l'ordre de 3.6 V, avec un nombre de cycles pouvant atteindre 3 000 cycles (si la batterie est utilisée jusqu'à un état complètement déchargé au cours du cyclage) alors que le potentiel moyen est de seulement 1.2 V pour les batteries Ni-Cd ou Ni-MH et atteignant 2 000 cycles à l'état 100 % déchargé **[3, 4]**.

Les batteries lithium-ion sont supposées devenir leader sur le marché des accumulateurs pour les véhicules électriques (et hybrides) d'ici 2020. Depuis l'été 2008, la Mercedes Classe S400 hybride est commercialisée avec une batterie lithium - ion produite par Saft. En effet, de plus en plus de constructeurs automobiles s'orientent dans la fabrication de véhicules tout électrique, notamment pour les véhicules de service tels que ceux de la Poste, d'EDF, etc. Néanmoins, peu de véhicules électriques sont actuellement commercialisés en série.

I.2. Les batteries lithium-ion

G.N. Lewis a été l'inventeur des piles à base de lithium, en 1912, mais ce n'est qu'au début des années 1970, que les premières batteries au lithium, rechargeables, proposées par M.S. Whittingham ont été commercialisées par Exxon **[5]**. Ces batteries, appelées batteries au lithium, sont constituées de disulfure de titane comme électrode positive et de lithium métal comme électrode négative, la réaction étant la simple intercalation des ions lithium en sites octaédriques entre les feuillets de TiS_2 avec, pour la compensation des charges, une réduction des ions Ti^{4+} en Ti^{3+}. Par la suite, les matériaux d'électrodes positives ont évolué ; aujourd'hui, les systèmes reposent principalement sur MnO_2 (potentiel moyen : 2.8 V, capacité massique : 210 $mAh.g^{-1}$) **[6, 7, 8]** ou FeS_2 (potentiel moyen : 1.6 V, capacité massique : 250 - 300 $mAh.g^{-1}$) **[9]** comme électrodes positives, elles sont encore largement utilisées dans les montres, les caméras, et sont également la principale source d'alimentation pour de nombreux dispositifs médicaux, tels que les stimulateurs cardiaques.

Le lithium, le plus léger de tous les métaux (6.941 g/mol), a un potentiel électrochimique égal à - 3.05 V vs H^+/H_2 et fournit la plus grande énergie. Des tentatives pour mettre au point des batteries au lithium rechargeables ont été entreprises dans les années 1980, en utilisant un électrolyte liquide mais ont échoué. Il a été constaté qu'au cours du cyclage, des modifications se produisaient au niveau de l'électrode de lithium notamment via la formation de dendrites et une consommation de lithium empêchant de réaliser plus de 100 cycles **[10]**.

Des batteries lithium-ion ont ensuite été mises au point avec à l'électrode négative, comme à l'électrode positive, un matériau d'intercalation du lithium. Bien que caractérisées par une densité d'énergie légèrement inférieure à celle d'une batterie au lithium, les batteries lithium-ion sont plus sûres, à condition que certaines précautions soient respectées lors de la charge et de la décharge. Bell Labs proposa dès 1981 d'utiliser le graphite à l'électrode négative, permettant ainsi d'offrir une alternative au lithium métal **[11, 12]**. Cependant, la première batterie lithium-ion ne a été commercialisée qu'en 1991 par Sony, avec l'oxyde lamellaire $LiCoO_2$ à l'électrode positive **[1]**. Ces batteries ont révolutionné l'électronique grand public (ordinateurs, téléphones portables, baladeurs, etc.), les batteries lithium-ion permettent en effet de stocker trois à quatre fois plus d'énergie par unité de masse que les batteries classiques, assurant ainsi une plus grande autonomie.

De nos jours, la batterie lithium-ion est devenue le système de choix pour répondre aux besoins de ce marché grand public. En effet, le marché des batteries lithium-ion a connu une très forte croissance avec une commercialisation en 2007 de 1,76 milliards d'unités d'une

valeur de 5,89 milliards de dollars **[13]**. Les prévisions envisagent la commercialisation de 3,99 milliards d'unités en 2013, soit une croissance de 130 % environ en seulement six ans.

Les batteries C // $LiCoO_2$, actuellement les plus commercialisées, offrent d'excellentes performances électrochimiques, néanmoins, du fait de ressources limitées en cobalt, elles présentent un coût trop élevé pour être utilisées dans les accumulateurs développés pour les véhicules électriques ou hybrides.

Durant ces quinze dernières années, de nombreuses recherches ont donc été menées afin de proposer d'autres matériaux d'électrodes, moins chers, plus stables chimiquement et délivrant des puissance et énergie plus élevées en batteries lithium-ion. De nombreux oxydes lithiés de métaux de transition ont ainsi été proposés pour remplacer $LiCoO_2$, tels que la phase de type spinelle $LiMn_2O_4$, les oxydes lamellaires $LiNiO_2$ **[14]**, $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ et plus récemment $Li(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})O_2$, mais aussi l'olivine $LiFePO_4$ **[15]**. La **Figure I-2** représente la structure des principaux systèmes utilisés en tant qu'électrode positive dans les batteries lithium-ion.

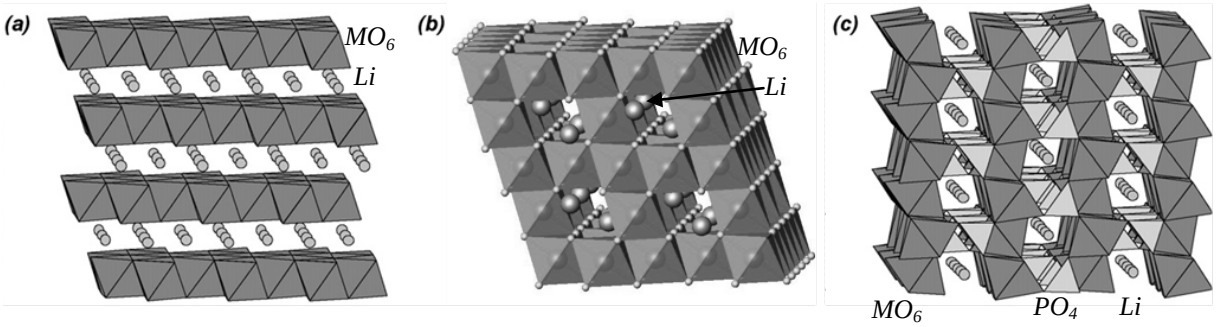


Figure I-2 : Représentations schématiques des structures : (a) lamellaire de $LiCoO_2$ et de $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$, (b) spinelle de $LiMn_2O_4$, et (c) olivine de $LiFePO_4$ ***[16]****.*

Pour des raisons de moindre coût et de moindre toxicité, le matériau de type spinelle $LiMn_2O_4$ a longtemps été considéré comme un candidat potentiel pour remplacer l'électrode positive $LiCoO_2$; néanmoins, une dissolution des ions manganèse (sous la forme de Mn^{2+}) par attaque de HF (générée par la présence d'eau dans l'électrolyte) a été mise en évidence au cours du cyclage, avec leur réduction à la négative **[17, 18, 19]**. Celle-ci induit une perte rapide de la capacité qui rend ce système inenvisageable pour l'application véhicules électriques et hybrides.

Suite aux travaux pionniers de Goodenough et *al.* **[20, 21, 22, 23]**, l'olivine $LiFePO_4$ est maintenant utilisée dans les batteries lithium-ion pour des dispositifs portables comme les ordinateurs et les outils électriques, du fait de sa faible toxicité, de son faible coût, de sa

longue durée de vie, et surtout de sa grande stabilité thermique à l'état chargé. Cependant, ce matériau présente une faible conductivité électronique et ionique **[24]**, de nombreuses études ont donc été nécessaires afin de l'optimiser pour obtenir des performances électrochimiques améliorées (capacité de 160 $mAh.g^{-1}$) : aujourd'hui les matériaux optimisés sont des nanocomposites (comme $LiFePO_4/C$) caractérisés par une petite taille de particules et par conséquent une longueur de diffusion du lithium dans le solide réduite et par une meilleure conductivité électronique **[25, 26, 27, 28, 29]**. Cependant, ce système a un potentiel moyen de l'ordre de 3.45 V vs Li^+/Li, ce qui induit une plus faible énergie en comparaison du système $LiCoO_2$.

$LiNiO_2$ était, quant à lui, un matériau d'électrode prometteur pour les batteries rechargeables lithium-ion, grâce à son moindre coût et à sa grande capacité en décharge ; cependant, ce matériau est aussi connu pour ses faibles performances en cyclage (capacité réversible très dépendante des conditions de synthèse et durée de vie faible) et pour son instabilité thermique à l'état chargé **[30, 31, 32]**.

La substitution partielle de divers cations au nickel dans $LiNiO_2$ (cobalt, aluminium, etc.) a permis d'une part de contrôler la synthèse d'un nickelate de lithium quasi-lamellaire et de réduire ainsi la perte de capacité en cyclage et d'autre part d'améliorer significativement la stabilité thermique à l'état chargé. C'est ainsi que le matériau $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ (NCA) a été proposé comme matériau de seconde génération en remplacement de $LiCoO_2$: il est actuellement utilisé comme matériau d'électrode positive dans les accumulateurs développés par Saft pour le spatial et les applications véhicules électriques (EV) ou hybrides (HEV). Actuellement, les phases $Li(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})O_2$ appartenant au système ternaire NiO – $LiCoO_2$ – Li_2MnO_3 constituent probablement la troisième génération de matériaux d'électrode positive pour les batteries lithium-ion. Ces matériaux sont très étudiés du fait de leurs performances électrochimiques attractives (capacité réversible supérieure à 160 $mAh.g^{-1}$) et de leur bonne stabilité thermique à l'état chargé (par exemple, le matériau désintercalé $Li_{0.5}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ est stable thermiquement jusqu'à 300°C, il est donc plus stable de 70° à 100°C que les systèmes NCA) **[33]**. Ils sont stables à plus hauts potentiels (4.3 - 4.5 V voire plus) mais leur potentiel de charge reste limité à cause des phénomènes de dégradation de l'électrolyte à ces potentiels élevés. Dans ces systèmes, les métaux de transition sont principalement Ni^{II}, Co^{III} et Mn^{IV} contrairement à $LiNiO_2$, pour lequel le nickel est trivalent. Pour les systèmes ternaires, le couple redox mis en jeu pour le nickel est $Ni^{II} \rightarrow Ni^{III} \rightarrow Ni^{IV}$, au lieu de $Ni^{III} \rightarrow Ni^{IV}$ pour $LiNiO_2$ **[34]**. Dans tous ces matériaux, les ions manganèse sont à l'état tétravalent au sein de la structure **[35, 36, 37]**, ils sont par conséquent

électrochimiquement inactifs. Du fait de l'absence d'ions Mn^{3+}, aucun changement structural vers une structure spinelle n'est observé au cours du cyclage, à la différence des modifications structurales mises en évidence pour les phases $LiMnO_2$ **[38, 39, 40]**. De plus, la présence d'un taux relativement important d'ions manganèse à l'état tétravalent est responsable de l'augmentation de la stabilité thermique à l'état chargé de ces matériaux $Li(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})O_2$ **[33]**.

Dans le but de toujours améliorer les performances électrochimiques des matériaux $Li(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})O_2$, deux approches sont envisagées :

- la substitution ionique afin d'augmenter la stabilité structurale de l'oxyde lamellaire, de réduire ainsi la perte de capacité en cyclage et d'augmenter éventuellement la stabilité thermique à l'état chargé. Il existe deux types de substitution : cationique (aluminium **[41]**, magnésium **[42]**, gallium **[43]**, niobium **[44]**, chrome **[45]**, zirconium **[46]**, silicium **[47]**, etc.) ou anionique (soufre **[48, 49]**, chlore **[50]** ou encore fluor **[51, 52]**). Les principaux éléments étudiés pour la substitution sont l'aluminium et le magnésium.

- la modification de surface de l'oxyde lamellaire afin de stabiliser l'interface avec l'électrolyte. En effet, de nombreuses recherches s'orientent aujourd'hui vers l'enrobage d'oxydes lamellaires et des matériaux d'électrodes positives en général ; Kweon et *al.* **[53]** ont reporté que les performances électrochimiques au cours du cyclage de $LiCoO_2$ à haut potentiel ont été nettement améliorées grâce à un coating de Al_2O_3. Récemment, Verdier et *al.* **[54]** et Appapilai et *al.* **[55]** ont montré qu'il s'agissait en fait d'une modification chimique de la surface du matériau actif avec la formation de $LiCo_{1-y}Al_yO_2$. Lors du traitement thermique pour former le "coating", il y a en effet une diffusion de l'aluminium dans le matériau accompagnée d'une perte de lithium.

Des coatings différents ont été envisagés, tels que des oxydes de métaux (Al_2O_3 **[56, 57, 58]**, MgO **[59]**, SnO_2 **[60]**, ZnO **[57, 61]**, TiO_2 **[62]**, $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$ (YSZ) **[63]**, Co_3O_4 **[64]**, CeO_2 **[65]**, La_2O_4 **[66]**, ZrO_2 **[68]**, Li_2ZrO_3**[69]**, etc.,) mais aussi $MnSiO_4$ **[67]**, les phosphates ($AlPO_4$ **[70, 71]**, $Co_3(PO_4)_2$ **[71, 72]** et $FePO_4$ **[73])** ou encore le carbone **[74, 75, 76]**, AlF_3 **[77, 78, 79]**, $Al(OH)_3$ **[80]**, etc.. Les plus prometteurs sont ceux à base d'aluminium (Al_2O_3, AlF_3), ainsi qu'à base de phosphates.

Ce travail s'inscrit dans une démarche d'optimisation des matériaux $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})_{1-x}O_2$ tant en terme de performances (énergie / puissance) que de durée de vie. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au système "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$", puis dans un second temps au système $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y-z}Al_z)_{1-x}O_2$.

Ce mémoire s'articule en deux parties (A et B) :

- la partie A s'attache à la caractérisation structurale, physico-chimique et électrochimique de matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" obtenus par différentes voies de synthèses. Pour chacun des matériaux, la distribution cationique a été déterminée en combinant analyses chimiques, diffraction des rayons X ainsi que des connaissances acquises sur ces matériaux par notre groupe au cours des quinze dernières années. Des analyses par microsonde électronique et par RMN du ^{7}Li et du ^{19}F nous ont permis de déterminer si la substitution du fluor à l'oxygène était effective, comme proposé par de nombreux auteurs dans la littérature, ou si un fluorure de lithium était présent à la surface du matériau. Des tests électrochimiques ont également été réalisés ainsi que des analyses calorimétriques différentielles à balayage (DSC).

De plus, le mécanisme de dégradation de ces matériaux $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})_{1-x}O_2$ a été étudié en détails pour les matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" synthétisés par coprécipitation, par des analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse (ATG-SM) et par diffraction des rayons X in situ en température. Cette étude fera l'objet d'un chapitre intermédiaire.

- La partie B est, quant à elle, consacrée à l'étude structurale et physico-chimique de matériaux $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y-z}Al_z)_{1-x}O_2$. Nous avons optimisé les paramètres de synthèse afin d'obtenir des matériaux purs, de morphologie homogène et présentant des performances électrochimiques intéressantes. La démarche utilisée et les résultats obtenus sont présentés sous la forme de tableaux en annexe de ce manuscrit. Une caractérisation détaillée des matériaux $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y-z}Al_z)_{1-x}O_2$ optimisés a ensuite été réalisée de façon à relier composition – structure – propriétés physico-chimiques et performances en batteries (cyclage et analyses thermiques). Enfin, le matériau $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{1-x}O_2$ a été plus particulièrement étudié par des tests électrochimiques de type puissance, lors de mon séjour au sein de l'entreprise Saft.

Bibliographie

[1] M. Armand and J.-M. Tarascon, “Building better batteries”, *Nature*, vol. 451, n° 7179, pp. 652–657, 2008.

[2] Y. Aït-Amirat and H. Gualous, “Réalisation d'un simulateur de gestion d'énergie électrique embarquée”, *J3eA*, vol. 7, pp. 1030–1035, 2008.

[3] A. K. Shukla, N. R. Avery and B. C. Muddle, “Future cars: The electric option”, *Current Science*, vol. 77, pp. 1141–1146, 1999.

[4] Challenge Bidendum, “Batteries and super-capacitors : Roadmap to market”, Tech. Rep., Michelin, 2007.

[5] M. S. Whittingham, “Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry”, *Science*, vol. 192, n° 4244, pp. 1126–1127, 1976.

[6] A. Kozawa and R. A. Powers, “The manganese dioxide electrode in alkaline electrolyte; the electron-proton mechanism for the discharge process from MnO_2 to $MnO_{1.5}$”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 113, n° 9, pp. 870–878, 1966.

[7] A. Kozawa, “Lithium - MnO_2 cells containing CF_x or C_2F in the cathode”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 134, n° 4, pp. 780–782, 1987.

[8] W. Bowden, T. Bofinger, F. Zhang, N. Iltchev, R. Sirotina, Y. Paik, H. Chen, C. Grey, and S. Hackney, “New manganese dioxides for lithium batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 165, n° 2, pp. 609–615, March 2007.

[9] P. J. Masset and R. A. Guidotti, “Thermal activated ("thermal") battery technology: Part IIIa: FeS_2 cathode material”, *Journal of Power Sources*, vol. 177, n° 2, pp. 595–609, 2008.

[10] A. N. Dey, “Lithium anode film and organic and inorganic electrolyte batteries”, *Thin Solid Films*, vol. 43, n° 1-2, pp. 131–171, 1977.

[11] S. Basu, “Rechargeable batteries”, Patent n° US4304825A1, 1981

[12] S. Basu, “Ambient temperature rechargeable batteries”, Patent n° US4423125A1, 1983.

[13] “http://www.frost.com”, Tech. Rep.

[14] N. Tran, *Etude des phases* $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ *en tant que matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion. Effets de la surlithiation sur les propriétés structurales et électrochimiques*, PhD thesis, Université Bordeaux, 2005.

[15] M. Maccario, *Caractérisation de nanomatériaux C-*$LiFePO_4$ *optimisés comme matériaux d’électrode positive pour batteries lithium-ion. Détermination du mécanisme de désintercalation/ intercalation du lithium à partir de ces matériaux*, PhD thesis, Université Bordeaux, 2007.

[16] T. Ohzuku and R. J. Brodd, “An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 174, n° 2, pp. 449–456, 2007.

[17] M.M. Thackeray, P.J. Johnson, L.A. de Picciotto, P.G. Bruce, and J.B. Goodenough, “Electrochemical extraction of lithium from $LiMn_2O_4$”, *Materials Research Bulletin*, vol. 19, n° 2, pp. 179–187, 1984.

[18] J. M. Tarascon and D. Guyomard, “The $Li_{1+x}Mn_2O_4$/C rocking-chair system: a review”, *Electrochimica Acta*, vol. 38, n° 9, pp. 1221–1231, 1993.

[19] J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, and S. Colson, “The spinel phase of $LiMn_2O_4$ as a cathode in secondary lithium cells”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 138, n° 10, pp. 2859–2864, 1991.

[20] A. Manthiram and J. B. Goodenough, “Lithium insertion into $Fe_2(SO_4)_3$ frameworks”, *Journal of Power Sources*, vol. 26, n° 3-4, pp. 403–408, 1989.

[21] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, “Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, n° 4, pp. 1188–1194, 1997.

[22] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, and J. B. Goodenough, “Effect of structure on the Fe^{3+}/Fe^{2+} redox couple in iron phosphates”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, n° 5, pp. 1609–1613, 1997.

[23] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, and J. B. Goodenough, “Mapping of transition metal redox energies in phosphates with Nasicon structure by lithium intercalation”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, n° 8, pp. 2581–2586, 1997.

[24] D. Zane, M. Carewska, S. Scaccia, F. Cardellini, and P. P. Prosini, “Factor affecting rate performance of undoped $LiFePO_4$”, *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 25, pp. 4259–4271, 2004.

[25] P. P. Prosini, D. Zane, and M. Pasquali, “Improved electrochemical performance of a $LiFePO_4$-based composite cathode”, *Electrochimica Acta*, vol. 46, n° 23, pp. 3517–3523, 2001.

[26] S.-T.Myung, S. Komaba, N. Hirosaki, H. Yashiro, and N.Kumagai, “Emulsion drying synthesis of olivine $LiFePO_4$/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material”, *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 24, pp. 4213–4222, 2004.

[27] H.C. Shin, S.B. Park, H. Jang, K.Y. Chung, W.I.Cho, C.S. Kim, and B.W. Cho, “Rate performance and structural change of Cr-doped $LiFePO_4$/C during cycling”, *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 27, pp. 7946–7951, 2008.

[28] Y.-H. Nien and J.-S. Chen, “Effect of polymer additives on the performance of $LiFePO_4$/C composite cathode material by co-precipitation method”, *ECS Meeting Abstracts*, vol. 702, n° 10, pp. 647–647, 2007.

[29] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, and F. Weill, “Lithium deintercalation in $LiFePO_4$ nanoparticles via a domino-cascade model”, *Nature Materials*, vol. 7, pp. 665–671, 2008.

[30] H. Arai and Y. Sakurai, “Characteristics of Li_xNiO_2 obtained by chemical delithiation”, *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, pp. 401–405, 1999.

[31] K.-K. Lee, W.-S. Yoon, K.-B. Kim, K.-Y. Lee, and S.-T. Hong, “Thermal behavior and the decomposition mechanism of electrochemically delithiated $Li_{1-x}NiO_2$”, *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, pp. 321–325, 2001.

[32] B.-H. Kim, J.-H. Kim, I.-H. Kwon, and M.-Y. Song, “Electrochemical properties of $LiNiO_2$ cathode material synthesized by the emulsion method”, *Ceramics International*, vol. 33, n° 5, pp. 837–841, 2007.

[33] N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugere, C. Jordy, Ph. Biensan, and C. Delmas, “Layered $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ positive electrode materials for lithium-ion batteries”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n° 2, pp. A261–A269, 2006.

[34] M.G. Kim, H. J. Shin, J.-H. Kim, S.-H. Park, and Y.-K. Sun, “XAS investigation of inhomogeneous metal-oxygen bond covalency in bulk and surface for charge compensation in li-ion battery cathode $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ material”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, n° 7, pp. A1320–A1328, 2005.

[35] T.H. Cho, S.M. Park, M. Yoshio, T. Hirai, and Y. Hideshima, “Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ prepared by carbonate co-precipitation method”, *Journal of Power Sources*, vol. 142, n° 1-2, pp. 306–312, 2005.

[36] B.J. Hwang, Y.W. Tsai, D. Carlier, and G. Ceder, “A combined computational/experimental study on $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$”, *Chemistry of Materials*, vol. 15, n° 19, pp. 3676–3682, 2003.

[37] W.-S. Yoon, C.P. Grey, M. Balasubramanian, X.-Q. Yang, and J. McBreen, “In situ X-ray absorption spectroscopic study on $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ cathode material during electrochemical cycling”, *Chemistry of Materials*, vol. 15, n° 16, pp. 3161–3169, 2003.

[38] K. H. Hwang, S. H. Lee, and S. K. Joo, “Fabrication and characterization of an Li-Mn-O thin-film cathode for rechargeable lithium microbatteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 54, n° 2, pp. 224–227, 1995.

[39] I. M. Kotschau and J. R. Dahn, “In situ x-ray study of $LiMnO_2$”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, n° 8, pp. 2672–2677, 1998.

[40] A. R. Armstrong, P. G. Bruce and R. L. Gitzendanner, “New intercalation compounds for lithium batteries: layered $LiMnO_2$”, *Journal of Material Chemistry*, vol. 9, pp. 193 – 198, 1999.

[41] F. Zhou, X. Zhao, Z. Lu, J. Jiang, and J.R. Dahn, “The effect of al substitution on the reactivity of delithiated $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{(1/3-z)}Al_zO_2$ with non-aqueous electrolyte”, *Electrochemistry Communications*, vol. 10, n° 8, pp. 1168–1171, 2008.

[42] G.-H. Kim, S.-T. Myung, H.-S. Kim, and Y.-K. Sun, “Synthesis of spherical $Li[Ni_{(1/3-z)}Co_{(1/3-z)}Mn_{(1/3-z)}Mg_z]O_2$ as positive electrode material for lithium-ion battery”, *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 12, pp. 2447–2453, 2006.

[43] D.-G. Tong, Y.-Y. Luo, Y. He, X.-Y. Ji, J.-L. Cao, L.-X. Tang, A.-D. Tang, K.-L. Huang, and Q.-Yu Lai, “Effect of Ga doping on the structural, electrochemical and thermal properties of $LiCo_{0.975}Ga_{0.025}O_2$ as cathode materials for lithium ion batteries”, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 128, n° 1-3, pp. 220–228, 2006.

[44] J. Reim, H. Rentsch, W. Scheifele, and P.Novák, “Synthesis and characterization of doped $Li[Mn_{0.5-x/2}Ni_{0.5-x/2}Co_x]O_2$ positive electrode materials”, *Journal of Power Sources*, vol. 174, n° 2, pp. 584–587, 2007.

[45] J. Guo, L.F. Jiao, H.T. Yuan, L.Q. Wang, H. X. Li, M. Zhang, and Y.M.Wang, “Effect of structural and electrochemical properties of different Cr-doped contents of $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$”, *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 28, pp. 6275–6280, 2006.

[46] H.J. Bang, B.-C. Park, J. Prakash, and Y.-K. Sun, “Synthesis and electrochemical properties of $Li[Ni_{0.45}Co_{0.1}Mn_{0.45-x}Zr_x]O_2$ (x = 0, 0.02) via co-precipitation method”, *Journal of Power Sources*, vol. 174, n° 2, pp. 565–568, 2007.

[47] Y.-J. Huang, D.-S. Gao, G.-T. Lei, Z.-H. Li, and G.-Y. Su, “Synthesis and characterization of $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{0.96}Si_{0.04}O_{1.96}F_{0.04}$ as a cathode material for lithium-ion battery”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 106, n° 2-3, pp. 354–359, 2007.

[48] S.H. Park, Y.-K. Sun, K.S. Park, K.S. Nahm, Y.S. Lee, and M. Yoshio, “Synthesis and electrochemical properties of lithium nickel oxysulfide $LiNiS_yO_{2-y}$ material for lithium secondary batteries”, *Electrochimica Acta*, vol. 47, n° 11, pp. 1721–1726, 2002.

[49] S.-H. Park, Y.-S. Lee, and Y.-K. Sun, “Synthesis and electrochemical properties of sulfur doped-$Li_xMnO_{2-y}S_y$ materials for lithium secondary batteries”, *Electrochemistry Communications*, vol. 5, n° 2, pp. 124–128, 2003.

[50] X. Li, F. Kang, W. Shen, and X. Bai, “Improvement of structural stability and electrochemical activity of a cathode material $LiNi_{0.7}Co_{0.3}O_2$ by chlorine doping”, *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 4, pp. 1761–1765, 2007.

[51] S.-T. Myung, G.-H. Kim, and Y.-K. Sun, “Synthesis of $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_{2-z}F_z$ via coprecipitation”, *Chemistry letters*, vol. 33, n° 10, pp. 1388–1389, 2004.

[52] Y.-S. He, L. Pei, X.-Z. Liao, and Z.-F. Ma, “Synthesis of $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_{2-z}F_z$ cathode material from oxalate precursors for lithium ion battery”, *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 128, n° 2, pp. 139–143, 2007.

[53] H.-J. Kweon, S.-S. Kim, G.-B. Kim, and D.-G. Park, “Positive active material for rechargeable lithium battery and method of preparing same”, Patent n° US2002061444, 2002.

[54] S. Verdier, L. El Ouatani, R. Dedryvère, F. Bonhomme, P. Biensan, and D. Gonbeau, “XPS study on Al_2O_3- and $AlPO_4$-coated $LiCoO_2$ cathode material for high-capacity Li ion batteries”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, n° 12, pp. A1088–A1099, 2007.

[55] A.T. Appapillai, A.N. Mansour, J. Cho, and Y. Shao-Horn, “Microstructure of $LiCoO_2$ with and without "$AlPO_4$" nanoparticle coating: Combined STEM and XPS studies”, *Chemistry of Materials*, vol. 19, n° 23, pp. 5748–5757, 2007.

[56] J. Xiang, C. Chang, L. Yuan, and J. Sun, “A simple and effective strategy to synthesize Al_2O_3-coated $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ cathode materials for lithium ion battery”, *Electrochemistry Communications*, vol. 10, n° 9, pp. 1360–1363, 2008.

[57] S.-T. Myung, K. Izumi, S. Komaba, H. Yashiro, H.J. Bang, Y.-K. Sun, and N. Kumagai, “Functionality of oxide coating for $Li[Li_{0.05}Ni_{0.4}Co_{0.15}Mn_{0.4}]O_2$ as positive electrode materials for lithium-ion secondary batteries”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, n° 10, pp. 4061–4067, 2007.

[58] Z. Yang, X.-H. Li, Z.-X. Wang, and Y.-J. Zhu, “Surface modification of spherical $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ with Al_2O_3 using heterogeneous nucleation process”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 17, n° 6, pp. 1319–1323, 2007.

[59] H. Zhao, L. Gao, W. Qiu, and X. Zhang, “Improvement of electrochemical stability of $LiCoO_2$ cathode by a nano-crystalline coating”, *Journal of Power Sources*, vol. 132, n° 1-2, pp. 195–200, 2004.

[60] J. Cho, C.-S. Kim, and S.-I. Yoo, “Improvement of structural stability of $LiCoO_2$ cathode during electrochemical cycling by sol-gel coating of SnO_2”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 3, n° 8, pp. 362–365, 2000.

[61] T. Fang, and J.-G. Duh, “Effect of calcination temperature on the electrochemical behavior of ZnO-coated $LiCoO_2$ cathode”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, n° 3-4, pp. 1886–1893, 2006.

[62] J.M. Zheng, J. Li, Z.R. Zhang, X.J. Guo, and Y. Yang, “The effects of TiO_2 coating on the electrochemical performance of $Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$ cathode material for lithium-ion battery”, *Solid State Ionics*, vol. 179, n° 27-32, pp. 1794–1799, 2008.

[63] G. T.-K. Fey, C.-L. Hsiao, and P. Muralidharan, “Thermal and electrochemical behavior of Yttria-stabilized Zirconia coated $LiCoO_2$ during overcharge tests”, *Journal of Power Sources*, vol. In Press, Corrected Proof, pp. –.

[64] G. T.-K. Fey, H.-Z. Yang, T. P. Kumar, S. P. Naik, A. S. T. Chiang, D.-C. Lee, and J.-R. Lin, “A simple mechano-thermal coating process for improved lithium battery cathode materials”, *Journal of Power Sources*, vol. 132, n° 1-2, pp. 172–180, 2004.

[65] H.-W. Ha, N. J. Yun, M. H. Kim, M. H. Woo, and K. Kim, “Enhanced electrochemical and thermal stability of surface-modified $LiCoO_2$ cathode by CeO_2 coating”, *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 16, pp. 3297–3302, 2006.

[66] C.-Z. Lu, J.-M. Chen, Y.-D. Cho, W.-H. Hsu, P. Muralidharan, and G. T.-K. Fey, “Electrochemical performance of $LiCoO_2$ cathodes by surface modification using lanthanum aluminum garnet”, *Journal of Power Sources*, vol. 184, n° 2, pp. 392–401, 2008.

[67] B.-J. Hwang, S.-K. Hu, C.-H. Chen, C.-Y. Chen, and H.-S. Sheu, “In-situ XRD investigations on structure changes of ZrO_2-coated $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ cathode materials during charge”, *Journal of Power Sources*, vol. 174, n° 2, pp. 761–765, 2007.

[68] J. Ni, H. Zhou, J. Chen, and X. Zhang, “Improved electrochemical performance of layered $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$ via Li_2ZrO_3 coating”, *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 7, pp. 3075–3083, 2008.

[69] Z. Yang, W. Yang, D. G. Evans, G. Li, and Y. Zhao, “Enhanced overcharge behavior and thermal stability of commercial $LiCoO_2$ by coating with a novel material”, *Electrochemistry Communications*, vol. 10, n° 8, pp. 1136–1139, 2008.

[70] X. Ma, C. Wang, X. Han, and J. Sun, “Effect of $AlPO_4$ coating on the electrochemical properties of $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ cathode material”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 453, n° 1-2, pp. 352–355, 2008.

[71] G.-R. Hu, X.-R. Deng, Z.-D. Peng, and K. Du, “Comparison of $AlPO_4$- and $Co_3(PO_4)_2$-coated $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ cathode materials for li-ion battery”, *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 5, pp. 2567–2573, 2008.

[72] S. H. Lee, B. K. Koo, J.-C. Kim, and K. M. Kim, “Effect of $Co_3(PO_4)_2$ coating on $Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O_2$ cathode material for lithium rechargeable batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 184, n° 1, pp. 276–283, 2008.

[73] G. Li, Z. Yang, and W. Yang, “Effect of $FePO_4$ coating on electrochemical and safety performance of $LiCoO_2$ as cathode material for li-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 183, n° 2, pp. 741–748, 2008.

[74] B. L. Cushing and J. B. Goodenough, “Influence of carbon coating on the performance of a $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ cathode”, *Solid State Sciences*, vol. 4, n° 11-12, pp. 1487–1493, 2002.

[75] R. Guo, P. Shi, X. Cheng, and C. Du, “Synthesis and characterization of carbon-coated $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode material prepared by polyvinyl alcohol pyrolysis route”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. In Press, Corrected Proof, pp. –.

[76] B. Lin, Z. Wen, J. Han, and X. Wu, “Electrochemical properties of carbon-coated $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode material for lithium-ion batteries”, *Solid State Ionics*, vol. 179, n° 27-32, pp. 1750–1753, 2008.

[77] Y.-K. Sun, S.-W. Cho, S.-T. Myung, K. Amine, and Jai Prakash, “Effect of AlF_3 coating amount on high voltage cycling performance of $LiCoO_2$”, *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 2, pp. 1013–1019, 2007.

[78] H.-B. Kim, B.-C. Park, S.-T. Myung, K. Amine, Jai Prakash, and Y.-K. Sun, “Electrochemical and thermal characterization of AlF_3-coated $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ cathode in lithium-ion cells”, *Journal of Power Sources*, vol. 179, n° 1, pp. 347–350, 2008.

[79] Y.-K. Sun, S.-W. Cho, S.-W. Lee, C. S. Yoon, and K. Amine, “AlF_3-coating to improve high voltage cycling performance of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode materials for lithium secondary batteries”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, n° 3, pp. A168–A172, 2007.

[80] Y.-J. Kang, J.-H. Kim, S.-W. Lee, and Y.-K. Sun, “The effect of $Al(OH)_3$ coating on the $Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O_2$ cathode material for lithium secondary battery”, *Electrochimica Acta*, vol. 50, n° 24, pp. 4784–4791, 2005.

Généralités

Généralités

Tables des matières

G.1. De $LiNiO_2$ à $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})_{1-x}O_2$ 33
G.2. Les batteries lithium-ion 40
Bibliographie 42

Les matériaux lamellaires de type $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})_{1-x}O_2$ et $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y-z}Al_z)_{1-x}O_2$ étudiés dans ce manuscrit, sont similaires du point de vue structural de la phase lamellaire $LiNiO_2$. Dans un premier temps, nous présenterons cette structure pour décrire ensuite le fonctionnement d'une batterie lithium-ion.

G.1. De $LiNiO_2$ à $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})_{1-x}O_2$

G.1.1. Description de la phase $LiNiO_2$

La phase « $LiNiO_2$ » peut être décrite à partir de la phase NiO (structure de type NaCl, groupe d'espace Fm3m) dans laquelle des ions lithium se substituent à la moitié des ions nickel de façon ordonnée, avec pour la compensation des charges, une oxydation des ions nickel divalents en ions nickel trivalents de rayon ionique plus faible ($r_{Ni^{2+}}$ = 0.69 Å et $r_{Ni^{3+}}$ = 0.56 Å **[1]**). La différence importante de rayons ioniques entre les ions lithium et nickel (r_{Li^+} = 0.72 Å et $r_{Ni^{3+}}$ = 0.56 Å **[1]**) entraîne une mise en ordre de ces cations dans les sites octaédriques de plans successifs et perpendiculaires à la direction [111] cubique (**Figure G.1**), l'oxygène se rapprochant du nickel et s'éloignant du lithium. La symétrie cubique initiale est donc perdue, et on observe alors une distorsion rhomboédrique du réseau. La structure de $LiNiO_2$ est de type α-$NaFeO_2$ et est décrite dans le groupe d'espace R-3m.

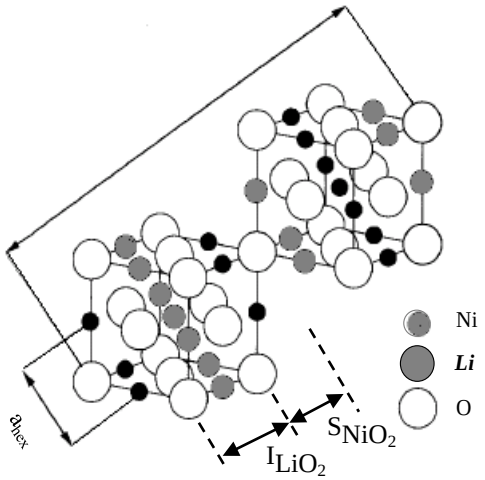


Figure G.1 : Représentation schématique de la structure $LiNiO_2$ à partir d'une structure de type NaCl.

La maille unitaire rhomboédrique ne permettant pas de décrire simplement la structure, nous utilisons la maille hexagonale pour décrire l'empilement de type α-$NaFeO_2$ (**Figure G.2**). L'axe $c_{hex.}$ correspond à la grande diagonale des deux cubes (**Figure G.1**), les ions lithium, nickel et oxygène occupant respectivement les sites 3b (0, 0, 1/2), 3a (0, 0, 0) et 6c (0, 0, z) du groupe d'espace R-3m. Les paramètres de maille $a_{hex.}$ et $c_{hex.}$ correspondent respectivement à la distance intrafeuillet Ni-Ni et à la distance interfeuillet ($c_{hex.}/3$), tandis que la côte de l'oxygène (z) selon l'axe $c_{hex.}$ permet de définir les épaisseurs du feuillet NiO_2 ($S_{NiO_2} \approx 2.11$ Å [**2**]) et de l'espace interfeuillet LiO_2 ($I_{LiO_2} \approx 2.62$ Å **[2]**).

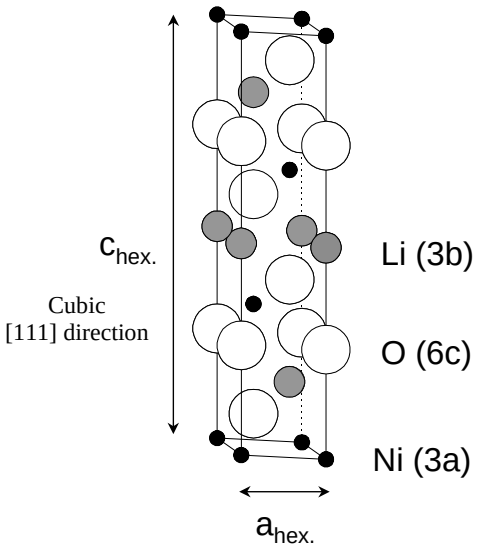


Figure G.2 : Représentation de la maille hexagonale de $LiNiO_2$ idéale.

Une description plus explicite consiste en effet à considérer l'aspect bidimensionnel de $LiNiO_2$, la structure peut alors être décrite comme un empilement de feuillets NiO_2 constitués d'octaèdres [NiO_6] à arêtes communes. L'axe $c_{hex.}$ correspond à la direction perpendiculaire aux feuillets NiO_2 entre lesquels tous les sites octaédriques disponibles sont occupés par des ions lithium, formant ainsi l'espace interfeuillet (**Figure G.3**). Les ions lithium et les ions de métal de transition sont donc situés dans des sites octaédriques partageant des arêtes entre eux. Claude Delmas a développé une nomenclature permettant de différencier les empilements adoptés par les matériaux lamellaires de type A_xMO_2 **[3]**. Dans le cas de la structure α-$NaFeO_2$, l'empilement est dit O3 puisque les ions alcalins occupent des sites octaédriques et que trois feuillets MO_2 sont nécessaires pour décrire la maille. L'empilement oxygéné de cette structure est de type (AB CA BC) ; les positions A, B et C correspondant aux positions du réseau triangulaire d'oxygènes.

Les feuillets NiO_2 sont caractérisés par des liaisons Ni-O plutôt fortes (puisqu'elles possèdent un caractère covalent marqué) et forment la structure hôte. Les espaces interfeuillets LiO_2 sont quant à eux caractérisés par des liaisons plutôt faibles (liaisons Li-O

de nature plus ionique), permettant la désintercalation et l'intercalation des ions lithium sans modification structurale majeure du réseau hôte, la réaction étant topotactique. Ces propriétés structurales ainsi que les propriétés redox du couple Ni^{3+}/Ni^{4+} (échange possible d'un électron à ~ 3.9 V vs Li^{+}/Li) ont longtemps annoncé ce matériau comme intéressant en tant que matériau d'électrode pour les applications batteries.

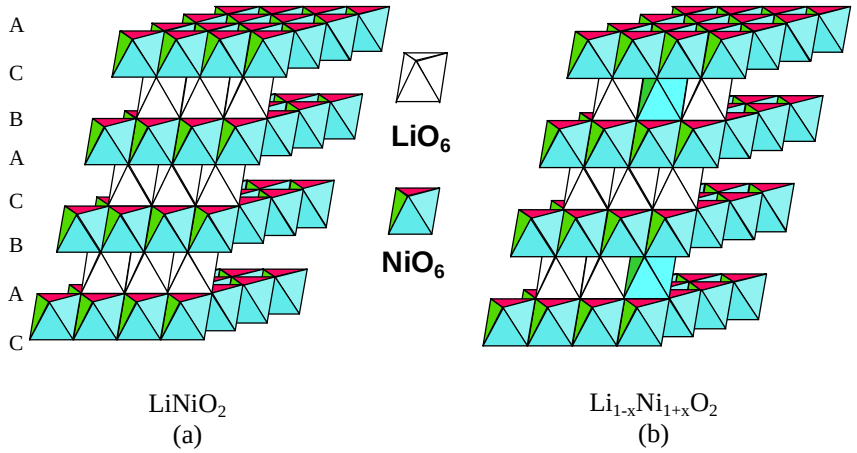


Figure G.3 : Représentation schématique de la distribution cationique dans "$LiNiO_2$", dans le cas de la structure idéale (a) et réelle (b).

Cependant, de nombreux travaux antérieurs ont montré la difficulté de synthétiser $LiNiO_2$ stœchiométrique. Le rapport Li/Ni est en effet le plus souvent inférieur à 1 et la formule réelle du nickelate de lithium est $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ (x > 0) **[4, 5]**. La structure est donc de type α-$NaFeO_2$ non idéale, les sites 3b de l'espace interfeuillet étant conjointement occupés par les ions lithium et les ions nickel excédentaires (**Figure G.3b**). Ce déficit en lithium s'explique par une oxydation difficile de l'ion Ni^{2+} en ion Ni^{3+} - contrairement aux ions Co^{2+} **[6, 7, 8]** - et par l'instabilité thermique de $LiNiO_2$ ayant une température de décomposition correspondant à une perte de Li_2O, qui est proche de la température de synthèse. Une quantité 2x d'ions Ni^{3+} est alors réduite en une quantité 2x d'ions Ni^{2+}, qui conduit, pour la compensation des charges, à la distribution cationique réelle $[Li_{1-x}Ni^{2+}{}_{x}]_{3b}$ $[Ni^{3+}{}_{1-x}Ni^{2+}{}_{x}]_{3a}$ $[O_2]_{6c}$. Une quantité x d'ions Ni^{2+} se retrouve à la fois dans l'espace interfeuillet (site 3b du lithium) et dans le feuillet (site 3a du nickel). Un échange cationique entre les ions nickel du feuillet et les ions lithium de l'espace interfeuillet est même observé lorsque les écarts à la stœchiométrie sont importants (x > 0.30) **[9, 10, 11, 12].**

La présence de ces ions nickel en excès sur le site 3b est intrinsèquement défavorable à une bonne diffusion des ions lithium au sein de la structure d'autant plus que dès la 1ère charge, du fait de leur oxydation ($Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$), il y a une contraction locale de l'espace interfeuillet. La diffusion des ions lithium dans le matériau est d'autant plus difficile que

l'écart à la stœchiométrie est grand, entraînant ainsi une diminution des performances électrochimiques.

G.1.2. Les phases nickelates substituées : les phases $LiNi_{1-y}M_yO_2$ (M = Co, Al et/ou Mn)

La substitution partielle de divers cations au nickel dans $LiNiO_2$ a permis d'une part de contrôler la synthèse de l'oxyde quasi-lamellaire et de réduire ainsi la perte de capacité en cyclage et d'autre part d'améliorer significativement la stabilité thermique à l'état chargé.

La substitution partielle du cobalt au nickel s'accompagne d'une diminution du nombre d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet. La différence des rayons ioniques entre les ions Co^{3+} ($r_{Co^{3+}}$ = 0.545 Å) et Ni^{3+} ($r_{Ni^{3+}}$ = 0.56 Å) induit une diminution des distances métal-métal et métal-oxygène qui déstabilise la présence d'ions Ni^{2+} dans le feuillet et par conséquent dans l'espace interfeuillet. Les tests électrochimiques ont montré une légère amélioration des performances électrochimiques par rapport au matériau $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$, s'expliquant par une amélioration du caractère lamellaire du matériau **[8]**.

La caractérisation structurale des phases $LiNi_{1-y}Al_yO_2$ ($0.10 \leq y \leq 0.50$) a montré qu'une solution solide n'était obtenue que dans un domaine de composition limité ($y < 0.50$) **[13, 14, 15]**. Quel que soit le taux d'aluminium, un taux d'ions nickel de l'ordre de 5 % est observé dans l'espace interfeuillet. De plus, une tendance à la ségrégation des ions Al^{3+} au sein de la structure a été également mise en évidence. Les tests électrochimiques ont montré une diminution des performances électrochimiques par rapport au matériau "$LiNiO_2$" quasi-lamellaire, s'expliquant par le caractère électro-inactif de l'aluminium qui limite la capacité réversible **[13, 16]** mais améliore la cyclabilité du matériau utilisé en tant qu'électrode positive dans les batteries au lithium, ainsi que sa stabilité thermique à l'état chargé **[13, 17, 18, 19]**.

Dans le cas de la substitution partielle du manganèse au nickel (y = 0.10), il a déjà été montré que pour des faibles taux de substitution, il est difficile de synthétiser des matériaux lamellaires, les ions manganèse (à l'état tétravalent Mn^{4+}) stabilisant la présence d'ions Ni^{2+} et favorisant ainsi une augmentation du caractère tridimensionnel de la structure **[20, 21]**. Les tests électrochimiques ont montré une diminution des performances électrochimiques par rapport au matériau "$LiNiO_2$" quasi-lamellaire, s'expliquant par un désordre cationique plus important au sein du feuillet.

La stabilité thermique à l'état chargé (ou désintercalé) de ces différents matériaux partiellement substitués au nickel est améliorée, par rapport à celle de "$LiNiO_2$" quasi-lamellaire :

Dans le cas du cobalt, ce seraient les propriétés redox des ions Co^{3+}, plus stables vis-à-vis de la réduction que les ions Ni^{4+} et Ni^{3+} et ainsi plus stables thermiquement que les ions Ni^{4+}, qui pourraient être à l'origine de l'amélioration de la stabilité thermique.

Dans le cas du matériau substitué à l'aluminium, les ions aluminium, étant intrinsèquement stables et de petite taille ($r_{Al^{3+}}$ = 0.53 Å **[1]**), ils stabilisent les ions Ni^{4+} dans la structure hôte et retardent la transition structurale de la phase lamellaire en une phase spinelle au cours d'un accroissement de la température. Lorsque cette transition structurale a lieu, les ions aluminium migrent préférentiellement vers les sites tétraédriques de la structure spinelle en la stabilisant et en gênant ainsi les migrations cationiques nécessaires à la transition structurale de la phase de type spinelle en une phase de type NaCl (NiO).

Enfin, la présence d'ions Mn^{4+} au sein de la structure est associée à la réduction partielle du degré d'oxydation moyen des ions nickel (présence de Ni^{3+} et de Ni^{2+}) et à une diminution du caractère bidimensionnelle de la structure, ces deux paramètres favorisant la stabilisation du matériau en température **[22]**.

G.1.3. Les phases $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})_{1-x}O_2$

La phase $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})_{1-x}O_2$ cristallise dans le système rhomboédrique et possède une structure de type α -$NaFeO_2$ (groupe d'espace R-3m). Dans ce manuscrit, nous avons étudié des phases appartenant à ce système, telles que y = 0.075, cette phase ayant été largement étudiée dans le cadre de la thèse de N. Tran **[23]**, et y = 0.10.

Pour x = 0, les ions nickel sont exclusivement à l'état divalent, les ions manganèse à l'état tétravalent et les ions cobalt à l'état trivalent ; du fait de rayons ioniques similaires pour les ions Ni^{2+} et Li^{+}, un échange entre ces ions du feuillet et de l'espace interfeuillet respectivement a été mis en évidence en combinant, entre autres, l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons **[23, 24]**, des mesures magnétiques **[25]** et des mesures par spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES) **[26]**.

Quelle que soit la méthode de synthèse employée, l'échange entre les ions lithium du site 3b et les ions nickel du site 3a a lieu ; il est de l'ordre de 8 à 10 % pour le système $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ (x = 0 et y = 0) **[27, 28]** ; de 7 % pour le système $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ (x = 0, y = 0.075) **[25]** et de 2-3 % pour le système $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (x = 0, y = 0.165) **[24, 29, 30]**. Les ions Mn^{4+} sont électrochimiquement inactifs, par conséquent ils assurent la stabilité de la structure au cours du cyclage (pas de migration cationique ou de dissolution associée à la présence de l'ion Jahn-Teller Mn^{3+}), alors que les ions Ni^{2+} et Co^{3+} sont électroactifs via les couples redox $Ni^{2+/3+/4+}$ et $Co^{3+/4+}$ respectivement **[26, 30]**. La stabilité thermique de ces matériaux à l'état chargé est bien meilleure que celle de $LiNiO_2$, mais également de $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ (NCA), avec une augmentation de 100 à 150°C de la température d'emballement thermique.

En ce qui concernent les matériaux surlithiés $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})_{1-x}O_2$, il a été démontré que la surlithiation (Li / M > 1) induit une augmentation du degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition afin de compenser les charges (formation d'ions nickel trivalents au dépend des ions nickel divalents) : les ions lithium de surlithiation occupent des sites octaédriques du feuillet (site 3a) et le taux (y_{Ni}) d'ions nickel divalents dans l'espace interfeuillet (site 3b) diminue. La distribution cationique est la suivante **[31]**: $[Li^+_{1-y_{Ni}}Ni^{2+}_{y_{Ni}}]_{3b}\,[Li^+_{x}{}^{surlithiation}Li^+_{y_{Ni}}Ni^{3+}_{2x}Ni^{2+}_{(1/2-y)*(1-x)-2x-y_{Ni}}Mn^{4+}_{(1/2-y)(1-x)}Co^{3+}_{2y(1-x)}]_{3a}\,[O_2]_{6c}$.

Une étude approfondie par diffraction des électrons a mis en évidence l'existence d'un ordre cationique entre les différents cations présents au sein du feuillet (**Figure G.4**), en bon accord avec une surstructure de type $\sqrt{3}a_{hex.} \times \sqrt{3}a_{hex.}$ **[32, 33, 34, 35, 36]**.

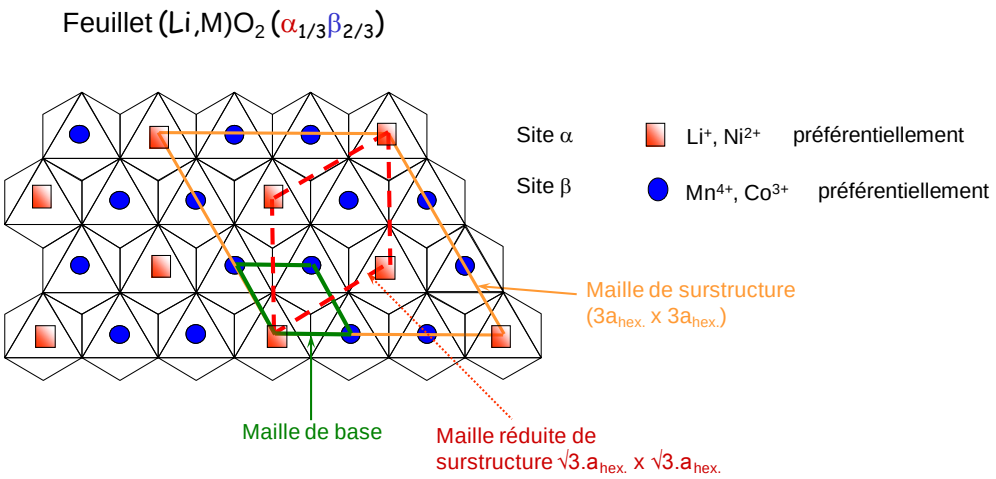


Figure G.4 : Représentation schématique de la répartition cationique au niveau du feuillet pour les matériaux $Li_{1+x}(Ni_{1/2-z}Mn_{1/2-z}Co_{2z})_{1-x}O_2$. Les sites α et β correspondent aux deux sites cationiques du feuillet (Li,M)O_2, α étant préférentiellement occupé par les cations les plus gros, β par les cations les plus petits.

Une diminution des performances électrochimiques a été observée avec un taux de surlithiation croissant. En effet, l'augmentation du taux de surlithiation induit une augmentation du degré d'oxydation moyen des métaux de transition, une diminution du nombre d'électrons échangeables et par conséquent une augmentation du caractère bidimensionnelle de la structure et une diminution de la capacité réversible dans une fenêtre donnée de potentiels.

L'étude thermique des matériaux surlithiés à l'état désintercalé (batterie chargée) a montré que la stabilité thermique se dégrade avec un taux de surlithiation croissant, ceci peut être corrélé à l'augmentation du taux de cations à un degré d'oxydation instables pour un état de charge donné (le degré d'oxydation des métaux de transition initial augmente) et à la diminution du taux d'ions nickel (piliers structuraux) présents dans l'espace interfeuillet, augmentant ainsi le caractère bidimensionnel de la structure.

G.2. Les batteries lithium-ion

Les batteries sont constituées d'une chaîne électrochimique composée de deux couples oxydo-réducteurs de potentiels thermodynamiques différents, séparés par un électrolyte (liquide dans notre cas). Le fonctionnement d'une batterie lithium-ion est illustré par la **Figure G.5**.

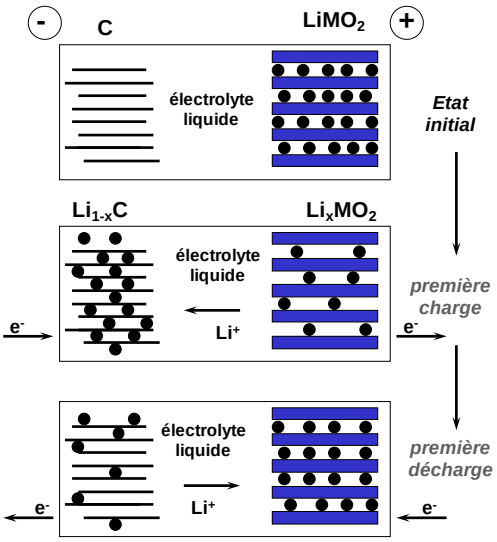


Figure G.5 : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion.

Au cours de la charge, le circuit extérieur impose le transfert d'un certain nombre d'électrons. A l'électrode positive, il y a donc oxydation des cations de transition présents dans le matériau d'électrode et désintercalation des ions lithium de la structure hôte. Les ions lithium migrent alors via l'électrolyte, qui doit présenter de bonnes propriétés de conduction ionique mais être aussi un isolant électronique. A l'électrode négative, il y a intercalation des ions lithium dans la structure hôte du composé carboné qui se réduit. Au cours de la décharge, le processus inverse se produit. L'énergie électrique emmagasinée sous forme chimique lors de la charge est alors restituée sous forme électrique.

Dans le cas des cellules utilisées au sein du laboratoire, l'électrode négative est constituée de lithium métallique ; même si la réversibilité du couple Li^+/Li est médiocre en termes de cyclage de longue durée, la valeur fixe du potentiel du couple Li^+/Li au cours du cyclage (électrode de 1ère espèce ou encore appelée lithium primaire) permet d'observer directement la variation du potentiel liée au matériau d'électrode positive étudié.

Les performances d'un accumulateur sont quantifiées par plusieurs grandeurs, telles que :

- la capacité Q(Ah) donnée par la formule : $Q = It = F*\Delta y*m / (3600*M)$

  I (A) : courant traversant le générateur,
  t (h) : durée de passage du courant,
  m (g) : masse du matériau électrochimiquement actif,
  M (g/mol) : masse molaire du matériau actif,
  F (C) : nombre de Faraday (96500 C)
  Δy : nombre de moles maximum d'ions lithium intercalés dans le matériau hôte.

- le régime de cyclage (C/n) : la capacité théorique Q_{max} sera obtenue lors de la charge en n heures.

Il est important de bien définir Q_{max} si l'on désire comparer les résultats obtenus pour différents matériaux ou par divers laboratoires car le régime de cyclage influe fortement sur les performances. Il faut également noter que pour les batteries commerciales Q_{max} n'est pas la capacité théorique maximale, mais la capacité nominale définie par le fabricant d'accumulateurs pour l'application choisie.

Dans le cas d'un matériau d'électrode positive de formule $LiMO_2$, le nombre d'électrons échangeables maximal est égal à $\Delta y_{max} = 1$, et la capacité est définie ici comme étant $Q_{max} = F*m / (3600*M)$.

Dans le cas d'un matériau surlithié d'électrode positive de formule $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$, le nombre d'électrons échangeables maximal est égal à $\Delta y_{max} = 1-3x$ avec x le taux de surlithiation du matériau, et donc $Q_{max} = F*m*(1-3x) / (3600*M)$.

Dans notre cas, un cyclage à un régime C/20 signifie donc que 20 h sont théoriquement nécessaires pour échanger (1-3x) ions lithium par formule.

Bibliographie

[1] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, n° 5, pp. 751–767, 1976.

[2] A. Rougier, *Relation entre la structure et le comportement électrochimique des phases $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$ (M = Al, Fe, Co) : Matériaux d'électrodes positives pour batteries au lithium*, PhD thesis, Université de Bordeaux, 1995.

[3] C. Delmas, C. Fouassier, and P. Hagenmuller, “Structural classification and properties of the layered oxides”, *Physica B+C*, vol. 99, n° 1-4, pp. 81–85, 1980.

[4] J. B. Goodenough, D. G. Wickham, and W. J. Croft, “Some ferrimagnetic properties of the system $Li_xNi_{1-x}O$”, *Journal of Applied Physics*, vol. 29, n° 3, pp. 382–383, 1958.

[5] A. Rougier, P. Gravereau, and C. Delmas, “Optimization of the composition of the $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$ electrode materials: Structural, magnetic, and electrochemical studies”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, n° 4, pp. 1168–1175, 1996.

[6] E Zhecheva and R. Stoyanova, “Stabilization of the layered crystal structure of $LiNiO_2$ by Co-substitution”, *Solid State Ionics*, vol. 66, n° 1-2, pp. 143–149, 1993.

[7] D. Caurant, N. Baffier, B. Garcia, and J. P. Pereira-Ramos, “Synthesis by a soft chemistry route and characterization of $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) cathode materials”, *Solid State Ionics*, vol. 91, n° 1-2, pp. 45–54, 1996.

[8] C. Delmas, I. Saadoune, and A. Rougier, “The cycling properties of the $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$ electrode”, *Journal of Power Sources*, vol. 44, n° 1-3, pp. 595–602, 1993.

[9] R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda, and M. Takano, “Phase relationship and lithium deintercalation in lithium nickel oxides”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 110, n° 2, pp. 216–225, 1994.

[10] H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura, and J. Yamaki, “Characterization and cathode performance of $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ prepared with the excess lithium method”, *Solid State Ionics*, vol. 80, n° 3-4, pp. 261–269, 1995.

[11] C. Pouillerie, E. Suard, and C. Delmas, “Structural characterization of $Li_{1-x}Ni_{1\ x}O_2$ by neutron diffraction”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 158, n° 2, pp. 187–197, 2001.

[12] J. P. Peres, F. Weill, and C. Delmas, “Lithium/vacancy ordering in the monoclinic Li_xNiO_2 (0.50<=x<=0.75) solid solution”, *Solid State Ionics*, vol. 116, n° 1-2, pp. 19–27, 1999.

[13] M. Guilmard, A. Rougier, M. Grüne, L. Croguennec, and C. Delmas, “Effects of aluminum on the structural and electrochemical properties of $LiNiO_2$”, *Journal of Power Sources*, vol. 115, n° 2, pp. 305–314, 2003.

[14] E. Shinova, E. Zhecheva, and R. Stoyanova, “Formation of $LiAl_yNi_{1-y}O_2$ solid solutions under high and atmospheric pressure”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, n° 10, pp. 3151–3158, 2006.

[15] J. Kim, B.H. Kim, Y.H. Baik, P.K. Chang, H.S. Park, and K. Amine, “Effect of (Al, Mg) substitution in $LiNiO_2$ electrode for lithium batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 158, n° 1, pp. 641–645, 2006.

[16] T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Kouguchi, “Synthesis and characterization of $LiAl_{1/4}Ni_{3/4}O_2$ (R-3m) for lithium-ion (shuttlecock) batteries”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 142, n° 12, pp. 4033–4039, 1995.

[17] G. X. Wang, S. Zhong, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, and H. K. Liu, “$LiAl_\delta Ni_{1-\delta}O_2$ solid solutions as cathodic materials for rechargeable lithium batteries”, *Solid State Ionics*, vol. 116, n° 3-4, pp. 271–277, 1999.

[18] S.-I. Pyun, “Lithium intercalation into and deintercalation from $Li_{1-\delta}Al_{1/4}Ni_{3/4}O_2$ electrode: current transient analysis”, *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, pp. 442–447, 1999.

[19] T. Amriou, A. Sayede, B. Khelifa, C. Mathieu, and H. Aourag, “Effect of Al-doping on lithium nickel oxides”, *Journal of Power Sources*, vol. 130, n° 1-2, pp. 213–220, 2004.

[20] M. Guilmard, L. Croguennec, and C. Delmas, “Effects of manganese substitution for nickel on the structural and electrochemical properties of $LiNiO_2$”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, n° 10, pp. A1287–A1293, 2003.

[21] E. Rossen, C. D. W. Jones, and J. R. Dahn, “Structure and electrochemistry of $Li_xMn_yNi_{1-y}O_2$”, *Solid State Ionics*, vol. 57, n° 3-4, pp. 311–318, 1992.

[22] M. Guilmard, L. Croguennec, and C. Delmas, “Thermal stability of lithium nickel oxide derivatives. part 2: $Li_xNi_{0.70}Co_{0.15}Al_{0.15}O_2$ and $Li_xNi_{0.90}Mn_{0.10}O_2$ (x = 0.50 and 0.30). comparison with $Li_xNi_{1.02}O_2$ and $Li_xNi_{0.89}Al_{0.16}O_2$”, *Chemistry of Materials*, vol. 15, n° 23, pp. 4484–4493, 2003.

[23] N. Tran, *Etude des phases $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ en tant que matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion. Effets de la surlithiation sur les propriétés structurales et électrochimiques*, PhD thesis, Université de Bordeaux, 2003.

[24] D. D. MacNeil, Z. Lu, and J. R. Dahn, “Structure and electrochemistry of $LiNi_xCo_{1-2x}Mn_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$)”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, n° 10, pp. A1332–A1336, 2002.

[25] N. Tran, L. Croguennec, C. Jordy, Ph. Biensan, and C. Delmas, “Influence of the synthesis route on the electrochemical properties of $LiNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$”, *Solid State Ionics*, vol. 176, n° 17-18, pp. 1539–1547, 2005.

[26] B.J. Hwang, Y.W. Tsai, D. Carlier, and G. Ceder, “A combined computational / experimental study on $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$”, *Chemistry of Materials*, vol. 15, n° 19, pp. 3676–3682, 2003.

[27] K. Ariyoshi, T. Ichikawa, and T. Ohzuku, “Structural change of $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ during charge and discharge in nonaqueous lithium cells”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, n° 5-6, pp. 1238–1241, 2008.

[28] Y. Makimura and T. Ohzuku, “Lithium insertion material of $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ for advanced lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 156–160, 2003.

[29] N. Yabuuchi and T. Ohzuku, “Novel lithium insertion material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for advanced lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 171–174, 2003.

[30] K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari, “Performance of layered $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ as cathode for li-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, vol. 48, n° 2, pp. 145–151, 2002.

[31] N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugere, C. Jordy, Ph. Biensan, and C. Delmas, “Layered $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ positive electrode materials for lithium-ion batteries”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n° 2, pp. A261–A269, 2006.

[32] Y. Koyama, Y.Makimura, I. Tanaka, H. Adachi, and T.Ohzuku, “Systematic research on insertion materials based on superlattice models in a phase triangle of $LiCoO_2$- $LiNiO_2$- $LiMnO_2$”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, n° 9, pp. A1499–A1506, 2004.

[33] F. Weill, N. Tran, L. Croguennec, and C. Delmas, “Cation ordering in the layered $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ materials (x = 0 and 0.12)”, *Journal of Power Sources*, vol. 172, n° 2, pp. 893–900, 2007

[34] P.S. Whitfield, I.J. Davidson, L.M.D. Cranswick, I.P. Swainson, and P.W. Stephens, “Investigation of possible superstructure and cation disorder in the lithium battery cathode material $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ using neutron and anomalous dispersion powder diffraction”, *Solid State Ionics*, vol. 176, n° 5-6, pp. 463–471, 2005.

[35] Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi, and T. Ohzuku, “Solid-state chemistry and electrochemistry of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for advanced lithium-ion batteries”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, n° 10, pp. A1545–A1551, 2004.

[36] Y. S. Meng, G. Ceder, C. P. Grey, W.-S. Yoon, and Y. Shao-Horn, “Understanding the crystal structure of layered $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ by electron diffraction and powder diffraction simulation”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, n° 6, pp. A155–A158, 2004.

Méthodes et techniques expérimentales

Méthodes et techniques expérimentales

Table des matières

M.1. Dosages chimiques et rédox 47
M.2. Caractérisation structurales 49
M.3. Caractérisations physico-chimiques et texturales 51
M.4. Caractérisations électrochimiques 54
M.5. Analyses thermiques 56

M.1. Dosages chimiques et rédox

M.1.1. Dosages chimiques par ICP-OES

Le couplage torche à plasma – émission optique (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) est une technique permettant de doser en quelques minutes un grand nombre d'éléments, comme nous le montre la **Figure M-1**, en solution dans une gamme allant de 1 ppm à quelques pourcents.

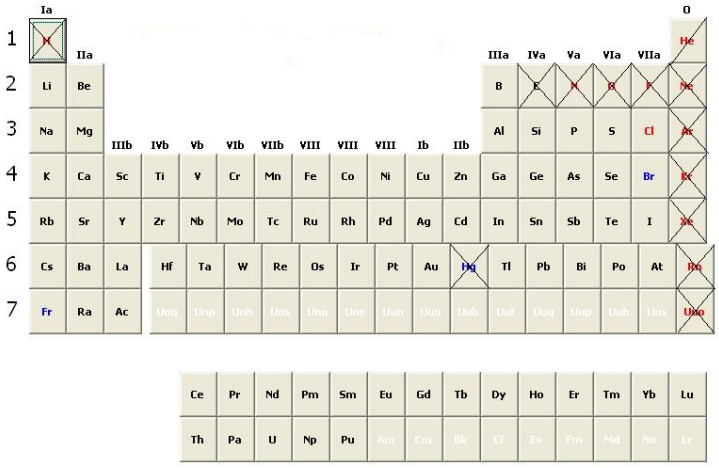


Figure M-1 : Tableau périodique des éléments que l'on peut analyser par ICP-OES.

La méthode consiste ensuite à ioniser un échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, à une température entre 6 000°C et 10 000°C. L'échantillon est amené jusqu'à la torche à plasma par une pompe péristaltique. Au contact avec l'argon, l'échantillon est alors nébulisé, puis transporté jusqu'au centre du plasma. Il subit différentes étapes de décomposition, d'atomisation et d'ionisation conduisant à une excitation des atomes et des ions. Le couplage torche à plasma – émission optique utilise le fait que la température très élevée dissocie tout d'abord la matière en atomes et en ions libres et excite ensuite ces derniers. Leur retour à un état stable s'accompagne d'une émission de photons dans l'ultraviolet et le visible dont l'énergie (donc la longueur d'onde) est caractéristique de l'élément analysé.

Les teneurs en ions Li, Ni, Mn, Co et Al dans les matériaux étudiés ont été mesurées expérimentalement par spectrométrie ICP-OES en utilisant l'appareil **Thermo Iris Intrepid II XP spectrometer** (Saft) pour les matériaux fluorés et l'appareil **Varian 720-ES** (ICMCB) pour les autres matériaux. Les matériaux ont été dissous à chaud dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée (35 %). Des solutions diluées ont ensuite été préparées de façon à obtenir des concentrations appartenant aux domaines de linéarité préconisés pour chaque élément. L'incertitude moyenne de mesure pour un élément X est inférieure à 3 %.

M.1.2. Dosages redox par titration iodométrique

Le pourcentage massique de métaux de transition présents dans l'échantillon intervenant lors du calcul de la valence a été déterminé expérimentalement par dosage complexométrique avec l'EDTA : l'échantillon est dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré (35 %) ; après refroidissement et dilution, une prise d'essai de 10 mL de solution diluée est dosée par l'EDTA (0.1 M) en présence d'un tampon ammoniacal et de quelques grains de Murexide (indicateur coloré – virage de l'orange au violet foncé).

La titration iodométrique consiste à dissoudre dans un premier temps l'échantillon (environ 20 mg) dans de l'acide chlorhydrique concentré (35 %) en présence d'un excès de KI (10 %). Le mélange est mis dans une bombe en Téflon de 25 mL fermée hermétiquement et placée à l'étuve à 60°C pendant une nuit.

La réaction entre les métaux de transition $M^{(2+p)+}$ et la solution de KI est la suivante :

$$M^{(2+p)+} + p\ I^- \rightarrow M^{2+} + \frac{p}{2} I_2$$

L'iode I_2 formé est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ (0.1 M), selon l'équation : I_2 (aq) + 2 $S_2O_3^{2-}$ (aq) → 2 I^- (aq) + $S_4O_6^{2-}$ (aq). Il s'agit donc d'un dosage indirect des métaux de transition de l'échantillon. Les titrations sont reproduites plusieurs fois ; l'incertitude sur les valeurs de degré d'oxydation est de l'ordre de 0.03.

$$n_{I_2} = \frac{p}{2} n_M = [Na_2S_2O_3] \times \frac{V_{eq}}{2} \qquad \text{avec } n_{I_2} = n_{Na_2S_2O_3} / 2$$

$$\boxed{p = \frac{[Na_2S_2O_3] \times V_{éq}}{n_M} = \frac{[Na_2S_2O_3] \times V_{éq} \times M_M}{m_M}}$$

M_M = Masse molaire des métaux de transition

m_M = masse de produit ($m_{échantillon}$) x % de métaux de transition ($\%_M$)

Sachant que le volume d'air, présent au-dessus de la solution, oxyde une partie des ions iodures, un blanc est systématiquement effectué dans les mêmes conditions. Même si le volume d'air semble faible (quelques mL), la correction reste en effet non négligeable.

Afin de déterminer le degré d'oxydation moyen des métaux de transition présents dans l'échantillon, nous avons pris en compte l'équation suivante :

$$D_0 = 2 + p$$

$$\boxed{D_0 = 2 + \frac{[Na_2S_2O_3] \times (V_{éq} - V_0)}{\%_M \times m_{échantillon} / M_M}}$$

M.2. Caractérisation structurales

M.2.1. Caractérisations par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X de routine ont été enregistrés sur un diffractomètre **SIEMENS D5000** (radiation Kα (Kα1 et Kα2) du cuivre), entre 10° et 80° (2θ), par pas de 0.02° avec un temps de comptage de 2s par pas. Pour caractériser précisément la structure des matériaux il est nécessaire de réaliser un affinement des données de diffraction par la méthode de Rietveld, les diffractogrammes expérimentaux doivent alors être de bonne qualité. La préparation de l'échantillon est un facteur important, l'orientation préférentielle des cristallites devant être minimisée. Tous les matériaux sont tamisés à 40 µm, placés sur le porte échantillon puis "arasés" à l'aide d'une lame de rasoir. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre **SIEMENS D5000** entre 5° et 120° (2θ), par pas de 0.02°, avec un temps de comptage de 8 s par pas.

M.2.2. Affinement structural par la méthode de Rietveld

La structure des matériaux étudiés dans ce rapport a été déterminée par l'affinement de leur diagramme de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld à l'aide du programme Fullprof. Cette méthode consiste à ajuster un profil calculé à celui observé expérimentalement, à partir d'une hypothèse structurale correcte, en tenant compte des paramètres suivants : position, intensité et profil de raies. Cette méthode repose sur une minimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les intensités observées et calculées, affectées de leur poids statistique. L'affinement est conduit en deux étapes : a) Full Pattern Matching et b) Rietveld.

a. Full Pattern Maching (ou méthode de Le Bail)

Divers types de paramètres sont affinés :

- les paramètres de maille,
- les paramètres de la fonction de profil de raies de type pseudo-Voigt : η_0, X, U, V et W.

Le profil de raies est décrit par une fonction de type pseudo-Voigt qui peut s'écrire comme une combinaison linéaire d'une fonction Lorentzienne et d'une fonction Gaussienne : $\mathbf{PV = \eta L + (1-\eta)G}$ où L et G représentent les composantes lorentzienne et gaussienne, η étant le paramètre de mélange qui définit la forme des raies entre les limites gaussienne ($\eta = 0$) et lorentzienne ($\eta = 1$). η peut varier avec l'angle de diffraction 2θ selon l'équation : $\boldsymbol{\eta = \eta_0 + X(2\theta)}$. La dépendance angulaire de la largeur des raies est habituellement décrite par la relation de Caglioti : $\mathbf{H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W}$ où U, V et W sont les coefficients de Caglioti.

- le fond continu, estimé par une interpolation linéaire entre les points pour lesquels aucune contribution de pic n'existe.

A ce stade, il existe un facteur d'échelle pour chaque raie de diffraction.

b. Rietveld

Pour poursuivre l'affinement, les paramètres de maille et de profil sont fixés dans un premier temps aux valeurs déterminées en Full Pattern Matching. Le modèle structural considéré pour décrire toutes les phases reportées dans ce rapport est isotype à celui de α-$NaFeO_2$ et décrit dans le groupe d'espace R-3m. Les ions lithium occupent principalement le site 3b (0, 0, ½), les ions des métaux de transition M^{n+} principalement le site 3a (0, 0, 0) et les ions oxygène (et fluor) le site 6c (0, 0, z ~ 0.25). Les paramètres affinés sont successivement le facteur d'échelle (un seul pour tout le diagramme si présence d'une seule phase), la côte de l'oxygène (et du fluor), les taux d'occupation des ions dans les différents sites et les facteurs de déplacement atomique isotrope (identiques pour les ions occupant un même site). Finalement, les paramètres de maille et de profil sont à nouveau affinés.

Afin de quantifier l'accord entre les diffractogrammes expérimental et calculé, pour une hypothèse structurale donnée, nous utilisons les facteurs de reliabilité suivants :

- le facteur R de profil pondéré : $R_{wp} = \sqrt{\dfrac{\sum_i w_i[y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum_i w_i y_i^{\,2}(obs)}}$

où y_i (obs) est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$,
y_i (calc) est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$,
w_i est le poids statistique de chaque intensité.

- le facteur de Bragg basé sur les intensités intégrées : $R_{Bragg} = \frac{\sum_i \left| I_i(obs) - I_i(calc) \right|}{\sum_i I_i(obs)}$

où I_i est l'intensité intégrée de la réflexion i.

La valeur de R_{wp} tend à être dominée par la précision de la fonction de profil et est beaucoup moins sensible aux paramètres structuraux. R_{Bragg} est très sensible aux variations d'intensité des raies et donc aux variations des paramètres structuraux. L'observation directe de la courbe différence entre profils expérimental et calculé constitue aussi un moyen efficace et rapide pour juger de la qualité de l'affinement.

Il convient de noter que les écart-types, donnés dans le fichier résultat de l'affinement, sont calculés en considérant que la statistique de comptage est la seule source d'erreur. Les erreurs systématiques induites par un bruit de fond, une forme de raie et un modèle inadapté ne peuvent pas être estimées. Plusieurs méthodes existent pour corriger les écart-types en tenant compte de ces erreurs systématiques, dont celle qui consiste à les multiplier par le facteur Scor (si celui-ci est supérieur à 3) donné dans le fichier résultat de l'affinement. Les écart-types donnés dans ce rapport tiennent compte du facteur Scor.

M.3. Caractérisations physico-chimiques et texturales

M.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de microscopie électronique à balayage consiste à projeter un faisceau d'électrons sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend de la topologie de l'échantillon au point considéré. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas seulement de la nature chimique de l'échantillon mais aussi de l'angle d'incidence du faisceau sur la surface : plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand et plus la production d'électrons est importante.

Les échantillons analysés en microscopie électronique à balayage ont été métallisés, avec un plasma palladium, sous vide primaire pendant deux minutes. Ils ont ensuite été observés avec un microscope **Hitachi S-4500** sous une tension d'accélération de 4 kV avec des grossissements de 100 000, 50 000, 25 000, 10 000, 5 000, 2 000, 1 000 et 500. Les photographies sont prises sur plusieurs emplacements de la poudre, avec les mêmes grossissements, afin d'améliorer la statistique.

M.3.2. Microsonde électronique

La microsonde électronique couplée EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) est une méthode de mesure non destructive dont le principe est la mesure du rayonnement X induit par bombardement électronique. En mesurant l'intensité des raies caractéristiques, nous pouvons quantifier les éléments présents dans l'échantillon. Elle permet l'analyse de tous les éléments de nombre atomique supérieur à 3. Ainsi, nous avons pu avoir une estimation de la teneur en fluor, nickel, manganèse et cobalt dans nos matériaux.

Les analyses sont effectuées sur des pastilles non frittées (13 mm de diamètre, à 5 tons). Les pastilles (ou une partie) sont collées sur un plot métallique (spécifique à l'appareil **CAMECA SX 100**) puis métallisées par un plasma or-palladium. Ces analyses ont été effectuées en collaboration avec Lydia Raison (ICMCB-CNRS). L'incertitude sur les pourcentages atomiques est de l'ordre de 1-2 % du fait que les surfaces analysées ne sont pas strictement planes (présence de joints de grains malgré la compaction).

M.3.3. Spectrométrie d'électrons Auger

La spectrométrie d'électrons Auger (AES) est une technique analytique utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'un échantillon et dans de nombreux cas, la nature chimique des atomes présents à la surface d'un échantillon solide (de 1 à 10 couches atomiques). Tous les éléments, excepté l'hydrogène et l'hélium, émettent des électrons Auger et peuvent donc être distingués par un spectre d'électron Auger. Les éléments sont identifiés selon les positions énergétiques des pics Auger, tandis que la concentration de ces éléments est reliée à l'intensité des pics. La composition élémentaire en profondeur peut être obtenue en combinant la spectrométrie électronique Auger et un décapage ionique.

Le principe de l'émission Auger est représenté à la **Figure M-2**. Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis.

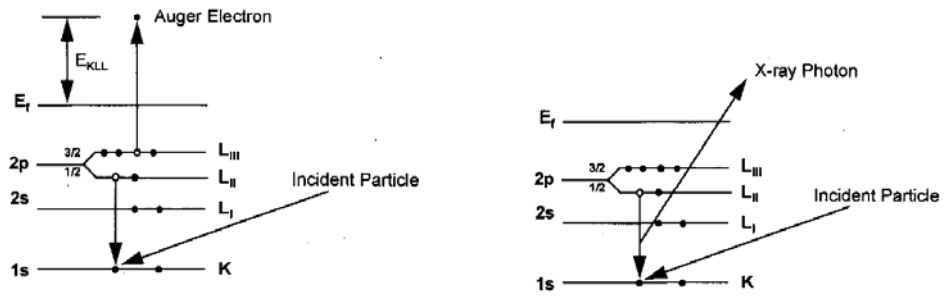


Figure M-2 : Diagramme représentant l'émission d'un électron Auger et la fluorescence X. La particule incidente cause l'éjection d'un électron de la couche de cœur K.

Les poudres analysées en spectrométrie d'électrons Auger ont été déposées sur un scotch conducteur à base de carbone. Elles ont ensuite été observées, en collaboration avec Michel Lahaye (ICMCB-CNRS), au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCAMA) avec un spectromètre **VG Micrilab 310F** sous vide très poussé. La tension d'accélération est de l'ordre de 10 kV. Les analyses ont été réalisées dans un premier temps sur des agglomérats (~ 1 μm^2 de surface d'analyse), puis sur des grains isolés (quelques nm^2 de surface d'analyse). L'incertitude sur les pourcentages atomiques est de l'ordre de 1-2 % pour les analyses larges (agglomérats) et de l'ordre de 20 % pour les analyses précises (grains), du fait que pour ces dernières le décapage ionique s'effectue sur une surface plus large (de l'ordre du µm) que celle analysée et peut donc induire une redéposition des éléments analysés.

M.3.4. Résonance magnétique nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire du solide est une technique récente capable de fournir des informations à l'ordre local, à la fois sur l'environnement électronique et sur l'aspect structural et dynamique (mobilité) des matériaux. En effet, contrairement aux autres méthodes spectroscopiques (autres que la spectroscopie Mössbauer), la Résonance Magnétique Nucléaire est basée sur l'étude individuelle de chaque noyau.

Les matériaux ont été caractérisés par la RMN du ^{7}Li et du ^{19}F à 116.6 et 282.4 MHz respectivement, par Michel Ménétrier (ICMCB-CNRS). L'acquisition des spectres est réalisée sur un spectromètre **Bruker 300 MHz**, utilisant une séquence de pulse (90 – τ – 180) en Echo MAS (vitesse de rotation : 30 kHz). Les déplacements chimiques du ^{7}Li et du ^{19}F sont référencés par rapport à ceux de LiCl (1M) et de $CFCl_3$ considérés à 0.0 ppm.

M.3.5. Mesures magnétiques

A l'état libre, un atome est magnétique s'il est porteur d'un moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Tout matériau est formé d'un ensemble d'atomes non magnétiques ou magnétiques ; dans ce dernier cas, la direction du moment magnétique peut dépendre de l'environnement particulier de chaque atome (nature et position des atomes voisins, température, champs magnétiques appliqués). Il existe différents types de magnétisme : diamagnétisme, paramagnétisme, antiferromagnétisme, ferromagnétisme et ferrimagnétisme, dont les principales caractéristiques sont répertoriées à la **Figure M-3**.

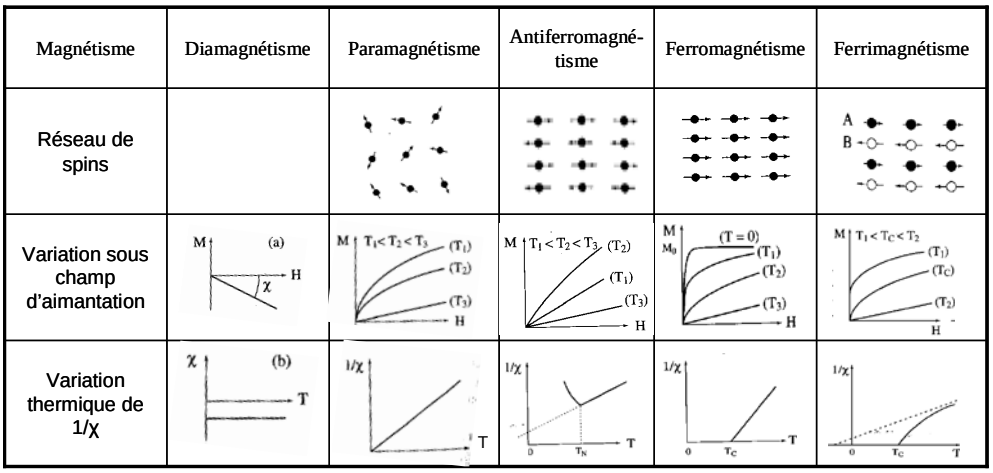


Figure M-3 : Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques magnétiques.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées sur un magnétomètre à SQUID (superconducting Quantum Interference Device) **MPMS-5S** entre 5 et 300 K (zero-field cooled susceptibility) avec un champ magnétique de 1 T (= 10 000 Oe). Les mesures d'aimantation ont été étudiées à 5K en fonction du champ magnétique appliqué entre – 50 000 Oe et + 50 000 Oe. Cet appareil consiste en un anneau supraconducteur avec deux zones isolantes de faible épaisseur. Le principe de fonctionnement est basé sur l'effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (l'effet Josephson) soumis à un champ magnétique à travers ces zones isolantes (dites jonctions normales ou liaisons faibles). Cet anneau est très sensible pour la détection de très faibles variations spatiales du flux magnétique. Lorsqu'on introduit un échantillon, le champ magnétique est perturbé et produit une variation du flux magnétique, qui induit un courant entre les bobines du gradientmètre. En déplaçant l'échantillon d'un bout à l'autre du gradientmètre, une intégration du flux est ainsi réalisée. L'amplitude du signal mesuré est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon.

M.4. Caractérisations électrochimiques

M.4.1. Cyclage galvanostatique classique

Les batteries au lithium de laboratoire sont constituées par la chaîne électrochimique suivante : lithium métal / électrolyte liquide ($LiPF_6$ (1M) dans un mélange de (propylène carbonate (PC) : éthylène carbonate (EC) : diméthyle carbonate (DMC) (1 : 1 : 3)) / électrode positive. Cette dernière est composée du matériau actif (88 % en masse), d'un mélange de suie et de graphite (1 : 1) (10 % en masse) pour améliorer respectivement la porosité et la conductivité électronique de l'électrode, et de polytétrafluoroéthylène solide (PTFE) (2 % en masse) pour assurer la tenue mécanique de l'électrode. Le lithium métal (dont le potentiel reste fixe pendant le cyclage) est utilisé comme électrode négative et sert également d'électrode de référence.

La courbe de cyclage de la batterie correspond à l'évolution du potentiel de l'électrode positive (V = f(x) avec x la teneur en lithium ou V = f(t) avec t le temps) et est donc très sensible à toutes modifications structurales et électroniques subies par le matériau d'électrode positive.

Les électrodes positive et négative sont séparées par des feutres de polypropylène (Viledon) utilisés comme réservoirs pour l'électrolyte et de Celgard qui permet d'éviter la croissance de dendrites de lithium entre la positive et la négative et donc des courts-circuits. La cellule électrochimique est constituée d'un tube de Téflon fileté pour recevoir deux collecteurs de courant en acier inoxydable (de type swagelock) (**Figure M-4**). La préparation des batteries se fait en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

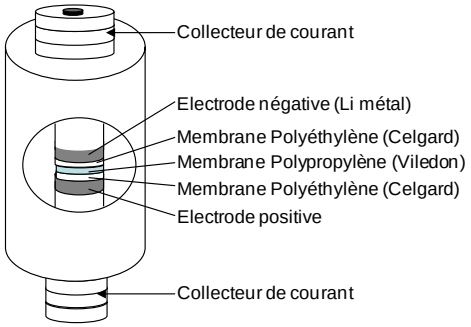


Figure M-4 : Schéma d'une batterie Li-ion de type swagelock.

Les tests électrochimiques sont réalisés en mode galvanostatique (intensité de courant imposée à la batterie). Les régimes utilisés, notés C/x, correspondent dans nos conventions à une charge ou à une décharge électrochimique réalisée en x heures avec l'échange réversible d'une mole d'électrons. Les tests de cyclage ont été réalisés principalement à un régime constant de C/20.

M.4.2. Cyclage galvanostatique dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique (en mode Open Circuit Voltage (OCV))

La désintercalation électrochimique a été réalisée dans des batteries de laboratoire caractérisées par la chaîne électrochimique : Li / électrolyte liquide / électrode positive. Les électrodes positives sont composées de 90 % de matière active mélangée à 10 % de suie / graphite (1 : 1). Aucun liant n'a été ajouté, le mélange a été tassé à la surface du collecteur côté positive afin d'assurer un bon contact électronique entre les grains et de limiter ainsi la polarisation. Les électrodes positive et négative sont séparées par des feutres de polypropylène (Viledon) et de Celgard. L'électrolyte utilisé est composé de $LiPF_6$ (1M) dans un mélange de (propylène carbonate (PC) : éthylène carbonate (EC) : diméthyle carbonate

(DMC) (1 : 1 : 3)). Les cellules électrochimiques ont été montées dans des batteries de type Swagelock en boîte à gants sous argon.

La charge est réalisée en mode galvanostatique, à faible régime (C/100) en alternant les périodes de charges avec des périodes de relaxation (jusqu'à une évolution du potentiel inférieure à 1 mV) afin d'être le plus proche possible des conditions d'équilibre thermodynamique. Une fois chargée jusqu'à la composition souhaitée en lithium ou jusqu'à avoir atteint le seuil de potentiel limite (4.7 V), les électrodes positives ont été récupérées puis lavées avec du DMC afin d'éliminer l'électrolyte, avant d'être séchées sous vide.

M.5. Analyses thermiques

M.5.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Des batteries sont montées et chargées à 4.5 V, après un cycle de formation à régime C/20 dans la gamme de potentiel 2.0– 4.5 V. Un fragment d'électrode non lavée (m = 2 à 3 mg) provenant de chaque batterie a été scellé, en boîte à gants, dans un creuset DSC de type haute pression et étanche. Ce dernier subit un traitement thermique jusqu'à 450°C (montée en température de 10°C/min). L'enthalpie de réaction est mesurée par le calorimètre par compensation de puissance de chauffe entre le four contenant l'échantillon et un four contenant un creuset de référence. Les mesures ont été réalisées avec l'appareil **Perkin Elmer Pyris Diamond DSC**.

Il est important de noter que les matériaux désintercalés étaient toujours imbibés de l'électrolyte ternaire ($LiPF_6$ (1M) dans un mélange de (PC : EC : DMC) (1 : 1 : 3)) durant les analyses thermiques. Les profils de DSC sont ainsi une observation indirecte de la stabilité thermique des matériaux désintercalés : en effet, ils montrent des pics exothermiques associés à la réaction de l'oxygène avec les composants de l'électrolyte, cet oxygène étant perdu par le matériau durant sa dégradation thermique. La réaction associée à l'électrolyte est plus fortement exothermique que celle associée au matériau lui-même. Les profils de DSC indiquent, d'une part, la température jusqu'à laquelle un matériau est stable et d'autre part, l'énergie produite par la réaction entre l'oxygène libéré par la dégradation du matériau et l'électrolyte.

Quand la réaction de dégradation du matériau est fortement exothermique, les réactions de l'oxygène avec les différents composants de l'électrolyte peuvent être initiées simultanément : un seul pic large est ainsi observé en DSC. Si la réaction impliquant le

matériau est moins exothermique, alors les réactions avec les composants de l'électrolyte peuvent être séparées et plusieurs pics sont observés en DSC.

M.5.2. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-SM)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Une telle analyse suppose une bonne précision sur trois paramètres : masse, température et variation de température.

L'analyse par spectrométrie de masse est quant à elle une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules par mesure de leur masse mono-isotopique. De plus, cette technique permet de caractériser la structure chimique des molécules en les ionisant et séparant selon leur rapport masse/charge (*m/z*).

Les mesures d'ATG-SM ont été réalisées sous flux d'argon, de l'ambiante à 800°C, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, en collaboration avec Dominique Denux (ICMCB-CNRS), en utilisant l'appareil **Setaram: Symmetrical Thermal Analyzer TAG 2400 / Balzer Prisma Thermostar**. La masse des échantillons est de l'ordre de 30 mg. Les produits récupérés en fin d'expérience ont ensuite été analysés par diffraction des rayons X.

M.5.3. Diffraction des rayons X in situ en température

Des diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés in situ sur des électrodes positives, obtenues par cyclage OCV, au cours de l'augmentation de la température de l'ambiante jusqu'à 650°C (rampe en température : 5°C/min) à l'aide d'une chambre en température **Anton Paar HTK1200** et d'un support en alumine sur un diffractomètre PANalytical (**X'Pert Pro**, radiation Co Kα1 / Kα2) sous hélium. Tous les 50°C, une acquisition d'une heure est effectuée, après 10 minutes de stabilisation à la température d'analyse permettant une homogénéisation de la température des matériaux.

Partie A

Effet d'une modification de surface sur les performances électrochimiques et la stabilité thermique des matériaux $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$

Introduction

Récemment, les systèmes $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})_{1-x}O_2$ ont été proposés comme alternative à $LiCoO_2$ **[1, 2, 3, 4, 5]**. Les performances électrochimiques de ces systèmes sont très dépendantes de la densité de courant et de la tension de coupure utilisées, avec une perte rapide de la capacité réversible lors de cyclages réalisés à haut potentiel (4.3 V).

L'addition d'un précurseur de fluor (LiF **[6, 7]**, NH_4F **[8, 9]**, NiF_2 **[10]** ou encore NaF **[11]**) aux matériaux lamellaires ($LiNiO_2$, $LiCoO_2$, etc.) **[10, 12, 13, 14, 15]** comme aux matériaux de type spinelle tels $LiMn_2O_4$ **[2, 9, 16, 17]** améliorerait la stabilité des performances au cours du cyclage **[18, 19]** et la stabilité thermique des matériaux à l'état chargé de la batterie.

De nombreuses méthodes de synthèse sont reportées dans la littérature comme permettant la formation de matériaux lamellaires oxyfluorés ; telles que la combinaison de la coprécipitation et de réactions solide-solide **[8, 20, 21, 22, 23]**, une réaction solide-solide seule **[6, 24, 25]**, la voie sol-gel **[26, 27]** ou encore un procédé spray drying **[28]**.

Cependant, des explications contradictoires sont proposées : jusqu'à récemment, tous les auteurs considéraient que la substitution du fluor à l'oxygène était effective, jugeant que les changements des paramètres de maille observés par diffraction des rayons X étaient la preuve de la formation de l'oxyfluorure **[8, 18, 23, 26]** ; plus récemment, d'autres auteurs ont montré notamment par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) que le fluor existait en fait en surface sous la forme d'une couche de LiF **[7, 28, 29]**.

Au cours de cette étude, nous avons utilisé différentes voies de synthèse annoncées dans la littérature comme permettant de synthétiser des oxyfluorures (coprécipitation, voie solide) et différents précurseurs de fluor (LiF, NiF_2), pour tenter d'une part de comprendre les résultats contradictoires reportés dans la littérature, notamment en terme de structures, et d'autre part de déterminer l'effet bénéfique ou non de la substitution du fluor à l'oxygène sur les propriétés électrochimiques et thermiques.

Bibliographie

[1] T. Ohzuku and Y. Makimura, "Layered lithium insertion material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for lithium-ion batteries", *Chemistry Letters*, vol. 30, n° 7, pp. 642–643, 2001.

[2] B.J. Hwang, Y.W. Tsai, D. Carlier, and G. Ceder, "A combined computational / experimental study on $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$", *Chemistry of Materials*, vol. 15, n° 19, pp. 3676–3682, 2003.

[3] D.-C. Li, T. Muta, L.-Q. Zhang, M. Yoshio, and H. Noguchi, "Effect of synthesis method on the electrochemical performance of $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$", *Journal of Power Sources*, vol. 132, n° 1-2, pp. 150–155, 2004.

[4] N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugere, C. Jordy, Ph. Biensan, and C. Delmas, "Layered $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ positive electrode materials for lithium-ion batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n° 2, pp. A261–A269, 2006.

[5] N. Tran, L. Croguennec, C. Jordy, Ph. Biensan, and C. Delmas, "Influence of the synthesis route on the electrochemical properties of $LiNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$", *Solid State Ionics*, vol. 176, n° 17-18, pp. 1539 – 1547, 2005.

[6] Y.-S. He, L. Pei, X.-Z. Liao, and Z.-F. Ma, "Synthesis of $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_{2-z}F_z$ cathode material from oxalate precursors for lithium ion battery", *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 128, n° 2, pp. 139 – 143, 2007.

[7] S. Jouanneau and J. R. Dahn, "Influence of LiF additions on $Li[Ni_xCo_{1-2x}Mn_x]O_2$ materials", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, n° 10, pp. A1749–A1754, 2004.

[8] S.-U. Woo, B.-C. Park, C. S. Yoon, S.-T. Myung, Jai Prakash, and Y.-K. Sun, "Improvement of electrochemical performances of $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ cathode materials by fluorine substitution", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, n° 7, pp. A649–A655, 2007.

[9] X. He, J. Li, Y. Cai, Y. Wang, J. Ying, C. Jiang, and C. Wan, "Fluorine doping of spherical spinel $LiMn_2O_4$", *Solid State Ionics*, vol. 176, n° 35-36, pp. 2571–2576, 2005.

[10] A. R. Naghash and Jim Y. Lee, "Lithium nickel oxyfluoride ($Li_{1-z}Ni_{1+z}F_yO_{2-y}$) and lithium magnesium nickel oxide ($Li_{1-z}(Mg_xNi_{1-x})_{1+z}O_2$) cathodes for lithium rechargeable batteries: Part I: Synthesis and characterization of bulk phases", *Electrochimica Acta*, vol. 46, n° 7, pp. 941–951, 2001.

[11] K.-H. Dai, Y.T. Xie, Y.-J. Wang, Z.-S. Song, and Qilu, "Effect of fluorine in the preparation of $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ via hydroxide co-precipitation", *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 8, pp. 3257–3261, 2008.

[12] S.-J. Bao, Y.-Y. Liang, W.-J. Zhou, B.-L. He, and H.-L. Li, "Enhancement of the electrochemical properties of $LiMn_2O_4$ through Al^{3+} and F^- co-substitution", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 291, n° 2, pp. 433–437, 2005.

[13] K. Kubo, M. Fujiwara, S. Yamada, S. Arai, and M. Kanda, "Synthesis and electrochemical properties for $LiNiO_2$ substituted by other elements", *Journal of Power Sources*, vol. 68, n° 2, pp. 553–557, 1997.

[14] K. Kubo, S. Arai, S. Yamada, and M. Kanda, "Synthesis and charge-discharge properties of $Li_{1+x}Ni_{-x-y}Co_yO_{2-z}F_z$", *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, pp. 599–603, 1999.

[15] S. Yonezawa, T. Okayama, H. Tsuda, and M.Takashima, "Effect of LiF addition at preparation of $LiCoO_2$ on its properties as an active material of lithium secondary battery", *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 87, n° 2, pp. 141–143, 1998.

[16] X.X. Xu, J. Yang, Y.Q. Wang, Y.N. NuLi, and J.L. Wang, "$LiNi_{0.5}Mn_{1.5O3.975}F_{0.05}$ as novel 5 V cathode material", *Journal of Power Sources*, vol. 174, n° 2, pp. 1113–1116, 2007.

[17] P. Strobel, M. Anne, Y. Chabre, M. R. Palacín, L. Seguin, G. Vaughan, G. Amatucci, and J. M. Tarascon, "Characteristics of the 4 V plateau in $LiMn_2(O_{4-x}F_x)$ studied by in situ synchrotron X-ray diffraction", *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, pp. 458–462, 1999.

[18] G.-H. Kim, M.-H. Kim, S.-T. Myung, and Y.K. Sun, "Effect of fluorine on $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_{2-z}F_z$ as lithium intercalation material", *Journal of Power Sources*, vol. 146, n° 1-2, pp. 602–605, 2005.

[19] G.-H. Kim, J.-H. Kim, S.-T. Myung, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun, "Improvement of high-voltage cycling behavior of surface-modified $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ cathodes by fluorine substitution for Li-ion batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, n° 9, pp. A1707–A1713, 2005.

[20] S.-T. Myung, G.-H. Kim, and Y.-K. Sun, "Synthesis of $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_{2-z}F_z$ via coprecipitation", *Chemistry letters*, vol. 33, n°10, pp. 1388–1389, 2004.

[21] Y. Kim, J. Eom, M.G. Kim, Y.-K. Sun, C. S. Yoon, and J. Cho, "Comparison of structural changes in fully delithiated $Li_x[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ and $Li_x[Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.30}Mg_{0.04}]O_{1.96}F_{0.04}$ cathodes (x = 0) upon thermal annealing", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, n° 6, pp. A561–A565, 2007.

[22] H.-S. Shin, S.-H. Park, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun, "Effect of fluorine on the electrochemical properties of layered $Li[Ni_{0.43}Co_{0.22}Mn_{0.35}]O_2$ cathode materials via a carbonate process", *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, n° 11, pp. A559–A563, 2005.

[23] G.-H. Kim, S.-T. Myung, H. J. Bang, Jai Prakash, and Y.-K. Sun, "Synthesis and electrochemical properties of $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{(1/3-x)}Mg_x]O_{2-y}F_y$ via coprecipitation", *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, n° 12, pp. A477–A480, 2004.

[24] M. Kageyama, D. Li, K. Kobayakawa, Y. Sato, and Y.-S. Lee, "Structural and electrochemical properties of $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_{2-x}F_x$ prepared by solid state reaction", *Journal of Power Sources*, vol. 157, n° 1, pp. 494–500, 2006.

[25] S.-H. Kang, I. Belharouak, Y.-K. Sun, and K. Amine, "Effect of fluorine on the electrochemical properties of layered $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.5})O_2$ cathode materials", *Journal of Power Sources*, vol. 146, n° 1-2, pp. 650–653, 2005.

[26] S.-H. Kang and K. Amine, "Layered $Li(Li_{0.2}Ni_{0.15+0.5z}Co_{0.10}Mn_{0.55-0.5z})O_{-z}F_z$ cathode materials for Li-ion secondary batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 146, n° 1-2, pp. 654–657, 2005.

[27] L. Liao, X. Wang, X. Luo, X. Wang, S. Gamboa, and P.J. Sebastian, "Synthesis and electrochemical properties of layered $Li[Ni_{0.333}Co_{0.333}Mn_{0.293}Al_{0.04}]O_{2-z}F_z$ cathode materials prepared by the sol-gel method", *Journal of Power Sources*, vol. 160, n° 1, pp. 657–661, 2006.

[28] D. Li, Y. Sasaki, K.Kobayakawa, H. Noguchi, and Y. Sato, "Preparation, morphology and electrochemical characteristics of $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ with LiF addition", *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 2, pp. 643–648, 2006.

[29] M. Ménétrier, J. Bains, L. Croguennec, A. Flambard, E. Bekaert, C. Jordy, Ph. Biensan, and C. Delmas, "NMR evidence of LiF coating rather than fluorine substitution in $LiNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, n° 12, pp. 3303–3307, 2008.

Chapitre 1

Mise en évidence du coating de LiF sur les phases $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$

Chapitre 1

Mise en évidence du coating de LiF sur les phases $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$

Table des matières

Introduction 67
1. Synthèse 68
2. Caractérisation structurale 69
3. Caractérisation physico-chimique par spectroscopie RMN 76
4. Caractérisation de la morphologie par microscopie électronique à balayage 83
5. Profil de composition réalisé par spectrométrie d'électrons Auger 85
Conclusion 87
Bibliographie 88

Introduction

Dans cette première partie, nous avons tenté de substituer du fluor à l'oxygène dans le matériau $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$.

Dans un premier temps, nous décrirons les résultats obtenus pour les matériaux synthétisés via la coprécipitation d'un oxyde lamellaire suivie d'une réaction solide-solide avec le précurseur de fluor. Ils ont été caractérisés notamment par diffraction des rayons X et par spectroscopie RMN du ^{7}Li et du ^{19}F afin de déterminer si la substitution du fluor à l'oxygène était effective ou non. Des analyses complémentaires (spectrométrie d'électrons Auger, microsonde électronique, microscopie électronique à balayage) ont également été menées de façon à conforter les résultats obtenus par RMN du ^{7}Li et du ^{19}F.

1. Synthèse

Une série de matériaux de compositions nominales "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) a été synthétisée en deux étapes. La première consiste en la synthèse de l'oxyde lamellaire $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ par coprécipitation, et la seconde en l'addition du précurseur fluoré LiF afin d'obtenir les composés de stœchiométrie "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20).

1.1. Synthèse de l'oxyde $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$

La coprécipitation de la phase $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ consiste tout d'abord à préparer une solution molaire aqueuse de $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (98 % Prolabo), $Mn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (98 % Prolabo) et $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (98 % Fluka) selon les rapports molaires respectifs 42.5 : 42.5 : 15. Cette solution est ensuite ajoutée à une solution ammoniacale d'hydroxyde de lithium (LiOH 1M (98 % Alfa Aesar) / NH_4OH 3M (28 % Prolabo)), sous agitation magnétique, selon le rapport molaire Li / M (M : métal de transition) égal à 1.02. Un précipité vert se forme immédiatement avec un surnageant bleu, qui correspond à la présence d'ions nickel complexés à l'ammoniaque. Au fur et à mesure, le précipité vert devient marron, ce qui confirme l'oxydation à l'air des ions Mn^{2+} en Mn^{4+}. Les solvants (eau, ammoniaque) sont évaporés sous vide primaire, à 80°C, pendant 3 h au Rotavapor (80 tr/min). Le précipité est ensuite séché à l'étuve à 105°C pendant une nuit. Il est broyé avant d'être précalciné sous air à 500°C pendant 5h (vitesses de montée et de descente en température : 2°C/min) afin d'éliminer les nitrates. Le résidu précalciné est broyé au mortier en agate, puis calciné à 900°C pendant 12 h sous air (vitesses de montée et de descente en température : 2°C/min). Le matériau ainsi obtenu est broyé au mortier en agate.

1.2. Addition du précurseur LiF

Le précurseur LiF est insoluble dans l'eau (mais soluble dans l'acide), il est donc ajouté à l'oxyde lamellaire synthétisé préalablement, selon la réaction par voie solide suivante :

$$1\text{-}z/2\ Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2 + z\ LiF \rightarrow Li_{[1+z/2]}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{[1-z/2]}O_{2-z}F_z$$

Les deux poudres sont mélangées au mortier en agate. Nous avons choisi de réaliser le traitement thermique à une température légèrement supérieure à la température de fusion de LiF (848°C), soit à 875°C pendant 5 h sous air (vitesses de montée et de descente en température : 2°C/min). Le matériau est ensuite broyé au mortier en agate.

2. Caractérisation structurale

2.1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" synthétisés à partir de l'oxyde lamellaire obtenu par coprécipitation à 900°C sont comparés à la **Figure AI-1**. Quel que soit le taux de fluor (z = 0 ; 0.10 et 0.20), les trois diagrammes sont similaires. Tous les pics de diffraction ont pu être indexés dans le groupe d'espace R-3m ; aucun pic supplémentaire correspondant à ceux de LiF n'a été observé. La phase de type α-$NaFeO_2$ est donc obtenue pure selon la diffraction des rayons X. Les largeurs des raies sont très similaires pour les trois matériaux. Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics d'indexation (003) et (104) sont respectivement égales à environ 0.10° et 0.16°, pour les trois matériaux, avec un rapport d'intensité $I_{(003)}/I_{(104)}$ proche de 1.06. Le doublet (018)/(110) est bien séparé, de façon identique pour les matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20). Cette absence d'évolution dans le rapport d'intensité $I_{(003)}/I_{(104)}$ et dans la séparation du doublet (018)/(110) suggère qu'il n'y a pas d'évolution significative dans le caractère bidimensionnel du matériau avec l'augmentation du taux de fluor.

2.2. Dosages chimiques et redox

Selon les formules chimiques visées pour les matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$", quel que soit le taux z de fluor, le degré d'oxydation moyen des métaux de transition ne devrait pas varier et rester égal à 3. En effet, la substitution du fluor à l'oxygène seule devrait théoriquement entraîner la réduction des métaux de transition selon l'équivalence : $1O^{2-} + 1M^{3+} \equiv 1F^- + 1M^{2+}$. Cependant, la présence d'ion lithium supplémentaires (provenant du précurseur fluoré) devrait, quant à elle, conduire à l'oxydation des ions de métaux de transition selon l'équation suivante : $3M^{3+} \equiv 1Li^+ + 2M^{4+}$. Par conséquent, une compensation de charges entre ces deux phénomènes devraient a priori avoir lieu sans modification de l'état d'oxydation des ions de métaux de transition selon l'équation : $\frac{1}{2} M^{3+} + 1O^{2-} \equiv \frac{1}{2} Li^+ + 1F^-$.

Les dosages redox ont permis de déterminer le degré d'oxydation moyen des métaux de transition (**Tableau AI-1**), qui reste proche de 3 pour les trois matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$". Ces résultats corroborent donc bien l'hypothèse selon laquelle le degré d'oxydation moyen des métaux de transition ne varie pas avec le taux de fluor.

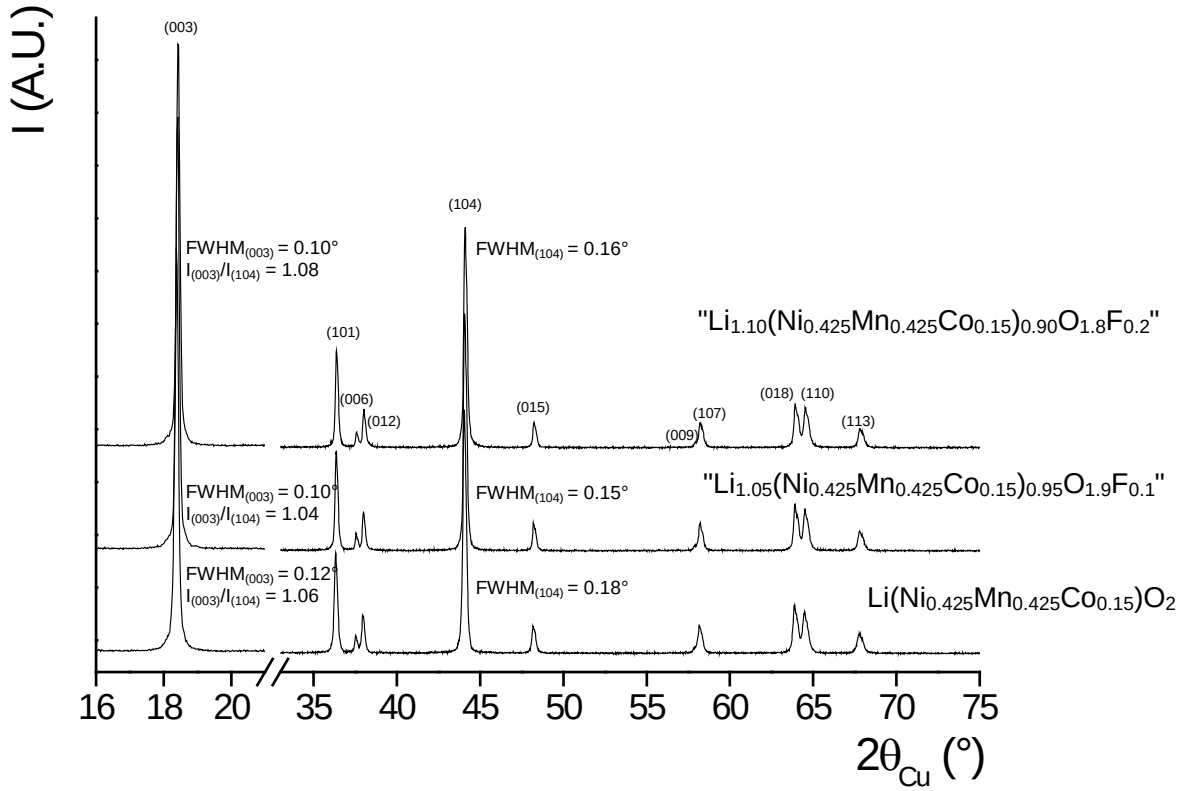


Figure AI-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20).

Les compositions chimiques des poudres synthétisées ont été déterminées par dosages ICP et par des analyses par microsonde électronique couplée EDX (Energy Dispersive X - ray spectrometry). Les résultats expérimentaux obtenus sont en très bon accord avec les compositions nominales, comme cela est montré dans le **Tableau AI-1**.

Matériau	Degré d'oxydation	Analyses ICP				Analyses microsonde	
		$(Li/M)_{th.}$	$(Li/M)_{exp.}$	$(Ni/Mn)_{exp.}$ [$(Ni/Mn)_{th}$ = 1]	$(Co/Mn)_{exp}$ [$(Co/Mn)_{th}$ = 0.35].	$(F/M)_{th.}$	$(F/M)_{exp.}$
$Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$	3.02	1.00	1.04	0.98	0.34	/	/
"$Li_{1.05}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.95}O_{1.9}F_{0.1}$"	3.03	1.11	1.15	1.01	0.35	0.11	0.09
"$Li_{1.10}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.90}O_{1.8}F_{0.2}$"	3.02	1.22	1.26	1.02	0.35	0.22	0.15

Tableau AI-1 : Résultats des analyses chimiques et redox pour les matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) obtenus par dosages iodométriques, ICP et par analyses par microsonde électronique.

Les analyses par ICP-OES montrent qu'il existe un bon accord entre les données expérimentales et théoriques pour les métaux de transition (Ni, Co et Mn). Par contre, le taux de fluor expérimental serait, selon les analyses par microsonde électronique, inférieur au taux théorique, notamment pour z = 0.20 pour lequel nous obtenons un taux de fluor égal à 0.15. Cet écart pourraient provenir d'un recouvrement, lors des analyses par spectrométrie EDX, entre les pics d'énergie caractéristiques du fluor, de l'or (provenant de la métallisation) et du cobalt, réduisant ainsi la précision sur la composition en fluor, et non pas seulement d'une perte réelle de fluor pendant le traitement thermique à haute température.

Comme cela est montré par les analyses par microsonde électronique à la **Figure AI-2**, les ions de métaux de transition (Ni / Mn / Co) sont distribués de façon homogène dans le matériau pour les trois matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20), tandis que le fluor semble avoir une répartition plus hétérogène.

Notons néanmoins que ces dosages ne permettent pas de déterminer si LiF a effectivement réagi pour former l'oxyfluorure surlithié ou si nous avons un mélange d'un oxyde lithié de métaux de transition et de LiF.

Dans la suite de l'étude, étant donné le bon accord entre composition nominale et expérimentale, nous considèrerons alors les compositions nominales, notamment pour l'affinement des diagrammes de diffraction de rayons X par la méthode de Rietveld.

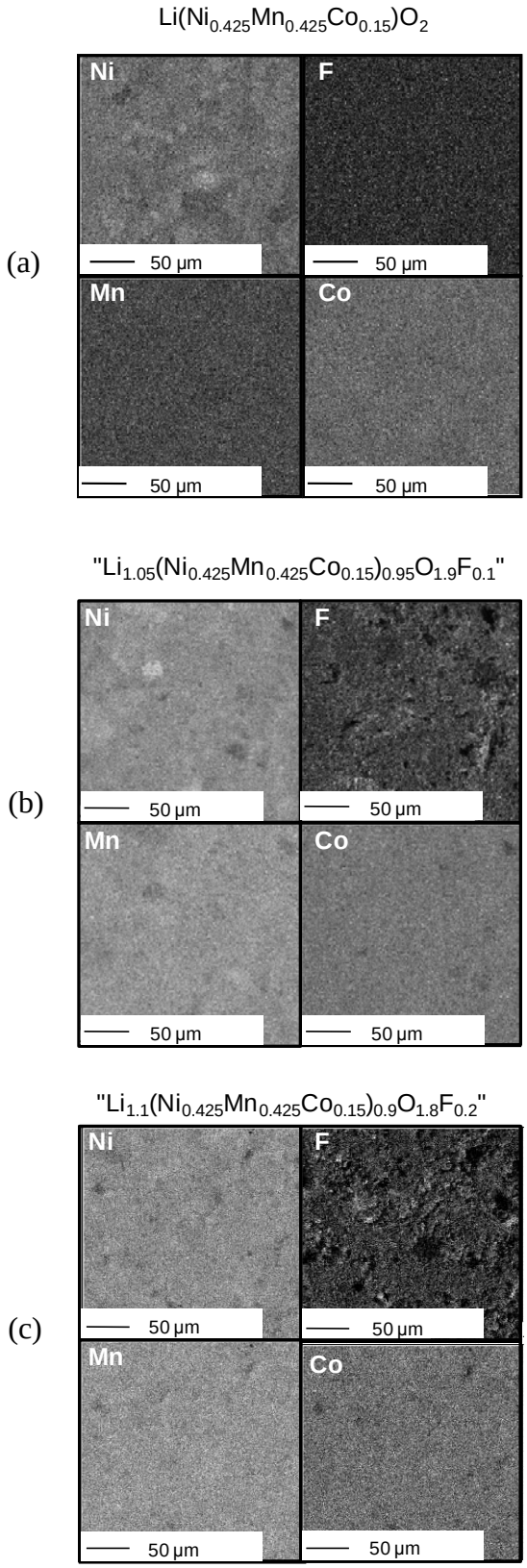


Figure AI-2 : Analyses par microsonde électronique des matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" : a) z = 0, b) z = 0.10 et c) z = 0.20.

Notons que pour une cartographie donnée, soit pour un élément donné, les zones claires sont celles qui sont les plus riches en l'élément analysé. Aucune comparaison quantitative ne peut être faite entre les différentes cartographies : chacune est en effet caractérisée par sa propre échelle de niveaux de gris (concentrations).

2.3. Détermination de la distribution cationique

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été analysés dans un premier temps par la méthode de "Full Pattern Matching" (encore appelée méthode de Le Bail) : seuls les paramètres de maille et les paramètres de la fonction de profil ont été affinés. La fonction de profil est décrite par une fonction pseudo-Voigt et les paramètres de profil restent quasi - constants à taux de LiF croissant (U ~ 0.11; V ~ 0.03 et W ~ 0.002).

Les résultats concernant les paramètres de mailles ($a_{hex.}$, $c_{hex.}$) et le volume V sont comparés dans le **Tableau AI-2**. Leurs variations en fonction du taux de fluor ne sont pas significatives, bien que le rayon ionique (respectivement 1.33 Å et 1.40 Å) et l'électronégativité (respectivement 4 et 3.5) du fluor et de l'oxygène sont significativement différents. Deux hypothèses peuvent alors être formulées : la première consiste à considérer que la substitution du fluor à l'oxygène est effective, la formule du matériau serait donc décrit par la distribution cationique suivante :

$$\mathbf{(Li_{1-y_{Ni}}Ni_{y_{Ni}})_{3b}(Li^{surlithiation}_{(z/2)}Li_{y_{Ni}}Ni_{0.425(1-z/2)-y_{Ni}}Mn_{0.425(1-z/2)}Co_{0.15(1-z/2)})_{3a}(O_{2-z}F_z)_{6c}}$$

La seconde fait l'hypothèse que la substitution du fluor à l'oxygène n'a pas eu lieu, le matériau serait donc en fait le mélange de deux phases $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ et LiF. L'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X a donc été réalisé en prenant en compte la distribution cationique suivante :

$$\mathbf{(Li_{1-y_{Ni}}Ni_{y_{Ni}})_{3b}(Li_yNi_{0.425-y_{Ni}}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{3a}(O_2)_{6c}}$$

Les affinements, considérant l'une ou l'autre de ces deux hypothèses, ont été effectués en tenant compte des contraintes suivantes :

- les taux globaux de nickel, de manganèse, de cobalt, de lithium, de fluor et d'oxygène présents dans le matériau sont fixés aux valeurs théoriques ; c'est-à-dire 0.425 (1-z/2) pour le nickel présent dans les sites 3a et 3b, 0.425 (1-z/2) pour le manganèse présent dans le site 3a, 0.15 (1-z/2) pour le cobalt présent dans le site 3a, (1+z/2) pour le lithium dont (z/2) sont dans le site 3a, enfin (2-z) et z pour l'oxygène et le fluor respectivement dans le site 6c ;
- les sites 3b, 3a et 6c sont contraints à être totalement occupés ;
- les facteurs de déplacement atomique sont contraints à être égaux pour tous les atomes présents sur un même site.

L'hypothèse d'un échange Li^+ / Ni^{2+} entre les sites 3a et 3b a été considérée, en accord avec les résultats obtenus précédemment, dans notre groupe dans le cadre de la thèse de N. Tran sur les matériaux $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ **[1]**. Les résultats obtenus pour ces différents affinements sont rassemblés dans le **Tableau AI-2**.

Matériau	Hyp.(*)	$a_{hex.}$ (Å)	$c_{hex.}$ (Å)	V (Å^3)	$z(O,F)_{6c}$	Occ(Ni_{3b}) (= y_{Ni})	R_{wp} (%)	R_{Bragg} (%)
$Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$	1=2	2.8793(3)	14.282(3)	102.54(3)	0.2573(8)	0.072(8)	15.1	4.80
"$Li_{1.05}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.95}O_{1.9}F_{0.1}$"	**1**	**2.8790(2)**	**14.282(2)**	**102.52(2)**	**0.2575(5)**	**0.063(6)**	**12.6**	**3.58**
	2	*2.8790(2)*	*14.282(1)*	*102.52(2)*	*0.2575(5)*	*0.073(6)*	*12.6*	*3.25*
"$Li_{1.10}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.90}O_{1.8}F_{0.2}$"	**1**	**2.8785(2)**	**14.281(2)**	**102.48(2)**	**0.2579(2)**	**0.051(3)**	**13.2**	**4.85**
	2	*2.8785(2)*	*14.281(2)*	*102.48(2)*	*0.2579(6)*	*0.070(6)*	*13.0*	*4.59*

(*) **Hypothèse 1** : la substitution du fluor à l'oxygène est effective, la composition chimique considérée pour l'oxyde lamellaire est $Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$.

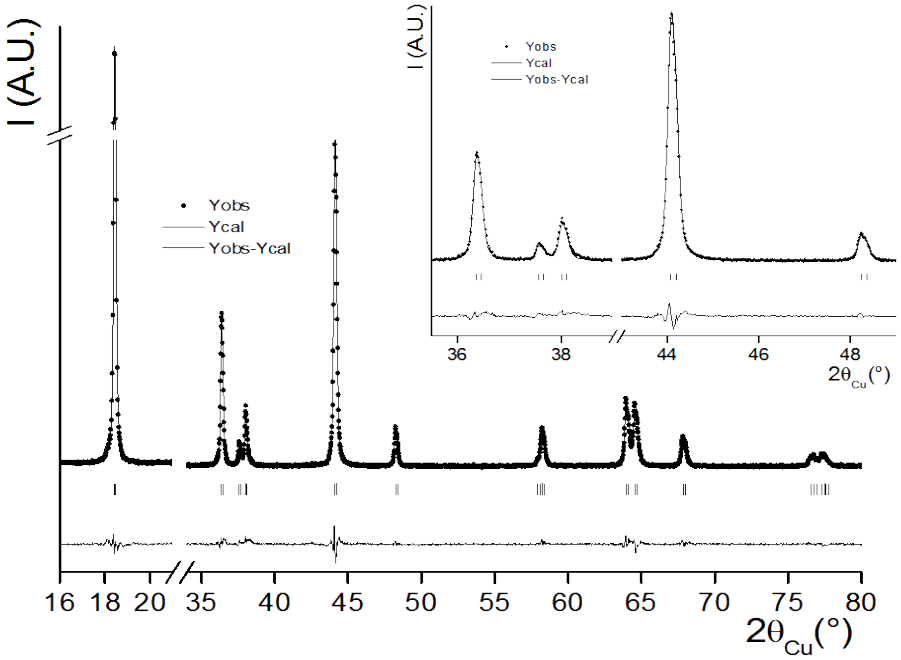
Hypothèse 2 : la substitution du fluor à l'oxygène n'est pas effective, le fluor est présent sous la forme de LiF, la formule chimique considérée pour l'oxyde lamellaire est donc $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$.

Tableau AI-2 : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X des matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20).

Les résultats obtenus en considérant la 1ère hypothèse (c'est-à-dire, substitution effective du fluor à l'oxygène) n'impliqueraient comme seule modification que le taux de nickel présent dans l'espace interfeuillet (c.à.d. résultant de l'échange Li^+ / Ni^{2+} entre les sites 3b et 3a). Ce dernier diminue légèrement lorsque le taux de fluor augmente, de 0.072(8) pour z = 0.0 à 0.051(3) pour z = 0.20. Dans le cas de la 2nde hypothèse, le taux d'échange Li^+ / Ni^{2+} entre les sites 3b et 3a ne varie pas quel que soit le taux de LiF ajouté et il reste égal à 7 % environ. Ceci indique que l'addition de LiF et particulièrement le recuit supplémentaire de 5 h à 875°C sous air n'ont pas d'effet sur la structure du matériau.

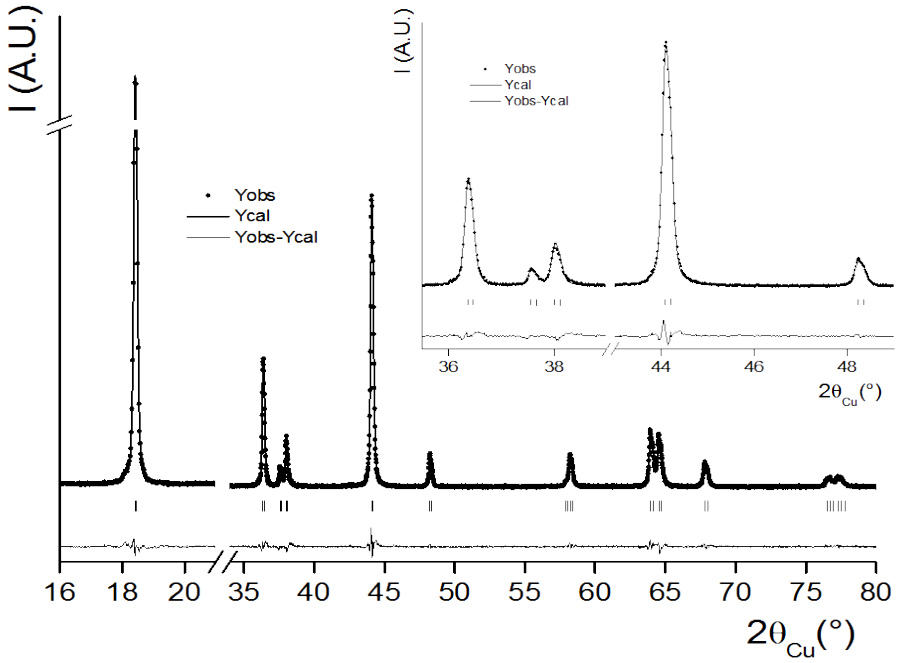
La **Figure AI-3** montre que, quelle que soit l'hypothèse considérée, la qualité de l'affinement est bonne. Les facteurs de reliabilité R_{Bragg} et R_{wp} sont de bonne qualité, avec une légère diminution de ces facteurs lorsque nous considérons la seconde hypothèse. La différence (I_{obs} - I_{calc}) est globalement bien minimisée dans les deux hypothèses. En utilisant la diffraction des rayons X seule, il n'est pas possible de discriminer entre l'une ou l'autre des deux hypothèses. En effet, la faible différence de densité électronique (et donc de pouvoir diffractant) entre le fluor et l'oxygène, ainsi que la surlithiation, sont compensées par de faibles différences dans la distribution cationique entre les sites 3a et 3b. Aucune différence suffisamment significative n'est observée concernant notamment la qualité des affinements et les paramètres structuraux, pour trancher entre ces deux hypothèses.

(a)



$(Li_{1-y}Ni^{II}_{y})_{3b}(Li_yLi_{0.10}Ni_{0.38-y}Mn_{0.38}Co_{0.14})_{3a}(O_{1.8}F_{0.2})_{6c}$

(b)



$(Li_{1-y}Ni^{II}_{y})_{3b}(Li_yNi_{0.425-y}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{3a}(O_2)_{6c}$

Figure AI-3 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimentaux (•) et calculés (-) en considérant (a) l'hypothèse 1 soit la formation du matériau $Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$ (z = 0.20) et (b) l'hypothèse 2 soit la formation du mélange "0.90 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + 0.20 LiF". La différence (I_{obs} - I_{calc}) est également donnée. Le domaine 80 - 120° (2θ) n'est pas donné afin d'agrandir la figure.

3. RMN

L'étude par spectroscopie RMN du ^{7}Li et du ^{19}F a été réalisée par Michel Ménétrier, afin de caractériser les matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20). En effet, cette technique d'analyse est très sensible aux environnements structuraux et électroniques des noyaux sondés. Des différences sont donc attendues pour les signaux associés aux éléments ^{7}Li et ^{19}F selon qu'ils seraient présents au sein du matériau "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" paramagnétique, caractérisé par des électrons célibataires pour les ions nickel et manganèse qui peuvent interagir avec le lithium et le fluor, ou qu'ils seraient présents au sein d'une seconde phase diamagnétique telle que LiF.

Les spectres RMN MAS du ^{7}Li obtenus pour les trois matériaux et enregistrés en rotation à l'angle magique θ_m (θ_m = 54.74°) sont donnés à la **Figure AI-4**. Le signal très large correspond au lithium présent dans l'oxyde lamellaire, sa largeur (~ 600 ppm) résulte de fortes interactions dipolaires[1] avec les spins électroniques du nickel et du manganèse. Ce signal est de plus déplacé de 250 ppm environ, à cause du transfert de densité de spin électronique, des métaux de transition au lithium (via des interactions de contact de Fermi[2]) **[2]**. Les distributions des métaux de transition autour du lithium mènent à une distribution des déplacements de contact de Fermi, qui contribue évidemment à la largeur résiduelle du signal, qui n'est par conséquent pas réduit en bandes de rotation. L'amplitude du déplacement dépend du transfert de densité de spin électronique vers le site du lithium sondé ; il dépend du recouvrement entre les orbitales 2s de l'ion alcalin et les orbitales t_{2g} et e_g^* des ions de métaux de transition paramagnétiques qui portent les spins électroniques. L'étude, par calculs, des mécanismes de transfert de la densité électronique sur le noyau du lithium, menée par D. Carlier dans le groupe pour différents oxydes **[3]**, a montré que ce recouvrement peut être direct ou indirect via les orbitales 2p des ions oxygènes, conduisant dans les deux cas au transfert d'une densité de spin électronique positive sur le noyau de lithium (mécanisme de délocalisation). En revanche, lorsqu'aucun recouvrement avec les orbitales des ions portant le spin électronique n'est possible, une densité de spin électronique peut aussi être transférée par délocalisation à partir d'une orbitale pleine du métal de transition si celle-ci se trouve polarisée par le spin électronique porté par une orbitale d'énergie supérieure (mécanisme de polarisation). Comme cela a été discuté au cours de la thèse de C. Chazel **[4]**, les mécanismes de transfert dépendent donc de la nature de l'orbitale portant le spin électronique selon la

[1] Cette interaction s'opère à travers l'espace et varie en $1/r^3$, son amplitude est donc dépendante de la proximité de l'électron célibataire avec le noyau sondé. Ainsi, plus les spins sont proches et plus le couplage dipolaire est fort.

[2] Cette interaction est due au transfert d'une certaine densité d'électrons célibataires sur le site du noyau sondé. Elle provoque en général, de grands déplacements des signaux de RMN. Elle est considérée comme additive, si bien que le déplacement dû à plusieurs ions paramagnétiques peut être considérée comme la somme des déplacements générés par chaque ion sur le noyau sondé.

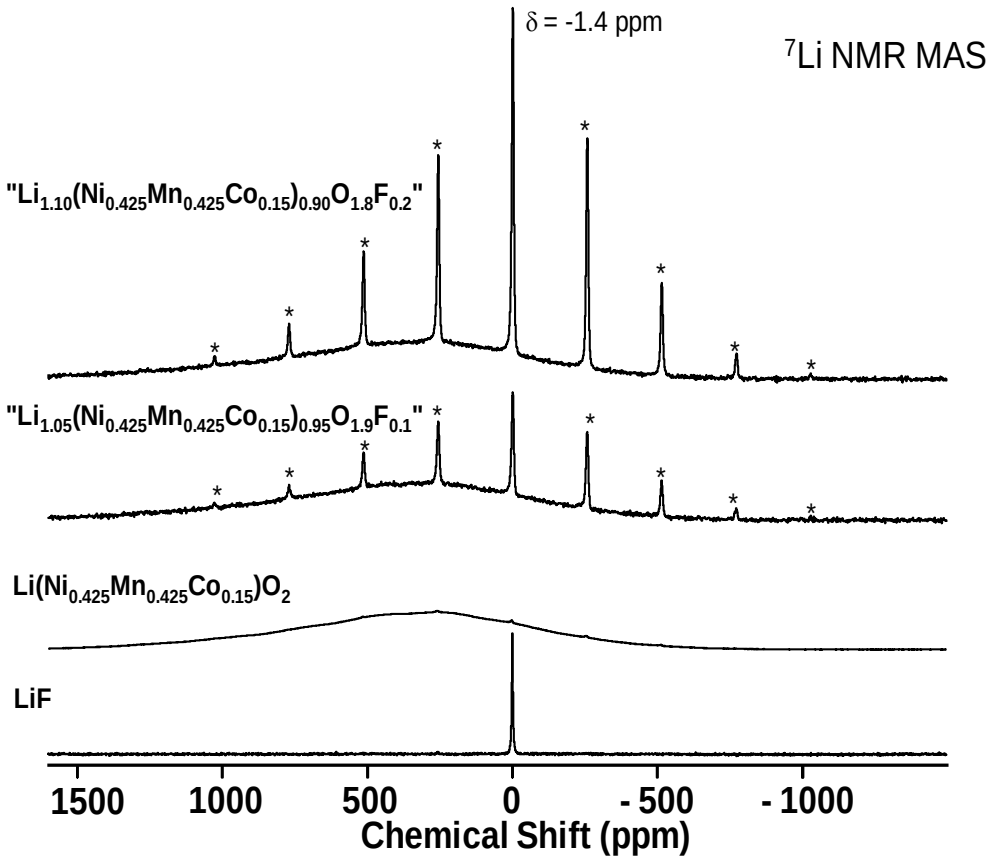


Figure AI-4 : Spectres de RMN MAS du ^7Li pour les matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) (116 MHz, rotation à 30 kHz ; les spectres sont tracés en intensité absolue, qui tient compte de la masse de l'échantillon et du nombre d'acquisitions effectuées, excepté pour LiF pur). Le faible signal à 0 ppm pour le matériau sans fluor correspond à des traces de carbonate de lithium.

(*) Bandes de rotation

configuration Li-O-M, ainsi résumés dans le **Tableau AI-3**.

Orbitale contenant le spin électronique	Position relative du lithium	Mécanisme du transfert de la densité de spin électronique	Signe du déplacement du signal
t_{2g}	Arête commune 90° Li-O-M (Mn^{4+})	Délocalisation directe	Fortement positif
t_{2g}	Sommet commun 180° Li-O-M (Mn^{4+})	Délocalisation à partir de l'orbitale liante e_g via l'oxygène	Négatif
e_g^*	Sommet commun 180° Li-O-M (Ni^{2+})	Délocalisation via l'oxygène	Positif
e_g^* (avec l'orbitale t_{2g} totalement occupée)	Arête commune 90° Li-O-M (Ni^{2+})	Délocalisation directe à partir de l'orbitale t_{2g} polarisée	Négatif

Tableau AI-3 : Mécanismes de transfert de densité de spin des orbitales t_{2g} et e_g^* du métal de transition vers le noyau du lithium lorsque tous deux occupent des sites octaédriques à arêtes communes ***[4]****.*

Dans notre cas, le signal positif observé est donc la résultante des différentes interactions reçues par le noyau du lithium à partir des ions Ni^{2+} (shift positif et fort à 180°, shift négatif à 90°) et à partir des ions Mn^{4+} (shift positif et fort à 90°, shift négatif et faible à 180°). La résolution du spectre enregistré ne permet pas d'interpréter précisément la distribution des environnements existant autour du noyau du lithium dans le matériau.

L'autre signal est plus fin et séparé en bandes de rotation, sa position isotrope δ_{iso} est identique à celle du lithium de LiF pur (-1.4 ppm). Ce signal est clairement visible pour les deux matériaux fluorés, mais un faible signal assez similaire apparait aussi pour le matériau sans fluor. Ce dernier correspond en fait à des traces de Li_2CO_3 **[1]**, régulièrement observé pour ce type de matériau, du fait de l'excès de lithium utilisé au cours de la synthèse ; son déplacement chimique en RMN est quant à lui proche de 0 ppm.

La **Figure AI-5** donne les spectres RMN MAS du ^{19}F pour les matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$", ainsi que celui de LiF pur. Le signal large observé pour les quatre matériaux est un artéfact dû à la sonde qui contient du Téflon ou un polymère fluoré, son signal obtenu en RMN du ^{19}F est large et similaire pour tous les spectres enregistrés en RMN du ^{19}F. Notons cependant que la forme de ce signal varie un peu selon le spectre car son phasage n'est pas forcément compatible avec celui des signaux de l'échantillon. Il n'est par conséquent pas possible de soustraire ce signal de sonde au spectre expérimental. Un signal fin et séparé en bandes de rotation est néanmoins clairement observé pour les matériaux fluorés, son déplacement isotrope étant de -204 ppm. Ce signal a la même position que celui du fluor dans l'échantillon référence de LiF. Une des données importante de ces spectres de RMN MAS est la différence majeure entre l'enveloppe des bandes de rotation des signaux de ^7Li et de ^{19}F, observée pour l'échantillon de référence LiF et celle des

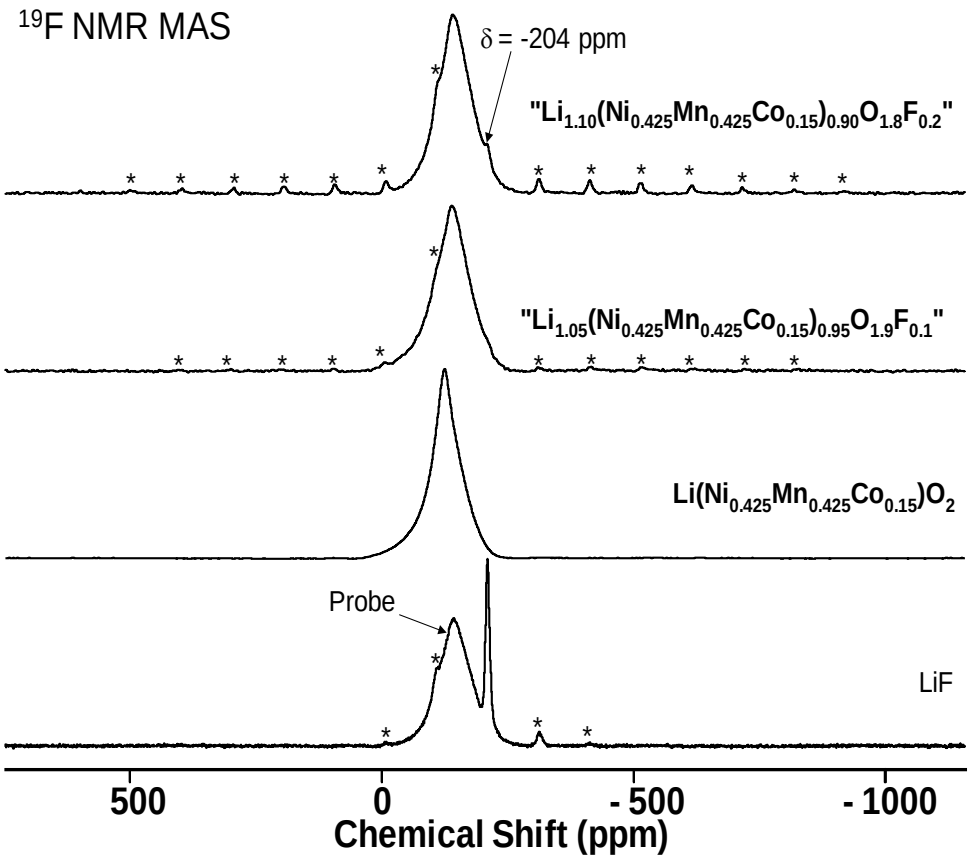


Figure AI-5 : Spectres de RMN MAS du ^{19}F pour les matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) (282.4 MHz, rotation à 30 kHz ; les spectres sont tracés en intensité absolue, qui tient compte de la masse de l'échantillon et du nombre d'acquisitions effectuées, excepté pour LiF pur).

(*) Bandes de rotation

signaux observés pour les matériaux étudiés "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20). En effet, pour les deux noyaux, la largeur globale de cette enveloppe est significativement plus importante pour les matériaux fluorés et ceci se traduit par une augmentation du nombre de bandes de rotation. Considérons tout d'abord les différentes interactions possibles subies par le(s) noyau(x) de lithium, proches voisins dans une même phase, afin d'expliquer l'origine de l'augmentation de la largeur de l'enveloppe. Il est important de rappeler que l'enveloppe d'un signal de RMN MAS du solide peut être due aux anisotropies des interactions dipolaires (nucléaires) (qui sont minimisées par un enregistrement du spectre à l'angle magique avec une vitesse de rotation suffisamment élevée, ici 30 kHz) ou à celles du déplacement chimique[3], ou encore aux anisotropies des interactions quadripolaires[4]. Cependant, les deux premières interactions peuvent difficilement amener à une telle largeur de signal (au-delà de 300 kHz pour ^{7}Li et au-delà de 450 kHz pour ^{19}F), et la forme obtenue n'est clairement pas celle attendue pour des interactions quadripolaires (de plus, aucune interaction quadripolaire n'est possible pour le ^{19}F). Par conséquent, la forme du signal observé ne peut s'expliquer par ces différentes interactions.

L'autre origine possible pour cette forme de signal (caractérisé par une augmentation du nombre de bandes de rotation) est une interaction dipolaire (à travers l'espace) très forte avec les spins électroniques du matériau paramagnétique **[5, 6]**. Les spins électroniques de l'oxyde lamellaire induisent ainsi un élargissement global des signaux de RMN des noyaux qui leur sont proches, comme cela a été observé lors d'une étude plus ancienne menée au laboratoire pour du carbonate de lithium intimement en contact avec le matériau paramagnétique $Li(Ni,Co,Al)O_2$ **[7]**.

Comme nous l'avons déjà évoqué, les déplacements isotropes de ces signaux sont identiques à ceux de LiF pur, montrant ainsi qu'aucun spin électronique n'est transféré aux noyaux de lithium et de fluor, ce qui aurait été le cas s'ils avaient été présents au sein de la structure du matériau. Par contre, leur proximité avec les spins électroniques du nickel et du manganèse se traduit par des interactions dipolaires (électron – noyau) et donc par un élargissement du signal.

Par ailleurs, l'intégration de ces signaux a montré que leur magnitude est proportionnelle au taux de LiF utilisé au cours de la synthèse.

[3] Le déplacement chimique isotrope (écrantage du champ appliqué par l'environnement du noyau étudié) est caractéristique d'une espèce chimique.

[4] L'interaction quadripolaire est uniquement présente pour des noyaux ayant des spins I > ½ ; elle est due à la distribution non sphérique des charges électriques composant ces noyaux. Cette interaction renseigne sur la distribution des charges autour du noyau étudié, notamment sur sa symétrie.

La seconde hypothèse a donc été confirmée par les mesures de RMN MAS du ^{7}Li et du ^{19}F : la substitution du fluor à l'oxygène n'est pas effective, le matériau est en fait un mélange de deux phases, $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ et LiF, et cette dernière est une couche fine formée à la surface du matériau paramagnétique. Notons que ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus récemment par Li et *al.* **[8]** qui ont montré par des analyses XPS couplées à des décapages ioniques à l'argon que l'ajout de LiF à $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ résultait en la formation d'une couche à la surface du matériau actif et non pas en la formation de l'oxyfluorure.

De plus, il est intéressant de remarquer que plus la quantité de LiF utilisée au cours de la synthèse est importante, moins les bandes de rotation sont intenses en relatif par rapport au signal isotrope **(Figure AI-4)**. En effet, lorsque le taux de LiF augmente, la couche (de LiF) présente à la surface du matériau paramagnétique devient plus épaisse et par conséquent, le nombre d'ions Li^+ éloignés des ions paramagnétiques augmente, diminuant ainsi la largeur de l'enveloppe des signaux RMN (**Figure AI-6**), comme cela a été discuté pour la couche de Li_2CO_3 formée à la surface des matériaux $Li(Ni,Co,Al)O_2$ vieillis **[7]**. Le signal obtenu correspond donc à une sommation de spectres dont la forme évolue continument avec la force des interactions dipolaires (distances) entre les ions lithium et les ions paramagnétiques.

En se basant sur la taille des particules primaires de ces matériaux, nous pouvons estimer l'épaisseur de cette couche de LiF, si elle était uniforme, de l'ordre de 5 nm, pour le matériau 0.90 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + 0.20 LiF. La faible longueur de cohérence (< 5 nm) associée à un pouvoir diffractant faible (car propriété liée au nombre d'électrons) permet d'expliquer la difficulté de détecter LiF par diffraction des rayons X en présence du matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$.

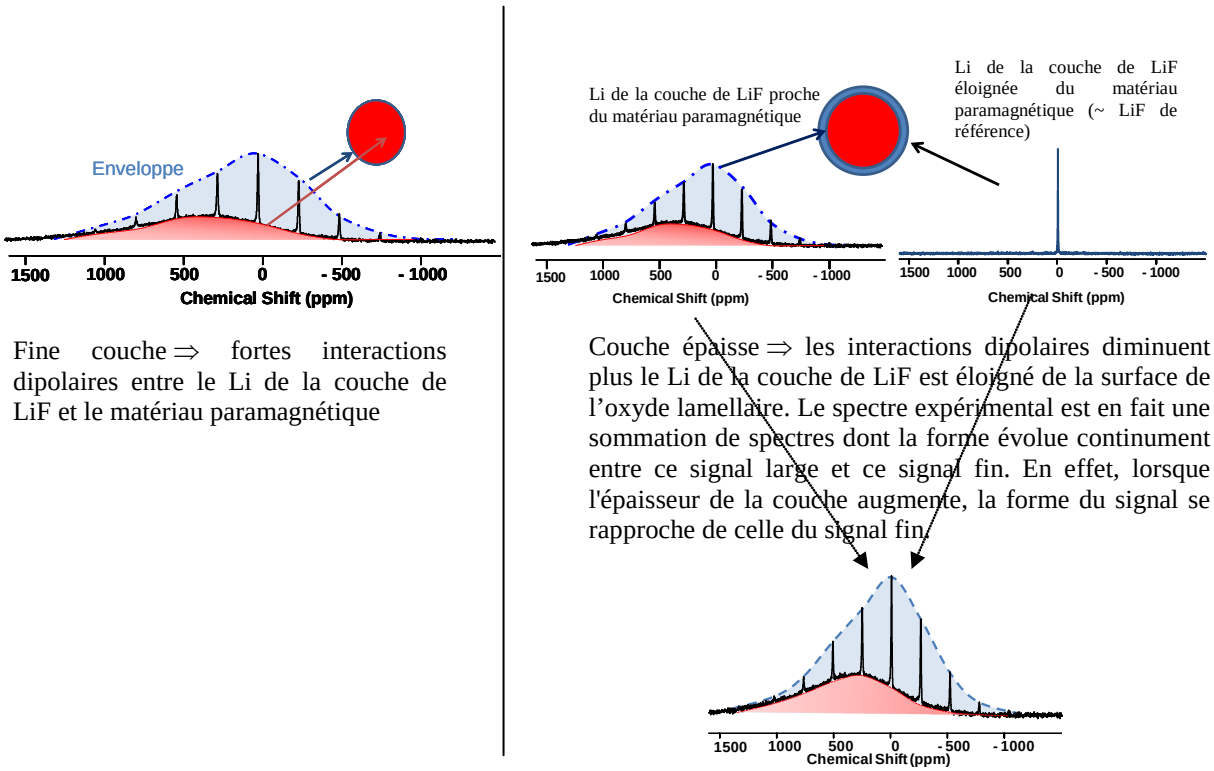


Figure AI-6 : Représentation schématique de l'évolution de la forme du signal du lithium de LiF, par RMN MAS du ^{7}Li, selon la proximité des noyaux de lithium avec les ions paramagnétiques du matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$. L'enveloppe rouge correspond au signal du lithium présent au sein du matériau paramagnétique.

4. Caractérisation de la morphologie par microscopie électronique à balayage

Les clichés de microscopie électronique à balayage sont donnés à la **Figure AI-7** pour les trois matériaux. Comme cela est montré pour chacun des matériaux en insert, les particules primaires des matériaux "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) présentent une distribution de taille hétérogène, entre 100 et 600 nm de diamètre, avec un diamètre moyen de 300 nm.

A taux de LiF croissant, les particules semblent légèrement plus frittées, en bon accord avec les propriétés de fondant de LiF. Ce phénomène a été entre autres observé par He et *al.* **[9]** et Liao et *al.* **[10]**.

Ces clichés révèlent aussi la présence de petites particules au niveau des joints de grain. Ces particules, de l'ordre de 30 nm de diamètre, sont de plus en plus présentes à taux de LiF croissant et nous supposons donc qu'elles sont composées de LiF.

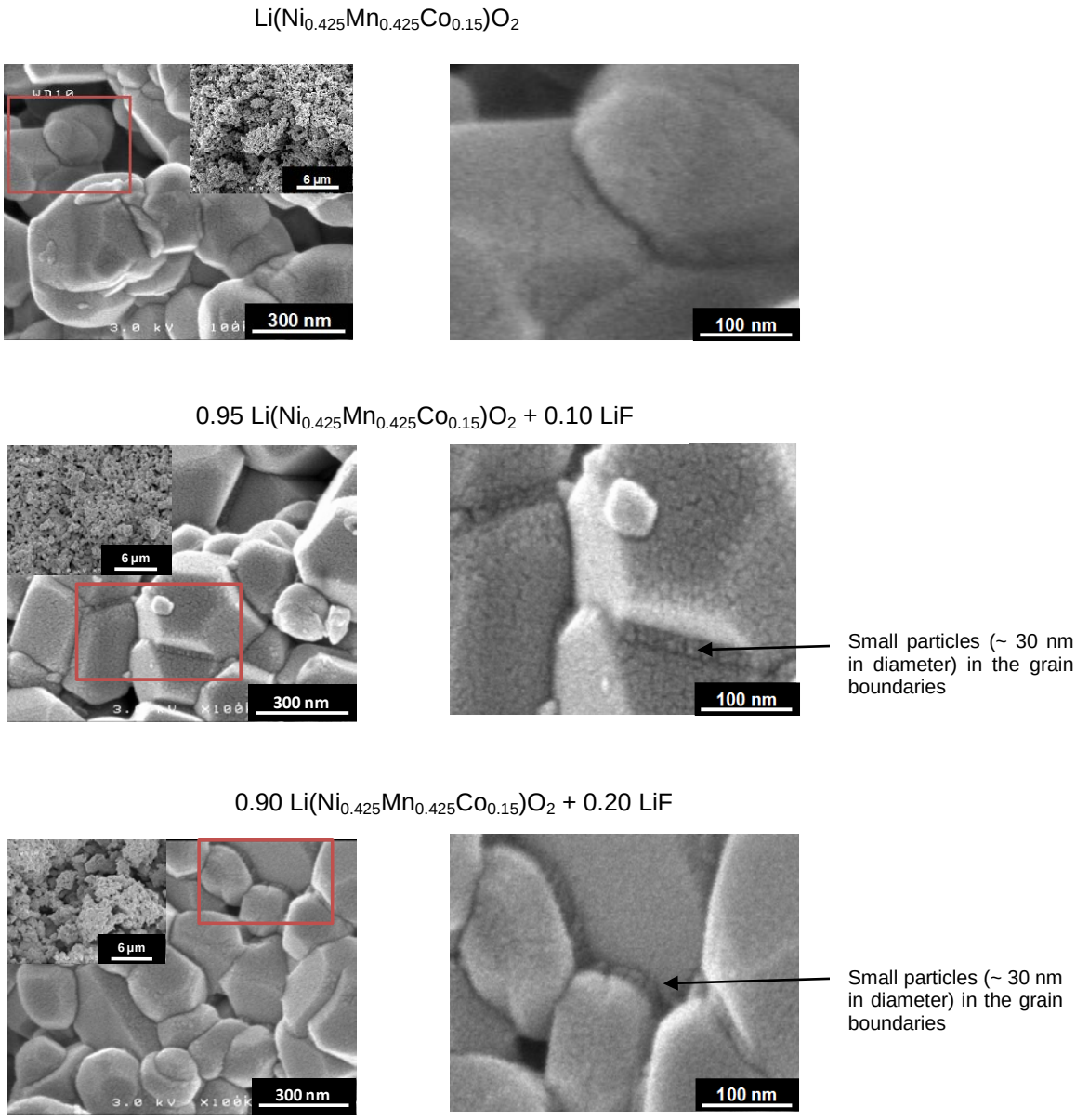


Figure AI-7 : Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les matériaux $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ présentant LiF à leur surface.

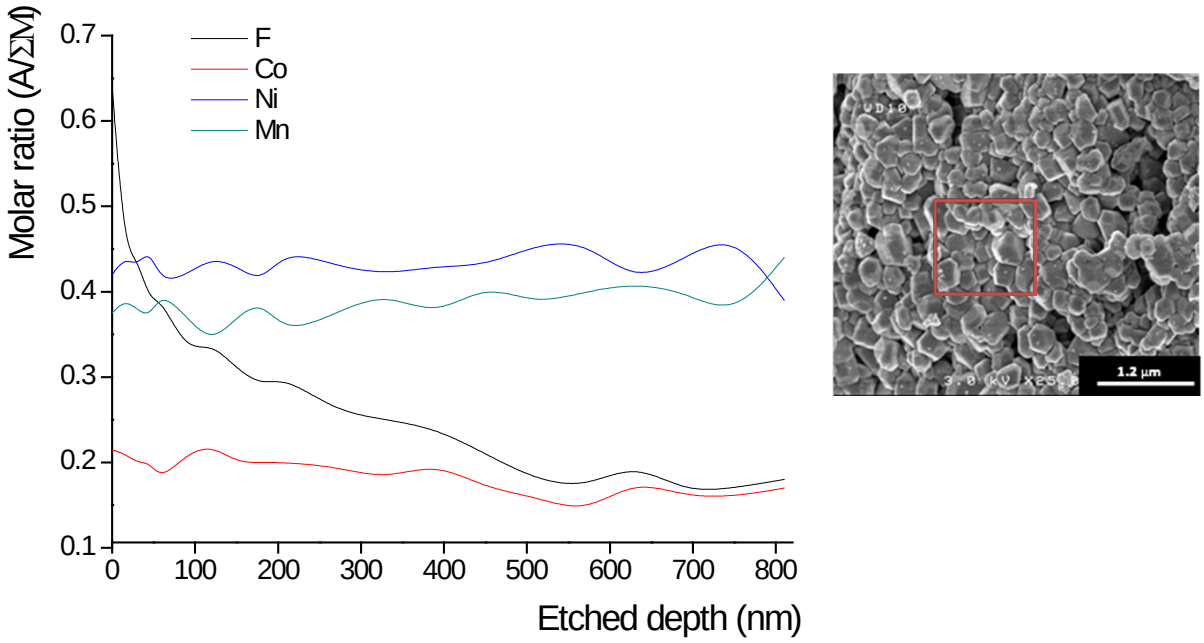
5. Profil de composition réalisé par spectrométrie d'électrons Auger

Les résultats obtenus par spectrométrie d'électrons Auger (réalisé par Michel Lahaye) sont reportés à la **Figure AI-8** pour le matériau 0.90 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + 0.20 LiF. Nous ferons la comparaison des résultats obtenus sur un ensemble de particules (soit un agglomérat dont la surface analysée est d'environ 1 μm^2) (**Figure AI-8a**) et sur une seule particule primaire (la surface d'analyse est de quelques nm^2) (**Figure AI-8b**). Afin de réaliser un profil de composition de la surface vers le cœur de la particule, un décapage ionique est régulièrement effectué à 10 kV.

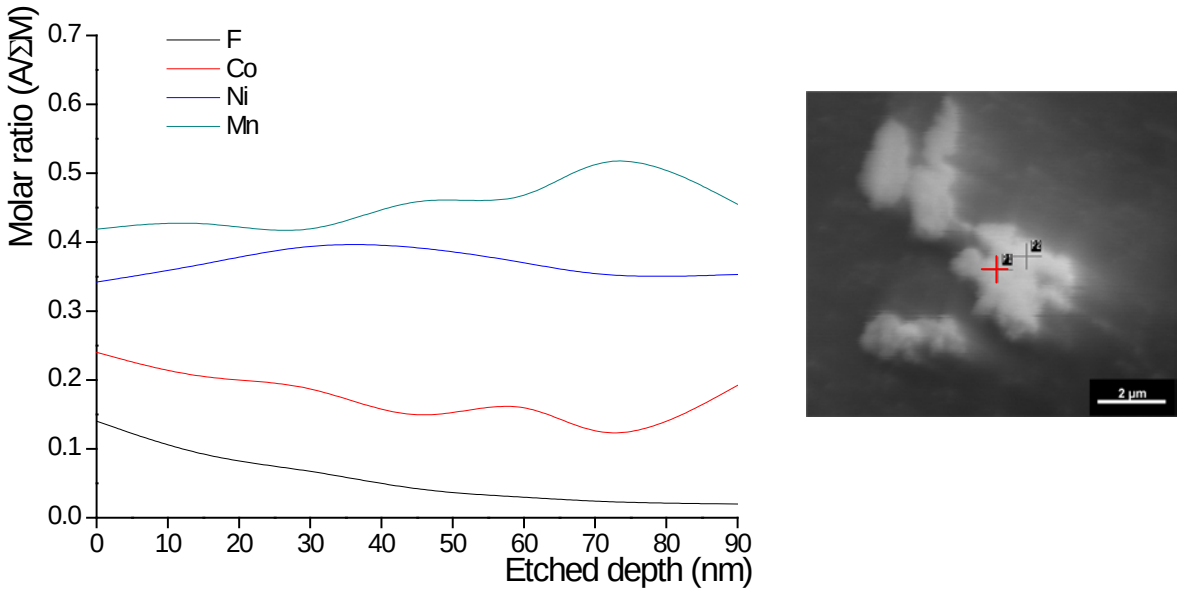
Les analyses effectuées sur quelques couches atomiques du matériau, réalisées par spectrométrie d'électron Auger, montrent que le ratio molaire du fluor (par rapport au taux total de métaux de transition ΣM) présent à la surface de l'agglomérat est significativement plus élevé (0.64) que la valeur théorique (0.22). Ceci suggère un bon recouvrement de la surface de l'agglomérat par LiF. La détection néanmoins de nickel, de manganèse et de cobalt montre que ce recouvrement n'est pas uniforme. Suite au décapage ionique, le taux de fluor diminue de la surface vers le cœur de l'agglomérat, ce qui est en bon accord avec la formation d'un fin dépôt de LiF à la surface des particules de $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$. Nous obtenons, à la fin de l'analyse les ratios molaires suivants : 0.18 F / 0.39 Ni / 0.44 Mn et 0.17 Co, proches des taux théoriques. Néanmoins les agglomérats étant constituées de particules primaires et de joints de grains, quelle que soit l'épaisseur décapée, le fluor est donc supposé être détecté.

Nous avons ensuite examiné les données obtenues à partir de l'analyse d'une seule particule, dans le but de déterminer si le taux de fluor tend vers zéro au cœur de la particule. La composition moyenne évolue de "0.90 $Li(Ni_{0.34}Mn_{0.42}Co_{0.24})O_2$ + 0.20 LiF" au niveau de la surface à "0.99 $Li(Ni_{0.35}Mn_{0.46}Co_{0.19})O_2$ + 0.02 LiF" au niveau du cœur de la particule. Ces résultats sont en bon accord avec la non substitution du fluor à l'oxygène et donc avec la présence d'une couche de LiF en surface du matériau actif. L'épaisseur de ce dépôt de LiF peut être estimée à moins de 50 nm, ce qui corrobore les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage (~ 30 nm). La différence de taux de LiF en surface entre les deux analyses effectuées suggère également une teneur importante de LiF dans certains joints de grains (comme cela a été montré par l'analyse par microscopie électronique à balayage).

Notons que dans la suite nous emploierons le terme de "coating" pour désigner au sens large une couche présente à la surface du matériau, mais n'impliquant pas obligatoirement qu'elle soit uniforme et couvrante.



(a)



(b)

Figure AI-8 : Profils de composition réalisés par spectrométrie d'électrons Auger, c.à.d. de la surface vers le cœur, pour le matériau "0.90 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + 0.20 LiF", a) sur un agglomérat et b) sur une seule particule primaire, au niveau de la croix rouge.

Conclusion

Au cours de cette étude, les matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) ont été synthétisés via la coprécipitation d'un oxyde lamellaire suivie d'une réaction solide-solide avec LiF. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont montré que tous les matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" étaient a priori purs. Les affinements par la méthode de Rietveld ont mis en évidence que les paramètres structuraux ainsi que la distribution cationique étaient similaires, quel que soit le taux de LiF, et quelle que soit l'hypothèse envisagée (substitution du fluor à l'oxygène ou non). La RMN MAS du ^{7}Li et du ^{19}F a révélé que la substitution du fluor à l'oxygène n'était pas effective, mais que la formation d'un "coating" de LiF à la surface du matériau actif serait obtenue. La microscopie électronique à balayage a montré que ce "coating" était non uniforme mais présent sous la forme de petites particules au niveau des joints de grains, d'un diamètre de 30 nm environ ; ceci a été confirmé par des mesures par spectrométrie d'électrons Auger.

Dans la suite du manuscrit, nous considèrerons les matériaux comme des mélanges de phases "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF". Nous analyserons l'effet de cette couche de LiF sur les propriétés électrochimiques et thermiques de l'oxyde lamellaire $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ étudié.

Bibliographie

[1] N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugere, C. Jordy, Ph. Biensan, and C. Delmas, "Layered $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ positive electrode materials for lithium-ion batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n° 2, pp. A261–A269, 2006.

[2] C.Marichal, J. Hirschinger, P.Granger, M. Menetrier, A.Rougier, and C.Delmas, "^{6}Li and ^{7}Li NMR in the $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ solid solution ($0 \leq y \leq 1$)", *Inorganic Chemistry*, vol. 34, n° 7, pp. 1773–1778, 1995.

[3] D. Carlier-Larregaray, *Contribution à la caractérisation de matériaux d'électrode positive O3-$LiNi_{0.30}Co_{0.70}O_2$ et O2-$LiCoO_2$: RMN et calculs ab initio*, PhD thesis, Unversité de Bordeaux, 2001.

[4] C. Chazel, *Etude par RMN de matériaux d'électrode pour batteries lithium-ion*, PhD thesis, Université de Bordeaux, 2006.

[5] C.P. Grey and N. Dupre, "NMR studies of cathode materials for lithium-ion rechargeable batteries", *Chemical Reviews*, vol. 104, n° 10, pp. 4493–4512, 2004.

[6] C. Chazel, M. Ménétrier, L. Croguennec, and C. Delmas, "$^{6/7}$Li NMR study of the $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$ phases", *Magnetic Resonance in Chemistry*, vol. 43, n° 10, pp. 849–857, 2005.

[7] M. Menetrier, C. Vaysse, L. Croguennec, C. Delmas, C. Jordy, F. Bonhomme, and P. Biensan, " ^{7}Li and ^{1}H MAS NMR observation of interphase layers on lithium nickel oxide based positive electrodes of lithium-ion batteries", *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, n° 6, pp. A140–A143, 2004.

[8] D. Li, Y. Sasaki, K. Kobayakawa, H. Noguchi, and Y. Sato, "Preparation, morphology and electrochemical characteristics of $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ with LiF addition", *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 2, pp. 643–648, 2006.

[9] Y.-S. He, L. Pei, X.-Z. Liao, and Z.-F. Ma, "Synthesis of $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_{2-z}F_z$ cathode material from oxalate precursors for lithium ion battery", *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 128, n° 2, pp. 139 – 143, 2007.

[10] L. Liao, X. Wang, X. Luo, X. Wang, S. Gamboa, and P.J. Sebastian, "Synthesis and electrochemical properties of layered $Li[Ni_{0.333}Co_{0.333}Mn_{0.293}Al_{0.04}]O_{2-z}F_z$ cathode materials prepared by the sol-gel method", *Journal of Power Sources*, vol. 160, n° 1, pp. 657–661, 2006.

Chapitre 2

Performances électrochimiques et stabilité thermique à l'état chargé des matériaux $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ "coatés" avec du LiF

Chapitre 2

Performances électrochimiques et stabilité thermique à l'état chargé des matériaux $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ "coatés" avec du LiF

Table des matières

Introduction 91

1. Effet de LiF sur les performances électrochimiques des matériaux $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ 92

2. Etude de la stabilité thermique à l'état chargé 98

Conclusion 100

Bibliographie 101

Introduction

Nous avons démontré, principalement par des analyses RMN, que les oxydes lamellaires supposés substitués au fluor sont en fait des oxydes lamellaires présentant une couche fine de LiF à leur surface.

Le but de cette étude était d'étudier les effets de cette couche de LiF sur les performances électrochimiques et sur la stabilité thermique à l'état chargé du matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$. En effet, même si le matériau actif (de cœur) n'est pas modifié, nous pouvons malgré tout avoir des modifications des propriétés de ces matériaux en batteries.

Une modification de surface peut :

- affecter les réactions de dégradation de l'électrolyte à l'interface matériau / électrolyte, tout particulièrement pour des matériaux de type $Li(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})O_2$ dont le cyclage se fait à relativement haut potentiel (> 4.5 V vs Li^+/Li).

- entrainer une évolution de la composition de l'interphase formée à l'interface matériau / électrolyte et affecter ainsi la cyclabilité et la stabilité thermique, en particulier l'énergie de la réaction avec les solvants de l'électrolyte.

1. Effet de LiF sur les performances électrochimiques des matériaux $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$

1.1. Variation de la fenêtre de potentiel

Lors de la réalisation des tests électrochimiques, la masse active des matériaux étudiés a été systématiquement corrigée de la masse de LiF.

La variation du potentiel en fonction du taux (X) de lithium, dans les gammes de potentiel 2 – 4.5 V / 2 – 4.6 V et 2 – 4.7 V (vs Li^+/Li), est donnée à la **Figure AII-1** pour différentes batteries au lithium Li // "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) cyclées en mode galvanostatique, à un régime constant de C/20. De même, le **Tableau AII-1** résume les données obtenues lors de ces différents tests électrochimiques, c.à.d. les capacités irréversible et réversible, la polarisation ainsi que la perte de capacité au bout des 10 cycles, en fonction de la fenêtre de potentiel considérée.

Matériau	Cut off voltage (V)	D_1 ($mAh.g^{-1}$)	D_{10} ($mAh.g^{-1}$)	Irr. capacity ($mAh.g^{-1}$)	Polarization (mV)	Capacity loss (%)
$Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$	4.5	190	155	16	~ 180	20
	4.6	185	155	20	~ 200	16
	4.7	190	160	23	~ 200	17
0.95 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + 0.10 LiF	4.5	180	175	20	~ 200	4
	4.6	195	185	30	~ 200	5
	4.7	195	185	27	~ 200	5
0.90 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + 0.20 LiF	4.5	150	145	30	~ 200	6
	4.6	175	170	50	~ 200	3
	4.7	170	145	46	~ 250	16

Tableau AII-1 : Performances électrochimiques des matériaux "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) dans différentes fenêtres de potentiel (2 – 4.5 V / 2 – 4.6 V / 2 – 4.7 V). Les capacités réversibles obtenues au 1er et au 10ème cycles, la capacité irréversible, la polarisation et la perte de capacité sont données.

Nous pouvons tout d'abord noter une évolution continue du potentiel dans les différentes fenêtres de potentiel considérées et par conséquent l'existence d'une solution solide dans tout le domaine de composition étudié pour les matériaux "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 ; 0.10 et 0.20). Notons également que le matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ présente, même sans une modification de sa surface par LiF, une stabilité analogue dans une large fenêtre de potentiel. En effet, quelle que soit la fenêtre de potentiel, la capacité réversible et la polarisation varient peu. De plus, au vu de ces différents résultats, la capacité irréversible augmente avec le taux de LiF mais globalement, une meilleure stabilité de la capacité au cours du cyclage est obtenue pour les matériaux "coatés", quelles que soient la teneur en LiF et la fenêtre de potentiel étudiées. Une quantité trop importante de LiF (z = 0.20) semble néanmoins être préjudiciable lorsque les tests électrochimiques sont réalisés dans la fenêtre de potentiel 2 – 4.7 V.

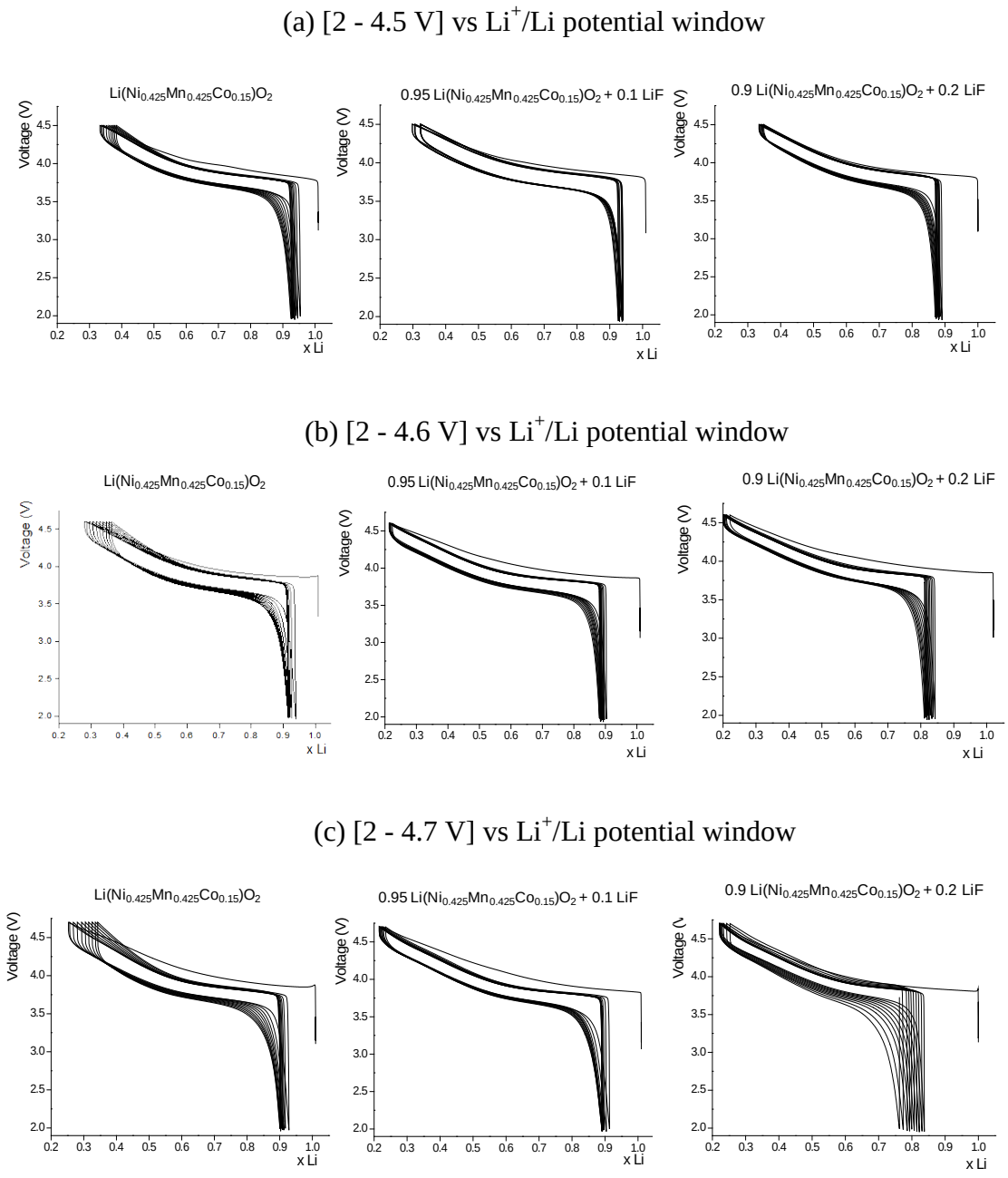


Figure AII-1 : Variation du potentiel en fonction du taux de lithium pour des batteries Li // "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) dans les gammes de potentiel : a) 2 – 4.5 V, b) 2 – 4.6 V et c) 2 – 4.7 V (vs Li^+/Li). Cyclages réalisés en mode galvanostatique à un régime constant (C/20).

La perte de capacité observée après dix cycles est moindre pour les matériaux contenant du LiF : moins de 6 % de perte pour les matériaux "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0.10 et 0.20) dans les fenêtres de potentiel 2 – 4.5 V et 2 – 4.6 V en comparaison des 16 % observés pour le matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$.

Regardons maintenant plus en détails l'évolution du potentiel au cours du 2ème cycle dans la fenêtre de potentiel 2 – 4.5 V, pour les matériaux "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0.10 et 0.20). A taux croissant de LiF, le potentiel moyen tend à augmenter en charge et à diminuer légèrement en décharge, comme le montre la **Figure AII-2**. Les courbes dérivées - dX/dV = f(V) du 2ème cycle dans la fenêtre de potentiel 2 – 4.5 V reportées à la **Figure AII-3** le confirment. Au cours de la décharge, le pic de potentiel reste proche de 3.70 V pour les trois matériaux "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 ; 0.10 et 0.20). Par contre, un déplacement du pic de potentiel est observé en charge, de 3.83 V pour le matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$, à 3.84 V pour le matériau "0.95 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + 0.10 LiF" et à 3.87 V pour le matériau "0.90 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + 0.20 LiF". Cette augmentation du potentiel moyen de la batterie s'explique par une légère augmentation de la polarisation pour un taux de LiF croissant dans une même fenêtre de potentiel, qui s'accompagne donc d'une diminution de la capacité réversible.

Ces premiers résultats nous montrent que la présence de LiF améliore la stabilité de la cyclabilité au cours du cyclage, quelle que soit la fenêtre de potentiel, mais que la teneur optimale de LiF semble être 10 mol%. C'est pourquoi nous allons examiner, dans le paragraphe suivant, des cyclages de plus longue durée.

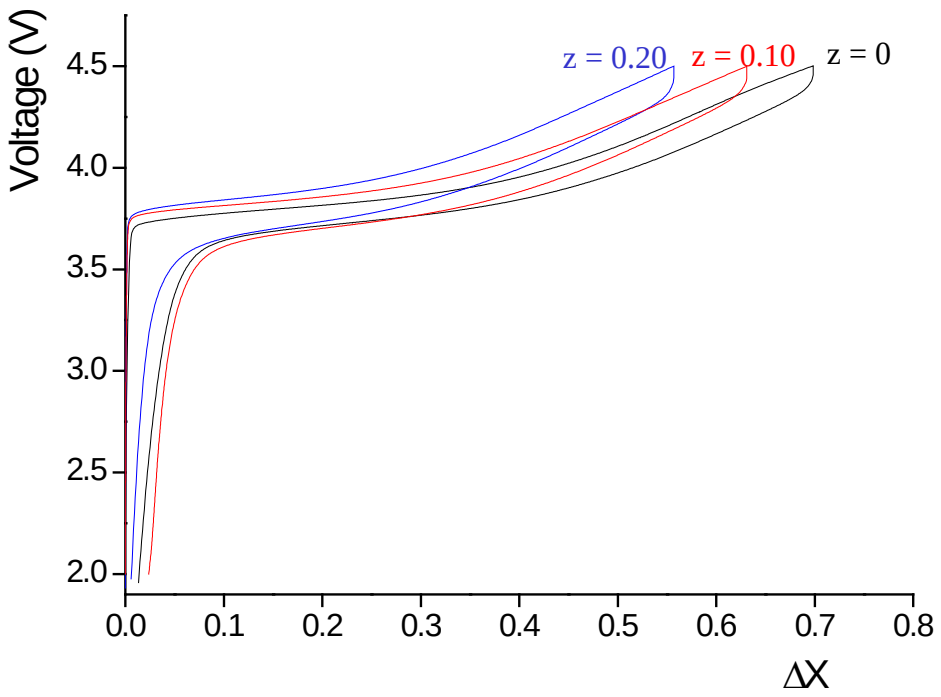


Figure AII-2 : Evolution du potentiel en fonction du taux de lithium (ΔX) au cours du 2ème cycle (charge / décharge) des batteries Li // "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) (mode galvanostatique, à un régime constant de C/20, dans la gamme de potentiel 2 – 4.5 V).

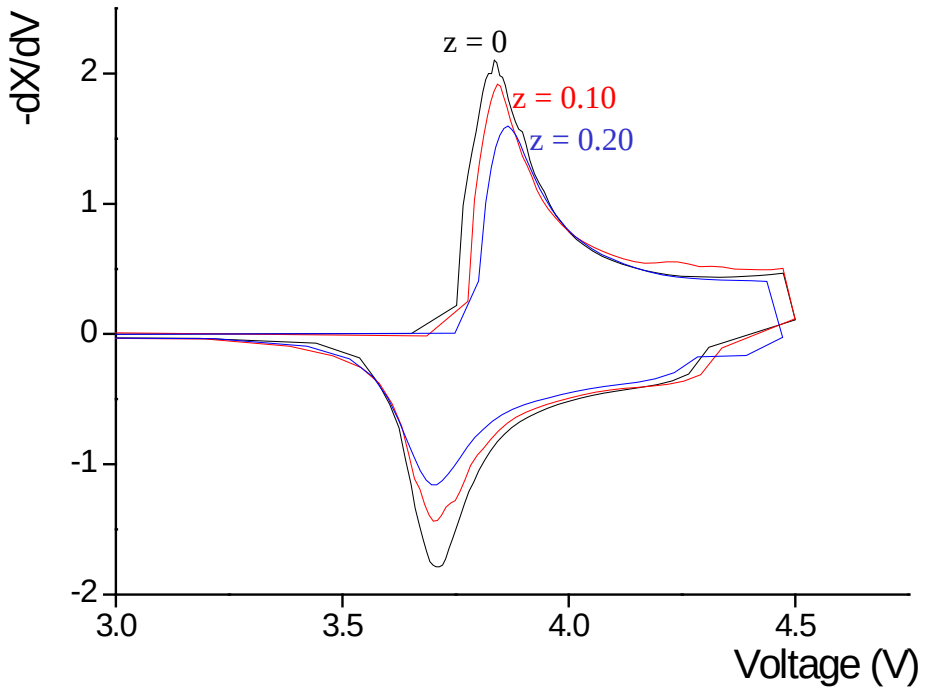


Figure AII-3 : Variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel – dX/dV = f(V) au cours du 2ème cycle pour les batteries Li // "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 ; 0.10 et 0.20), en mode galvanostatique, à un régime constant de C/20 et entre 2 – 4.5 V.

1.2. Cyclage longue durée

Les batteries au lithium de laboratoire Li // "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 et 0.10) ont effectué une série de 50 cycles, en mode galvanostatique, à un régime constant de C/20, dans la gamme de potentiel 2 – 4.5 V (vs Li^+/Li).

L'évolution de la capacité relative en fonction du nombre de cycles, obtenue dans ces conditions pour les deux matériaux est donnée à la **Figure AII-4**.

La capacité initiale, comme mentionné précédemment, diminue légèrement avec le taux de fluor, de 185 $mAh.g^{-1}$ pour le matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$, à 176 $mAh.g^{-1}$ pour le matériau "0.95 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + 0.10 LiF". La stabilité de la capacité est également améliorée dans ces conditions de cyclage, pour le matériau contenant du LiF. En effet, le matériau sans fluor $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ montre une diminution continue de sa capacité réversible avec une perte de l'ordre de 28 % au bout des 50 cycles, tandis que le matériau "0.95 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + 0.10 LiF" perd moins de 20 % de sa capacité réversible à la fin du test.

Ces résultats confortent ceux déjà reportés par d'autres auteurs, qui ont également montré que la présence de fluor améliore la stabilité de la capacité en cours du cyclage **[1, 2, 3, 4]**. Kim et *al.* **[5]** ont d'ailleurs obtenu des performances électrochimiques optimales pour le matériau $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_{2-z}F_z$ avec z = 0.10.

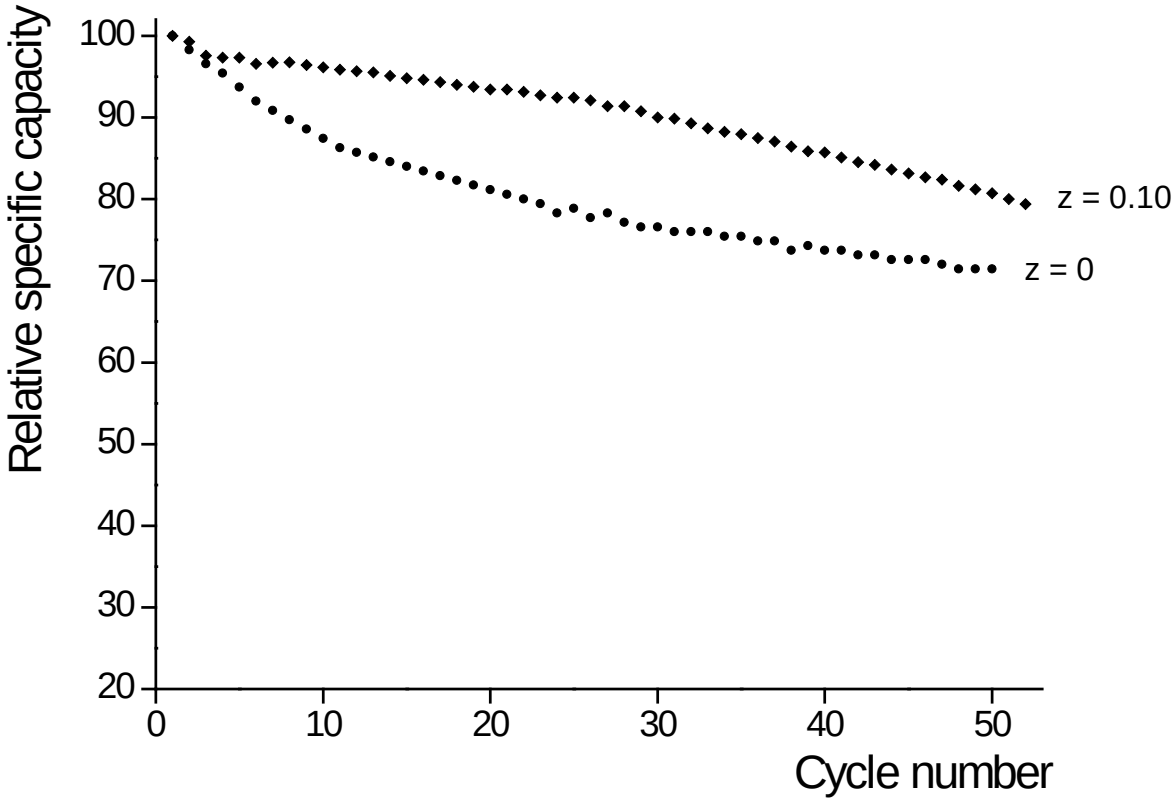


Figure AII-4 : Evolution de la capacité relative en fonction du nombre de cycles pour les matériaux "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 et 0.10), en mode galvanostatique, à un régime constant de C/20, entre 2 et 4.5 V.

2. Etude de la stabilité thermique à l'état chargé

Afin de vérifier si la présence de la couche de LiF influe sur la stabilité thermique à l'état chargé, nous allons maintenant étudier cette dernière par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage effectuées sur le matériau d'électrode "0.95 $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + 0.10 LiF" obtenu après un cyclage longue durée, et nous comparerons ces résultats à ceux obtenus pour le matériau $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$.

Comme expliqué dans la partie Méthodes et techniques expérimentales, les profils de DSC (Differential Scanning Calorimetry) sont une observation indirecte de la stabilité thermique des matériaux désintercalés, ils montrent des pics exothermiques associés à la réaction de l'oxygène avec les solvants de l'électrolyte, cet oxygène provenant du matériau durant sa dégradation à température croissante **[6]**.

La **Figure AII-5** montre les profils de DSC des matériaux "1-z/2 $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 et 0.10), non lavés, récupérés de batteries au lithium après 50 cycles à un régime constant de C/20 entre 2 et 4.5 V suivis d'une charge à 4.5 V. Le **Tableau AII-2** résume les résultats obtenus (température d'emballement (T_{onset}), température de réaction (T_{peak}) et l'énergie de la réaction exothermique (ΔH)).

Matériau	Nombre de cycles	x in Li_xMO_2	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C)	Energy ΔH (J/g)
$Li_x(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$	50	0.49	265	322	- 525
0.95 $Li_x(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + 0.10 LiF	50	0.42	285	327	- 705

Tableau AII-2 : Résultats DSC (température d'emballement T_{onset}, température de réaction T_{peak} et énergie) obtenus pour les matériaux "1-z/2 $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0, 0.10 et 0.20) obtenus après 50 cycles, en mode galvanostatique, à un régime constant de C/20, entre 2 et 4.5 V.

La réaction exothermique associée à l'électrolyte, initiée par la décomposition des matériaux "1-z/2 $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 et 0.10), après 50 cycles et une charge, débute vers 265°C (T_{onset}) pour le matériau $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$, et une température légèrement plus élevée pour le matériau "coaté" (vers 285°C). L'énergie générée durant cette réaction exothermique augmente, quant à elle, légèrement en présence de LiF. La différence de stabilité thermique n'est donc pas très marquée entre les deux matériaux, malgré une augmentation de la température de dégradation du matériau actif (dégagement d'O_2) et de la température de la réaction de cet oxygène avec les solvants de l'électrolyte pour le matériau actif présentant une fine couche de LiF à sa surface ($\Delta T \sim 5°C$). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par d'autres auteurs **[5, 7, 8]**.

Cette légère amélioration de la stabilité thermique des matériaux "coatés" désintercalés pourrait s'expliquer par une modification de la nature de l'interphase présente à l'interface matériau / électrolyte et par conséquent par une cinétique de réaction différente entre l'oxygène dégagé et les solvants de l'électrolyte à haute température.

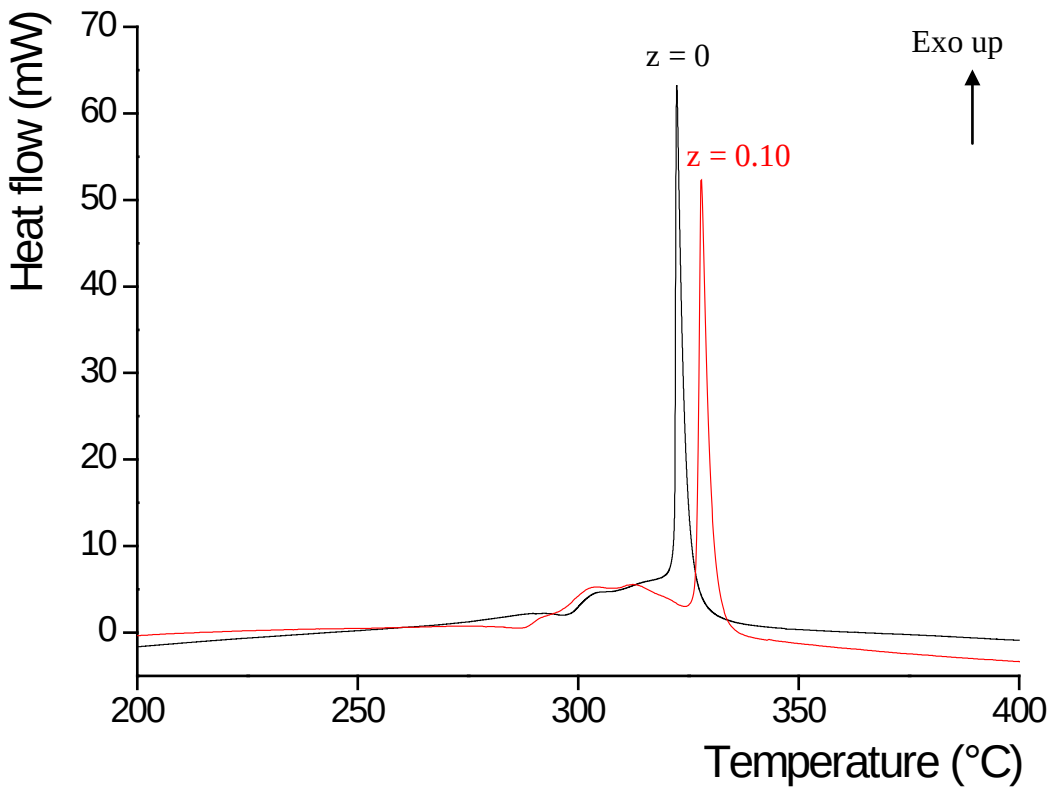


Figure AII-5 : Profils DSC pour les matériaux $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ coatés avec LiF (z = 0 et 0.10) obtenus après 50 cycles et une charge entre 2 et 4.5 V, à un régime constant de C/20.
Profils DSC enregistrés à 10°C/min sur les électrodes non lavées (~ 2 à 3 mg).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les performances électrochimiques de batteries au lithium Li // "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0.10 et 0.20), sur dix cycles en faisant varier la fenêtre de potentiel (2 – 4.5 V / 2 – 4.6 V / 2 – 4.7 V), mais aussi pour des cyclages plus longs, de 50 cycles entre 2 et 4.5 V.

Nous avons ainsi montré que la présence de LiF diminuait la capacité réversible et augmentait la capacité irréversible à taux de LiF croissant, mais par contre, qu'elle améliorait la cyclabilité des matériaux étudiés. Les meilleures performances électrochimiques ont été obtenues pour le matériau "0.95 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + 0.10 LiF".

En ce qui concerne la stabilité thermique à l'état chargé des matériaux "1-z/2 $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 et 0.10), celle-ci évolue peu, que LiF soit présent au sein du matériau ou non (quasiment la même température de réaction et la même énergie de réaction). Il n'y a pas de réelle amélioration de la stabilité thermique à l'état chargé pour le matériau "coaté" avec du LiF.

Dans la suite du manuscrit, nous allons employer une autre voie de synthèse (voie céramique) afin d'essayer d'obtenir un matériau substitué au fluor.

Bibliographie

[1] M. Kageyama, D. Li, K. Kobayakawa, Y. Sato, and Y.-S. Lee, "Structural and electrochemical properties of $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_{2-x}F_x$ prepared by solid state reaction", *Journal of Power Sources*, vol. 157, n° 1, pp. 494–500, 2006.

[2] D. Li, Y. Sasaki, K.Kobayakawa, H. Noguchi, and Y. Sato, "Preparation, morphology and electrochemical characteristics of $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ with LiF addition", *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 2, pp. 643–648, 2006.

[3] H.-S. Shin, S.-H. Park, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun, "Effect of fluorine on the electrochemical properties of layered $Li[Ni_{0.43}Co_{0.22}Mn_{0.35}]O_2$ cathode materials via a carbonate process", *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, n° 11, pp. A559–A563, 2005.

[4] G.-H. Kim, J.-H. Kim, S.-T. Myung, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun, "Improvement of high-voltage cycling behavior of surface-modified $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ cathodes by fluorine substitution for Li-ion batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, n° 9, pp. A1707–A1713, 2005.

[5] G.-H. Kim, M.-H. Kim, S.-T. Myung, and Y.K. Sun, "Effect of fluorine on $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_{2-z}F_z$ as lithium intercalation material", *Journal of Power Sources*, vol. 146, n° 1-2, pp. 602–605, 2005.

[6] N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugere, C. Jordy, Ph. Biensan, and C. Delmas, "Layered $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ positive electrode materials for lithium-ion batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n° 2, pp. A261–A269, 2006.

[7] H.-S. Shin, D. Shin, and Y.-K. Sun, "Improvement of electrochemical properties of $Li[Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{(0.4-x)}Mg_x]O_{2-y}F_y$ cathode materials at high voltage region", *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 4, pp. 1477–1482, 2006.

[8] S.-T. Myung, G.-H. Kim, and Y.-K. Sun, "Synthesis of $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_{2-z}F_z$ via coprecipitation", *Chemistry letters*, vol. 33, n°10, pp. 1388–1389, 2004.

Chapitre 3

Influence des conditions de synthèse sur la substitution du fluor à l'oxygène dans la phase "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$"

Chapitre 3

Influence des conditions de synthèse sur la substitution du fluor à l'oxygène dans la phase "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$"

Table des matières

Introduction 105
1. Synthèse 106
2. Caractérisation structurale 107
3. Caractérisation physico-chimique 112
4. Tests électrochimiques 117
Conclusion 119
Bibliographie 120

Introduction

Précédemment, nous avons montré surtout par des analyses RMN MAS du ^{7}Li et du ^{19}F, que la substitution du fluor à l'oxygène n'avait pas lieu lors de la synthèse en deux étapes des matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) (synthèse de l'oxyde lamellaire par coprécipitation puis addition de LiF par réaction solide), mais qu'un "coating" de LiF était formé à la surface des particules **[1]**.

Une autre voie de synthèse a été alors envisagée afin de réaliser la substitution du fluor à l'oxygène. Il s'agit de la voie céramique, méthode de synthèse qui avait donné des résultats encourageants lors d'une étude préliminaire menée par le Pr André Lecerf de l'INSA de Rennes. Ce mode de synthèse a l'avantage de favoriser la formation directe du matériau fluoré $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_{2-z}F_z$. Dans un premier temps, nous caractériserons et comparerons la composition et la structure de différents matériaux de composition nominale "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$", obtenus soit en combinant la coprécipitation et la réaction solide – solide, soit par la voie céramique classique à partir des précurseurs de fluor LiF et NiF_2.

Le but de cette étude était d'explorer d'autres voies de synthèse possibles pour parvenir à la substitution du fluor à l'oxygène dans des oxydes lamellaires de type "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$", et de déterminer si la substitution du fluor à l'oxygène était possible par cette autre voie de synthèse ou si nous réalisions une nouvelle fois une "simple" modification de surface du matériau actif.

1. Synthèse

Le composé "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" a été préparé selon trois méthodes de synthèse. La première a été décrite en détails dans le Chapitre 1 de ce manuscrit : elle consiste en la formation du matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ (coprécipitation à partir de solutions de nitrates de métaux de transition, suivie d'un traitement thermique sous air à 900°C durant 12 h) puis en la réaction solide – solide avec LiF sous air à 875°C durant 5 h.

La seconde méthode de synthèse est une réaction solide-solide entre des oxydes de métaux de transition, du carbonate de lithium (99 % Alfa Aesar) et du fluorure de lithium (99.9 % Prolabo) comme précurseur de fluor. Elle consiste donc à mélanger les différents réactifs, sous forme de poudres et à réaliser ensuite un (des) traitement(s) thermique(s) de ce mélange. NiO et MnO_2 ont été respectivement obtenus après la décomposition de $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ et de $Mn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ à 450°C durant 15 h sous air, tandis que Co_3O_4 a été obtenu après la décomposition de $CoCO_3$ à 400°C durant 12 h sous oxygène. Ces oxydes sont très réactifs du fait de la petite taille des particules (~150 nm et ~30 nm respectivement pour NiO/MnO_2 et Co_3O_4) et par conséquent de leur surface spécifique développée. Un mélange de Li_2CO_3, LiF, NiO, MnO_2 et Co_3O_4 a ainsi été préparé, selon les rapports molaires respectifs 0.45 / 0.2 / 0.3825 / 0.3825 / 0.045, et mélangé pendant 1 h au Turbula® avant de subir trois broyages de 30 minutes au broyeur planétaire dans des jarres en agate (45 mm de diamètre et 50 cm^3 de volume) avec 7 billes en agate (Ø 13 mm). La masse totale du mélange est de l'ordre de 10 à 11g. Le mélange obtenu subit deux traitements thermiques de 24 h à 900°C et un à 950°C sous oxygène (avec des vitesses de montée et de descente en température de 2°C/min), avec des broyages intermédiaires.

La troisième voie de synthèse est identique à celle décrite précédemment mais cette fois NiF_2 est utilisé comme précurseur de fluor. Les rapports molaires du mélange ainsi réalisé sont donc 0.55 Li_2CO_3 / 0.1 NiF_2 / 0.2825 NiO / 0.3825 MnO_2 / 0.045 Co_3O_4. Les trois traitements thermiques s'effectuent à 950°C durant 24 h sous oxygène, avec des broyages intermédiaires.

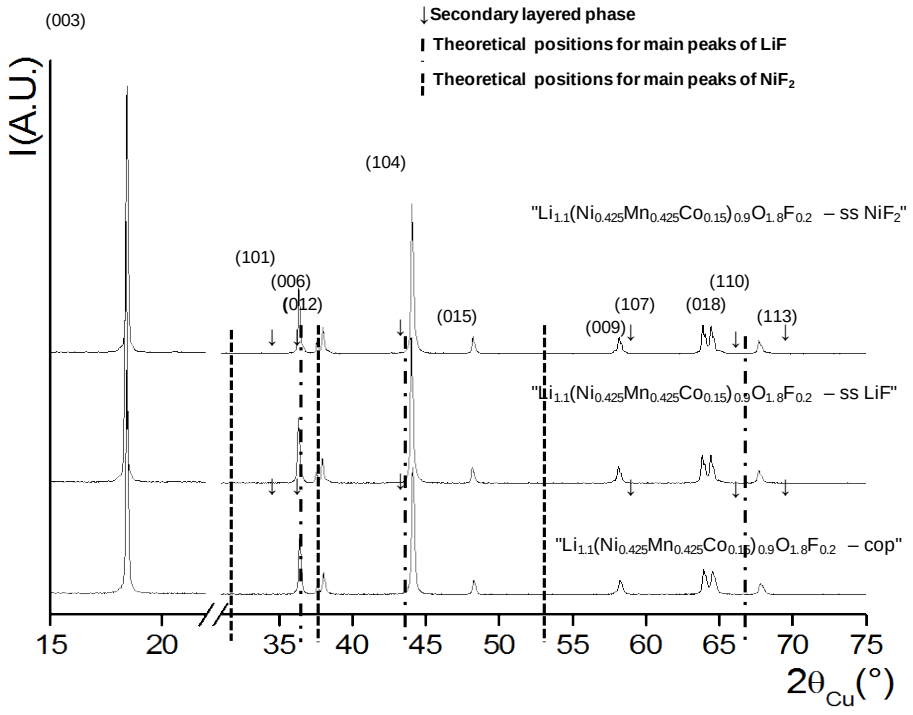
2. Caractérisation structurale

2.1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" obtenus par voie solide, en utilisant LiF ou NiF_2 comme précurseurs de fluor, sont comparés à la **Figure AIII-1** avec celui obtenu pour le matériau "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-cop" obtenu par coprécipitation et addition de LiF comme réactif fluoré.

Pour les trois matériaux, une phase de type α-$NaFeO_2$ est obtenue majoritairement selon la diffraction des rayons X. Tous les pics ont pu être indexés dans le groupe d'espace R-3m. Comme mentionné précédemment, pour le matériau "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-cop", aucun pic associé à LiF n'est observé par diffraction des rayons X, bien que la présence d'un fin dépôt de LiF à la surface du matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ a été mise en évidence par RMN du ^{7}Li et du ^{19}F (Chapitre 1). Pour les deux autres matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$", ni LiF ni NiF_2 n'ont également été détectés. Par contre, une seconde phase lamellaire (minoritaire) est décelée (identifiée par des flèches à la **Figure AIII-1**) montrant ainsi que les composés obtenus par voie solide sont plus hétérogènes que celui issu de la combinaison coprécipitation / réaction solide-solide.

(a)



(b)

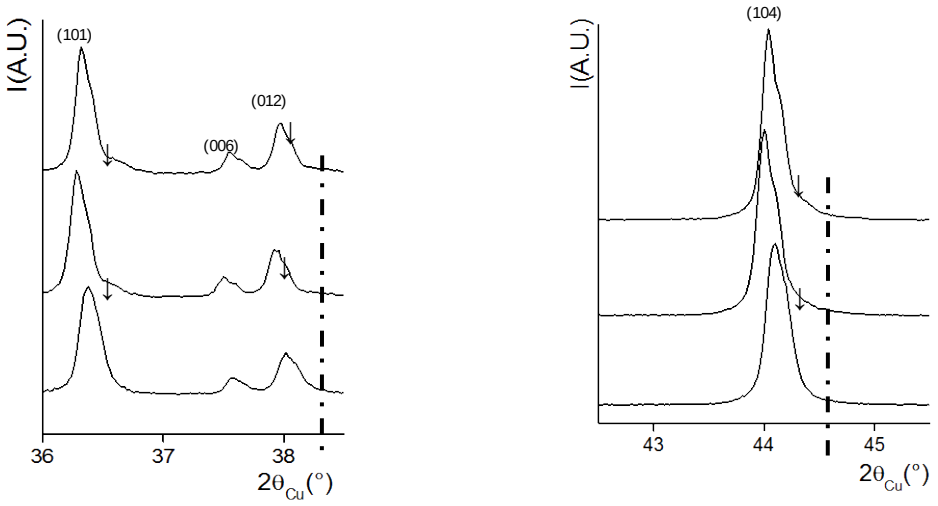


Figure AIII-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" préparés par voie solide (ss), en utilisant LiF ou NiF_2 comme précurseurs de fluor, et comparés à celui du matériau étudié en détail au Chapitre 1 de cette partie (a). Un élargissement des domaines angulaires 36-38.5° et 42.5-45.5° (2θ) est également donné en (b).

2.2. Dosages chimiques et redox

La composition chimique des trois matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" a été déterminée en combinant les dosages chimiques et redox ainsi que les analyses par microsonde électronique. Comme cela est reporté dans le **Tableau AIII-1**, les dosages redox (ou iodométriques) montrent, comme attendu, que le degré d'oxydation moyen des métaux de transition est proche de 3. La composition expérimentale déterminée par des dosages ICP pour chaque matériau est en assez bon accord avec la composition visée.

Matériau	Degré d'oxydation	ICP analyses ($(Li/M)_{th.}$ = 1.22; $(Ni/Mn)_{th.}$ = 1; $(Co/Mn)_{th.}$ = 0.35)			Microprobe analyses ($(F/M)_{th.}$ = 0.22)
		$(Li/M)_{exp.}$	$(Ni/Mn)_{exp.}$	$(Co/Mn)_{exp.}$	$(F/M)_{exp.}$
"$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$ - ss LiF"	2.98	1.19	1.01	0.34	0.14
"$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$ – ss NiF_2"	2.97	1.16	1.05	0.35	0.14
"$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$ - cop" *i.e.* LiF-coated $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ (*)	3.02	1.26	1.02	0.35	0.15

Tableau AIII-1 : Résultats des analyses chimiques et redox pour les matériaux de composition nominale "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" obtenues par des dosages iodométriques, par ICP et par des analyses par microsonde électronique.

(*) Comme montré au Chapitre 1

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'écart relativement important observé pour le fluor entre les compositions théoriques et expérimentales peut être le résultat d'un recouvrement entre les pics caractéristiques en énergie du fluor, de l'or (déposé sur la poudre afin d'assurer la conduction électronique) et du cobalt, et non pas forcément le résultat d'une perte de fluor durant le(s) traitement(s) thermique(s) à haute température.

La **Figure AIII-2** montre les cartographies obtenues par des analyses par microsonde électronique. Ces analyses montrent - comme attendu suite aux résultats obtenus par diffraction des rayons X - que la distribution en métaux de transition et en fluor est hétérogène pour les matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" synthétisés par voie solide, contrairement aux observations faites pour le matériau "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-cop". Des zones riches en manganèse (zones claires sur les **Figures AIII-2a** et **AIII-2b**) sont détectées près de l'oxyde lamellaire majoritaire. Ces résultats, et notamment la distribution hétérogène du fluor au sein des matériaux étudiés, suggèrent déjà la formation de mélanges LiF / $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ avec la présence d'une couche de surface plutôt que la substitution du fluor à l'oxygène au sein du matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$.

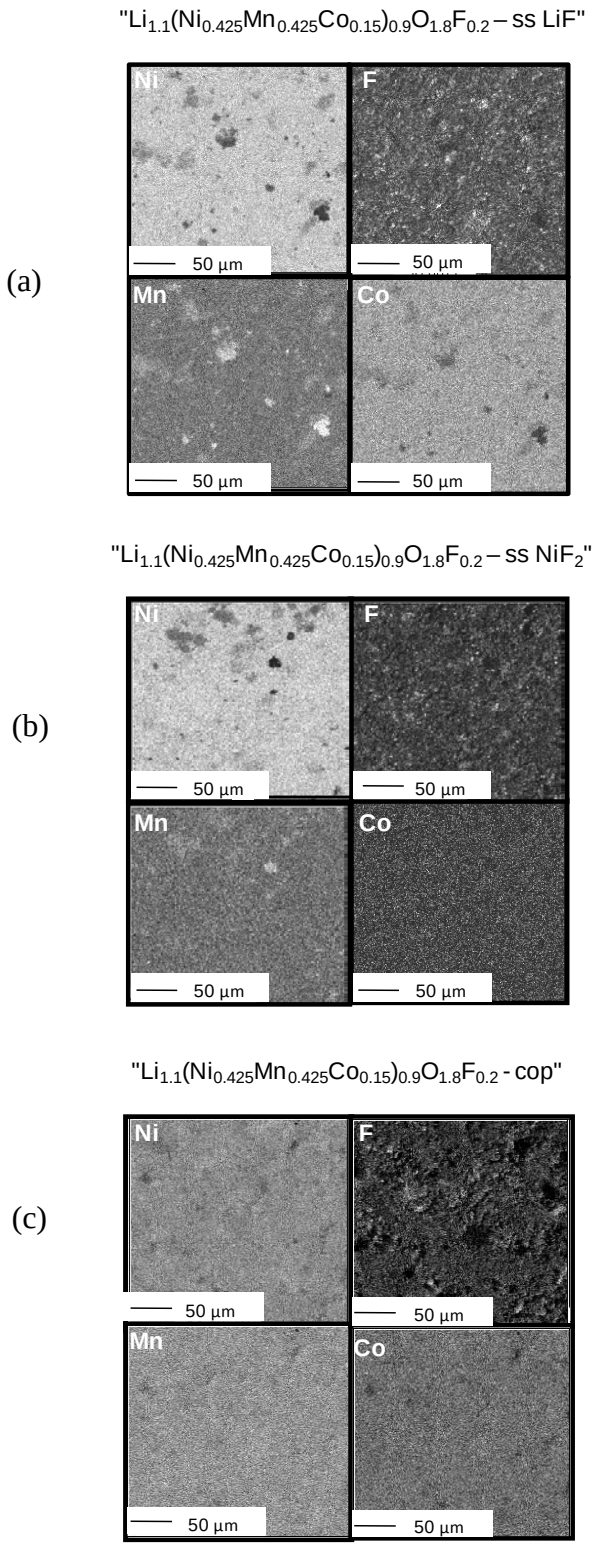


Figure AIII-2 : Analyses par microsonde électronique des matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" : (a) par voie solide avec LiF comme précurseur de fluor (ss), (b) par voie solide avec NiF_2 comme précurseur de fluor (ss) ou (c) synthétisé en combinant coprécipitation-réaction solide-solide avec LiF comme précurseur de fluor (cop).

Notons que pour une cartographie donnée, soit pour un élément donné, les zones claires sont celles qui sont les plus riches en l'élément analysé. Aucune comparaison quantitative ne peut être faite entre les différentes cartographies : chacune est en effet caractérisée selon sa propre échelle de niveaux de gris (concentrations).

2.3. Affinements structuraux par la méthode de Le Bail

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été analysés par la méthode de Le Bail) : seuls le fond continu, les paramètres de maille et de profil ont été affinés. Le profil est décrit selon une fonction pseudo-Voigt. La comparaison des paramètres de mailles ($a_{hex.}$, $c_{hex.}$) et le volume des matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" synthétisés par voie solide (avec LiF ou NiF_2 comme précurseurs de fluor) avec ceux déjà reportés pour le matériau "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-cop" (qui est en réalité un mélange de $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ / LiF) est donnée dans le **Tableau AIII-2**.

Matériau	Phases	$a_{hex.}$ (Å)	$c_{hex.}$ (Å)	V (Å^3)	R_{wp} (%)
"$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$ – ss LiF"	1* 2	2.8823(2) 2.8654(2)	14.293(1) 14.319(1)	102.83(2) 101.81(2)	12.9
"$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$ - ss NiF_2"	1* 2	2.8836(3) 2.8686(3)	14.292(3) 14.322(3)	102.92(3) 102.06(3)	29.7
"$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$ - cop" *i.e.* LiF-coated $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ (*)	1	2.8785(2)	14.281(2)	102.48(2)	13.0

Tableau AIII-2 : Paramètres de maille déterminés par l'affinement par la méthode de Le Bail des données de diffraction des rayons X des matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$". (*) Phase majoritaire

Les paramètres de maille $a_{hex.}$ et $c_{hex.}$, déterminés pour les phases majoritaires présentes dans les matériaux $Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-ss LiF et $Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-ss NiF_2, sont plus élevés que ceux déterminés pour le matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ (noté "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-cop"). Ces résultats sont en très bon accord avec les changements de paramètres de maille annoncés dans la littérature pour des oxydes lamellaires de type $Li(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})O_2$, annoncés comme étant substitués au fluor **[2, 3, 4, 5]**. Les phases minoritaires détectées par diffraction des rayons X et riches en manganèse selon les résultats obtenus par la microsonde électronique, sont caractérisés par des paramètres de maille $a_{hex.}$ plus faibles et $c_{hex.}$ plus élevés que ceux des phases majoritaires. Notons également que la présence de ces phases d'impureté riches en manganèse révèle que la composition en métaux de transition du matériau actif n'est pas contrôlée et qu'elle varie, comme le montre la variation des paramètres de maille, d'un matériau à l'autre.

Ces modifications de paramètres de maille en présence de fluor ne sont donc pas une preuve suffisante pour affirmer que la substitution du fluor à l'oxygène est effective dans ces matériaux lamellaires. La combinaison des résultats obtenus par diffraction des rayons X et par microsonde électronique, montre seulement une distribution hétérogène des métaux de transition et du fluor à l'échelle du grain. A ce stade, il est donc toujours légitime de nous nous demander si la substitution du fluor à l'oxygène est effective ou non.

3. Caractérisation physico-chimique

3.1. Spectroscopie RMN MAS du ^{7}Li et du ^{19}F

Comme reporté précédemment pour le matériau "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-cop", les analyses par spectroscopie RMN MAS du ^{7}Li et du ^{19}F ont permis de discriminer entre la présence de fluor au sein du matériau paramagnétique (déplacement important attendu en RMN du fait d'un transfert de la densité des spins électroniques des métaux de transition au fluor) et la présence de fluor dans un matériau diamagnétique tel que LiF (faible déplacement attendu).

Les **Figures AIII-3** et **AIII-4** donnent les spectres RMN du ^{7}Li et du ^{19}F, enregistrés pour les deux matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" synthétisés par voie solide. Des signaux de LiF séparés en bande rotation (-1.4 ppm en résonance du ^{7}Li et -204 ppm en résonance du ^{19}F) et similaires en intensité relative et en profil à ceux du matériau "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-cop" sont observés. Ceci révèle donc que la substitution du fluor à l'oxygène n'est pas effective pour les matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-ss LiF" et "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-ss NiF_2", mais que le fluor est à nouveau présent sous la forme d'un dépôt fin de LiF, d'épaisseur équivalente pour les trois matériaux étudiés.

Comme pour la série des matériaux dits coprécipités, la donnée importante apportée par la spectroscopie RMN est que LiF est très proche de la surface de l'oxyde lamellaire ; la différence frappante entre le spectre de LiF et ceux des matériaux étudiés est la forme de l'enveloppe globale (bandes de rotation comprises) des signaux de ^{7}Li et de ^{19}F. En effet, pour les deux noyaux, la largeur globale (avec les bandes de rotation) est plus importante pour les matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" que pour LiF pur. Ceci nous indique que dans ces matériaux, la couche de LiF est très proche des spins électroniques de l'oxyde lamellaire, menant à des interactions dipolaires avec ceux-ci et donc à un élargissement du signal RMN en comparaison de celui de LiF pur.

Sur la **Figure AIII-3**, à côté du signal de LiF (-1.4 ppm) et du signal très large (non séparé en bandes de rotation) correspondant au lithium présent dans l'oxyde lamellaire (signal décrit dans le Chapitre 1), un autre signal est observé à la position isotrope de ~ 410 ppm, également séparé en bandes de rotation et d'intensité négligeable. Il est identifié par des "|" sur la **Figure AIII-3** et il correspond sûrement au lithium de la phase d'impureté de type oxyde lamellaire riche en manganèse détectée par diffraction des rayons X.

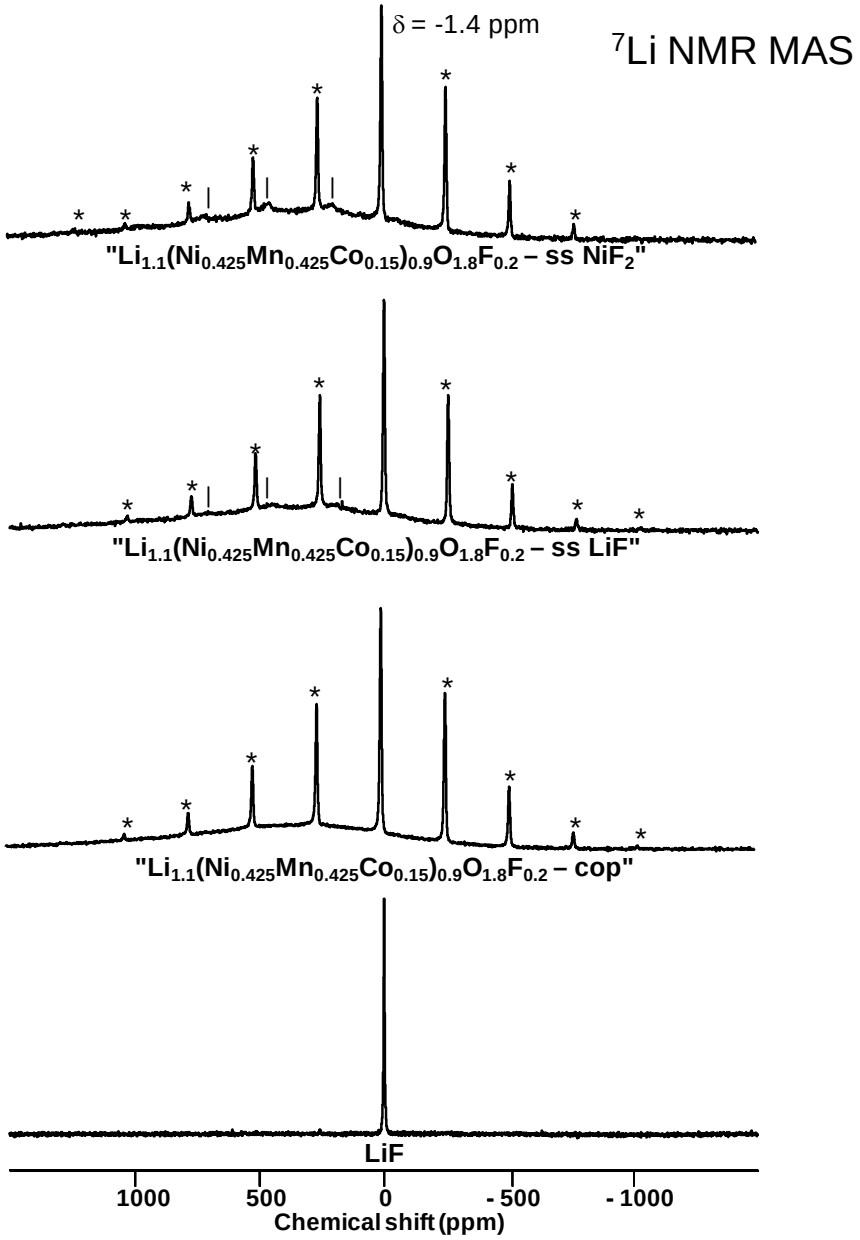


Figure AIII-3 : Spectres de RMN MAS du ^{7}Li (116 MHz, rotation à 30 kHz ; les spectres sont tracés en intensité absolue, qui tient compte de la masse de l'échantillon et du nombre d'acquisitions effectuées, excepté pour LiF pur) pour les matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" synthétisés en combinant la coprécipitation et la réaction solide-solide (cop) avec LiF comme précurseur de fluor, par voie solide en utilisant LiF (ss-LiF) ou NiF_2 (ss-NiF_2) comme précurseurs de fluor.

(*) Bandes de rotation

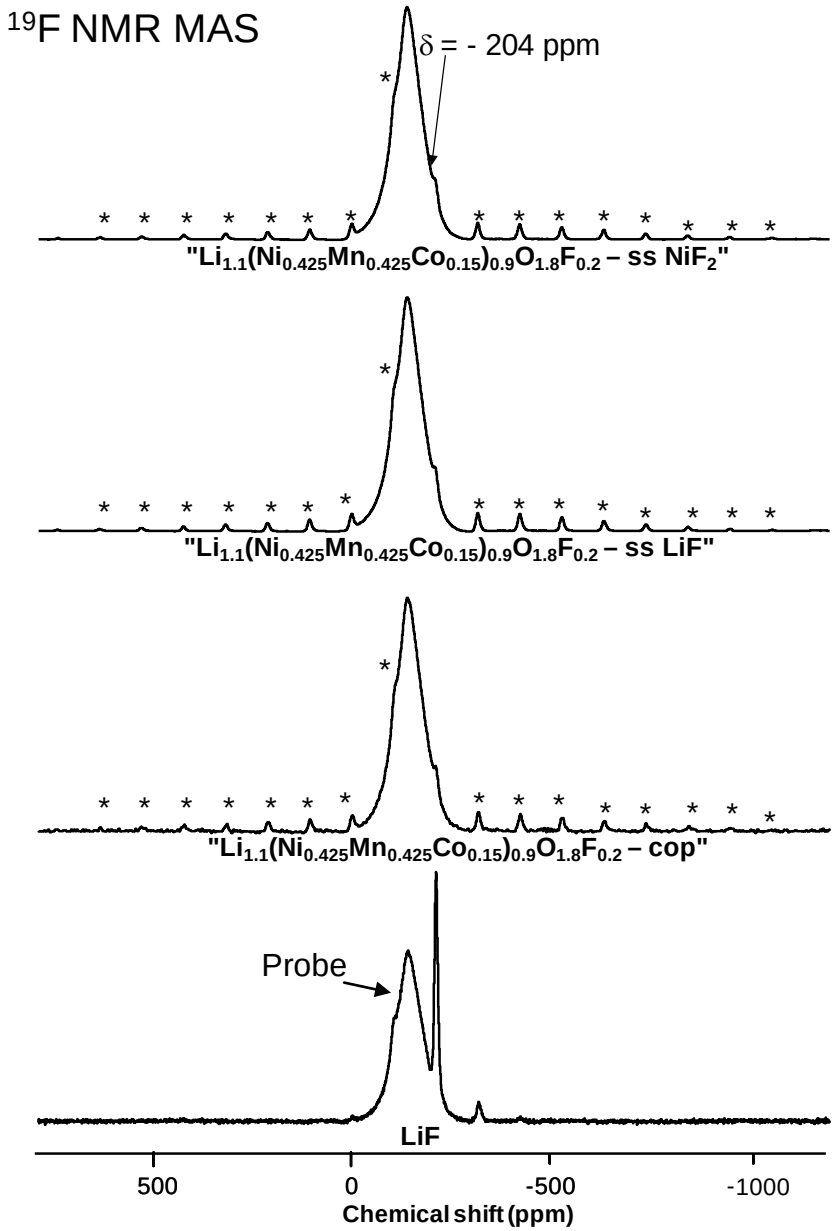


Figure AIII-4 : Spectres de RMN MAS du ^{19}F (282.4 MHz, rotation à 30 kHz ; les spectres sont tracés en intensité absolue, qui tient compte de la masse de l'échantillon et du nombre d'acquisitions effectuées, excepté pour LiF pur) pour les matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" synthétisés en combinant la coprécipitation et la réaction solide-solide (cop) avec LiF comme précurseur de fluor, par voie solide en utilisant LiF (ss-LiF) ou NiF_2 (ss-NiF_2) comme précurseurs de fluor.

(*) Bandes de rotation

Ces résultats de RMN du ^{7}Li et du ^{19}F nous permettent de déduire que le fluor n'est pas incorporé au sein des oxydes lamellaires synthétisés par voie solide, en utilisant LiF ou NiF_2 comme précurseurs de fluor. Le fluor est à nouveau présent sous la forme d'une couche (LiF) de surface, non détectée par diffraction des rayons X.

La combinaison de la diffraction des rayons X, des analyses chimiques et de la spectroscopie RMN du ^{7}Li et du ^{19}F a révélé que la substitution du fluor à l'oxygène ne se réalisait pas au sein des matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$", bien que selon la littérature, quels que soient la méthode de synthèse ou le précurseur fluoré employés la formation d'un matériau oxyfluoré $Li_{1+x}M_{1-x}O_{2-z}F_z$ est obtenue. Il nous semble intéressant d'étudier la morphologie de ces matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" pour comparer notamment la forme et l'épaisseur de la "couche" selon le mode de synthèse utilisé.

3.2. Microscopie électronique à balayage

Les clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" sont présentés à la **Figure AIII-5**. Les particules primaires des deux matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" synthétisés par voie solide présentent une large distribution de tailles, hétérogène en comparaison de celle observée pour le matériau "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-cop". De plus, les matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" obtenus par voie solide après plusieurs traitements thermiques à haute température présentent des tailles de particules primaires supérieures à 700 nm (contre 300 nm pour le matériau "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-cop").

Les clichés montrent la présence de petites particules ou de fins "feuillets" au niveau des joints de grains. Les résultats obtenus en spectrométrie d'électron Auger et reportés au Chapitre 1 confirment le fait que ces petites particules sont bien du LiF. Pour le matériau "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-cop", LiF serait donc présent sous la forme de petites particules de 30 nm de diamètre au niveau des joints de grains, pour le matériau "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-ss LiF" sous la forme de feuillets de 30 nm d'épaisseur et enfin pour le matériau "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-ss NiF_2" sous la forme de grains de 15 à 50 nm de diamètre.

Bien que LiF n'apparaisse pas comme une couche uniforme à la surface des matériaux, la proximité avec les particules primaires de l'oxyde lamellaire peut être considérée comme similaire dans les trois cas. Cette distribution de distances régissant la forme du signal de RMN du ^{7}Li, ceci explique la forme identique des signaux de RMN obtenus pour les trois matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$".

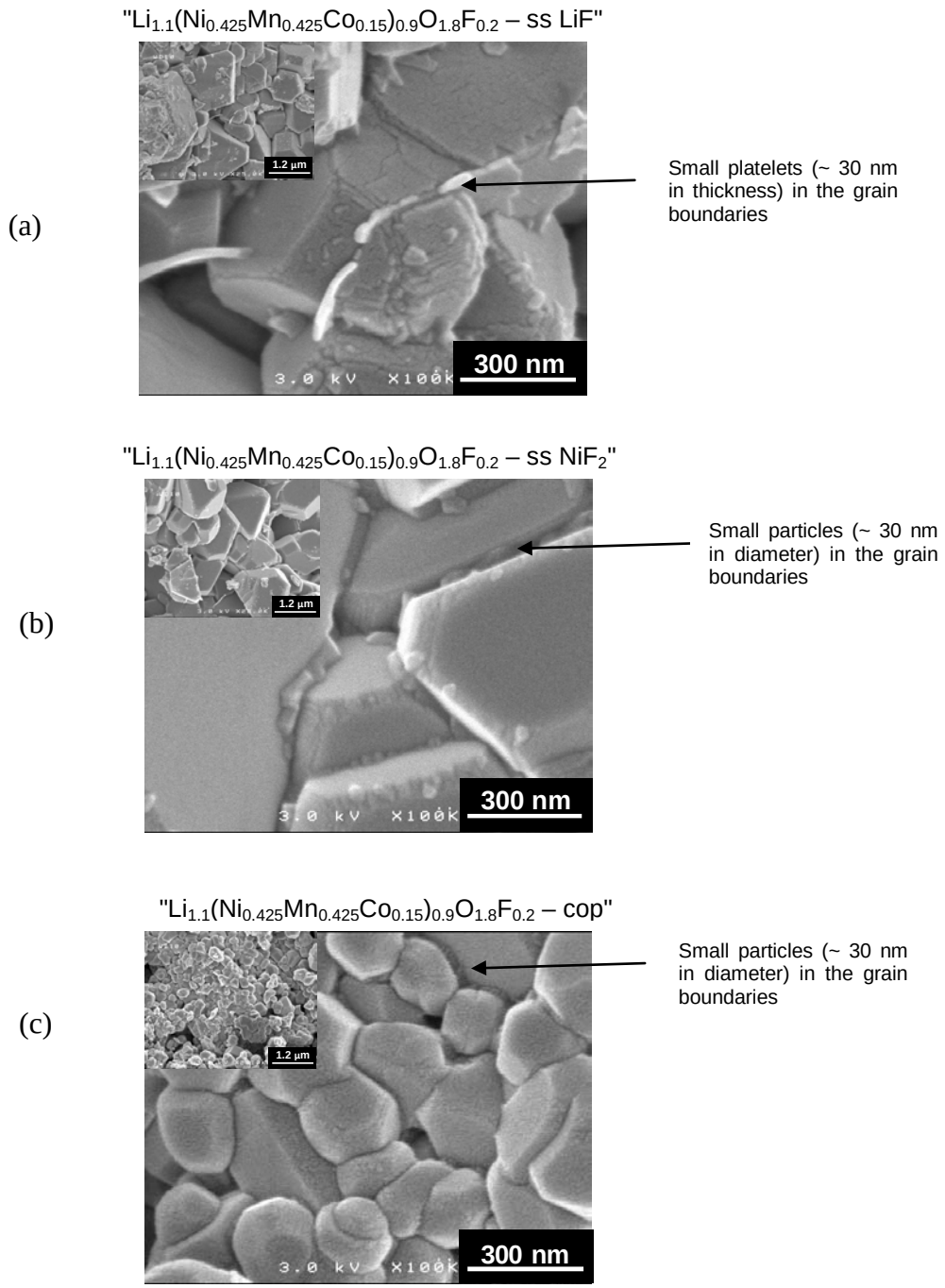


Figure AIII-5 : Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour le matériau "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" synthétisés par voie solide (ss), en utilisant (a) LiF ou (b) NiF_2 comme précurseurs de fluor. Comparaison avec ceux obtenus pour "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-cop" synthétisé en combinant coprécipitation et réaction solide-solide avec LiF comme précurseur de fluor (c).

4. Tests électrochimiques

La **Figure AIII-6** donne l'évolution du potentiel en fonction de la capacité au cours des dix premiers cycles en mode galvanostatique, entre 2 – 4.5 V (vs. Li^+/Li) à un régime constant de C/20, pour des batteries au lithium de laboratoire utilisant ces trois matériaux, caractérisés par une couche de LiF à leur surface, à l'électrode positive. La comparaison avec les résultats obtenus pour le matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$, ne présentant pas de modifications de surface, est également donnée. Pour ces expériences électrochimiques, la masse active a été corrigée de la teneur en LiF.

La capacité réversible obtenue après la 1ère décharge est relativement bonne pour les quatre matériaux, mais plus élevée pour le matériau sans LiF à sa surface (175 $mAh.g^{-1}$ comparés aux 150 - 160 $mAh.g^{-1}$ des matériaux "coatés"). La capacité irréversible est aussi plus élevée pour les matériaux "coatés" (30 - 50 $mAh.g^{-1}$) comparée à celle de l'oxyde lamellaire sans LiF (16 $mAh.g^{-1}$). Enfin, la polarisation, mesurée entre les courbes de charge et de décharge, est significativement plus importante pour le matériau "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-ss NiF_2" (250 mV comparés aux 200 mV pour les autres matériaux).

Cependant, les matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" montrent une meilleure stabilité de la capacité au cours du cyclage ; moins de 6 % de perte de capacité après 10 cycles pour les matériaux coatés avec du LiF, tandis que le matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ (sans fluor) présente une perte de capacité de l'ordre de 16 % après 10 cycles entre 2 - 4.5 V (vs. Li^+/Li).

Ces premiers résultats électrochimiques suggèrent que la présence de LiF tendrait à améliorer la stabilité de la capacité au cours du cyclage – comme cela est aussi reporté dans la littérature pour les matériaux dits oxyfluorés $Li_{1+x}M_{1-x}O_{2-z}F_z$ **[5, 6]**. En fait, comme cela a été reporté pour les matériaux "coatés" par des oxydes **[7]**, bien que les clichés de microscopie aient montré plutôt la présence de petites particules ou de feuillets dans les joints de grain plutôt qu'un enrobage homogène, la modification de la surface des matériaux par la présence de LiF influe probablement localement sur l'interface électrode / électrolyte et permet ainsi d'améliorer la cyclabilité, en minimisant la dégradation de l'électrolyte au niveau de cette surface. D'un point de vue général, les modifications au niveau de l'interface pourraient affecter la stabilité thermique des électrodes positives à l'état chargé, comme nous l'avons décrit précédemment.

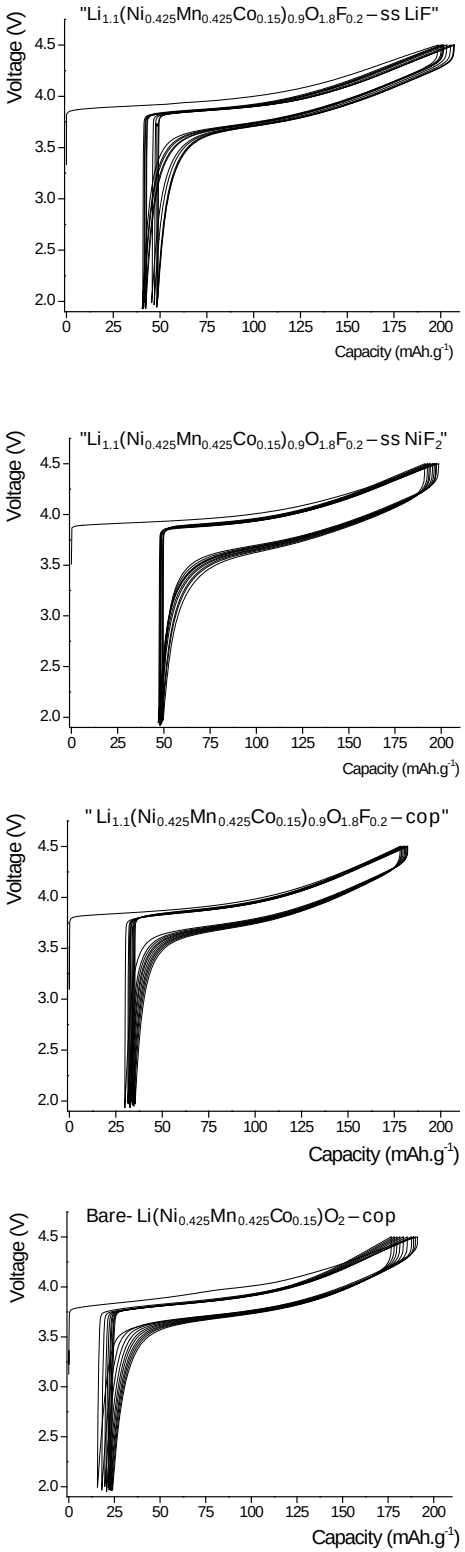


Figure AIII-6 : Evolution du potentiel en fonction de la capacité au cours des dix premiers cycles de charge / décharge (en mode galvanostatique) des batteries Li // "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$", entre 2 et 4.5 V (versus Li^+ / Li) à régime constant C/20. Les capacités réversibles du premier et du dixième cycle sont indiquées pour chaque batterie. Les résultats obtenus pour le matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ sont également donnés à titre de comparaison.

Conclusion

Les matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" ont été préparés selon différentes voies de synthèse, en utilisant LiF ou NiF_2 comme précurseurs de fluor : une première méthode par voie solide (en une seule étape) et une seconde méthode en deux étapes combinant la coprécipitation pour former l'oxyde lamellaire lithié et une réaction solide - solide avec LiF pour former l'oxyfluorure.

Ces méthodes de synthèse sont annoncées dans la littérature comme permettant la formation d'un oxyfluorure lamellaire. Cependant, quelle que soit la voie de synthèse employée, les analyses par RMN MAS du ^{7}Li et du ^{19}F ont mis en évidence que le fluor est présent sous la forme d'un fin dépôt de LiF à la surface des particules du matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ et que par conséquent, les matériaux fluorés $Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$ ne sont pas synthétisés.

Une variation des paramètres de maille est observée par rapport au matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ sans fluor pour les matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" obtenus par voie solide, conforme à celle observée dans la littérature. Néanmoins, une analyse fine des matériaux nous permet d'affirmer que cette variation des paramètres structuraux résulte d'une hétérogénéité des matériaux et donc d'une différence de composition en lithium, nickel, manganèse et cobalt et non pas d'une substitution du fluor à l'oxygène.

La couche de LiF est présente sous la forme de petites particules ou de feuillets fins au niveau des joints de grains (respectivement 30 nm de diamètre et d'épaisseur) : bien que différents précurseurs de fluor et voies de synthèse ont été utilisés, la proximité de LiF avec le matériau paramagnétique s'est révélée rester quasi - identique, ce qui peut expliquer la similitude de la forme des signaux obtenus en RMN MAS du ^{7}Li et du ^{19}F pour les trois composés. Notons aussi que LiF n'est pas présent uniformément à la surface des particules.

Malgré une modification de la surface du matériau plutôt qu'une modification de cœur via une substitution du fluor à l'oxygène, ces matériaux présentent une stabilité au cours du cyclage améliorée par rapport à celle du matériau sans LiF, au moins lors des premiers cycles effectués dans la gamme de potentiels [2 – 4.5 V] à un régime constant de C/20.

Bibliographie

[1] M. Ménétrier, J. Bains, L. Croguennec, A. Flambard, E. Bekaert, C. Jordy, Ph. Biensan, and C. Delmas, "NMR evidence of LiF coating rather than fluorine substitution in $LiNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, n° 12, pp. 3303–3307, 2008.

[2] H.-S. Shin, S.-H. Park, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun, "Effect of fluorine on the electrochemical properties of layered $Li[Ni_{0.43}Co_{0.22}Mn_{0.35}]O_2$ cathode materials via a carbonate process", *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, n° 11, pp. A559–A563, 2005.

[3] M. Kageyama, D. Li, K. Kobayakawa, Y. Sato, and Y.-S. Lee, "Structural and electrochemical properties of $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_{2-x}F_x$ prepared by solid state reaction", *Journal of Power Sources*, vol. 157, n° 1, pp. 494–500, 2006.

[4] Y.-S. He, L. Pei, X.-Z. Liao, and Z.-F. Ma, "Synthesis of $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_{2-z}F_z$ cathode material from oxalate precursors for lithium ion battery", *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 128, n° 2, pp. 139–143, 2007.

[5] G.-H. Kim, J.-H. Kim, S.-T. Myung, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun, "Improvement of high-voltage cycling behavior of surface-modified $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ cathodes by fluorine substitution for Li-ion batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, n° 9, pp. A1707–A1713, 2005.

[6] G.-H. Kim, M.-H. Kim, S.-T. Myung, and Y.K. Sun, "Effect of fluorine on $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_{2-z}F_z$ as lithium intercalation material", *Journal of Power Sources*, vol. 146, n° 1-2, pp. 602–605, 2005.

[7] S.-T. Myung, K. Izumi, S. Komaba, H. Yashiro, H.J. Bang, Y.-K. Sun, and N. Kumagai, "Functionality of oxide coating for $Li[Li_{0.05}Ni_{0.4}Co_{0.15}Mn_{0.4}]O_2$ as positive electrode materials for lithium-ion secondary batteries", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, n° 10, pp. 4061–4067, 2007.

Conclusion Partie A

Dans cette partie, nous avons mis en évidence que la substitution du fluor à l'oxygène dans les oxydes de type $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ n'était pas réalisable par coprécipitation ou par réaction solide-solide mais qu'une couche de LiF était formée à la surface du matériau actif, ne modifiant pas sa structure.

En utilisant différentes techniques de caractérisation (RMN, microscopie électronique à balayage, microsonde électronique, spectrométrie d'électron Auger), nous avons montré que cette couche n'était pas uniforme mais présente sous la forme de petites particules ou de feuillets, respectivement de 30 nm de diamètre ou d'épaisseur, au niveau des joints de grains.

Les matériaux "coatés" avec du LiF présentent une nette amélioration de leur cyclabilité malgré une capacité réversible moindre, en comparaison du matériau non coaté $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$. Par contre, aucune amélioration significative de la stabilité thermique de ces différents matériaux n'est observée à l'état chargé.

Une étude plus approfondie de l'évolution de cette couche de LiF au cours de cyclage et plus particulièrement de son influence sur la composition de l'interphase présente à l'interface matériau actif / électrolyte, notamment par des analyses RMN du ^{7}Li et XPS, serait intéressante à réaliser. Cette étude permettrait d'apporter des éléments de compréhension de cette augmentation de la cyclabilité du matériau en présence de LiF.

Chapitre traitant du mécanisme de dégradation thermique du matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$

Chapitre

Mécanisme de dégradation thermique du matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$

Table des matières

Introduction 125
1. Etude du comportement thermique du matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ à l'état désintercalé 126
2. Etude par diffraction des rayons X in situ en température 132
Conclusion 137
Bibliographie 138

Introduction

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'évolution du comportement thermique des matériaux désintercalés $Li_XNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$. Dans ce but, des analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse et des mesures de diffraction des rayons X in situ en température ont été réalisées sur les phases $Li_XNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ (X = 0.50 et 0.35) afin de corréler les pertes de masse aux modifications structurales observées au cours de l'augmentation de la température.

Nous nous sommes basés sur des travaux antérieurs réalisés au cours de la thèse de M. Guilmard sur les matériaux actifs $Li_XNi_{0.89}Al_{0.16}O_2$ et $Li_XNi_{0.90}Mn_{0.10}O_2$ **[1]** afin d'interprêter les résultats obtenus.

1. Etude du comportement thermique du matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ à l'état désintercalé

Une comparaison de l'évolution en température des matériaux $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ a été réalisée par des analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse (ATG-SM). Notons que le matériau désintercalé $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ a été obtenu à partir du matériau $LiNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ "coaté" par du LiF (z = 0.20). En effet, afin de désintercaler le taux de lithium souhaité (X < 0.5), sans une dégradation majeure de l'électrolyte à haut potentiel, l'utilisation d'un matériau "coaté" par LiF s'est avérée nécessaire. Etant donné les résultats reportés dans la partie A, nous pouvons supposer que la modification de surface du matériau actif par la couche de LiF stabilise l'interface électrolyte / électrode.

Les courbes des cyclages réalisés dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique (Open Circuit Voltage : OCV) afin d'obtenir les matériaux désintercalés $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ sont données à la **Figure C-1a** ; elles ont été obtenues à température ambiante, en mode galvanostatique à faible régime (C/100), en alternant les périodes de charge et les périodes de relaxation (le critère de fin de relaxation est atteint lorsque l'évolution du potentiel est inférieure à 1 mV/h) afin d'être le plus proche possible des conditions d'équilibre thermodynamique. Les matériaux ainsi désintercalés ont été récupérés en boîte à gants sous argon, rincés au DMC afin d'éliminer toute trace de sel et séchés sous vide.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de ces matériaux sont présentés à la **Figure C-2**. Les deux matériaux présentent comme attendu une structure de type α-$NaFeO_2$ (G.E. : R-3m). La comparaison de leurs paramètres de maille, avec ceux du matériau initial $LiNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ est donnée au **Tableau C-1**.

Matériau	$a_{hex.}$ (Å)	$c_{hex.}$(Å)	V (Å^3)	R_{wp} (%)
$LiNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$	2.8793(3)	14.282(3)	102.54(3)	15.1
$Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$	2.832(1)	14.481(8)	100.60(8)	16.2
$Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$	2.8294(8)	14.409(6)	99.90(6)	27.6

Tableau C-1 : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Le Bail des données de diffraction des rayons X des matériaux $Li_XNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ (X = 1 ; 0.50 et 0.35).

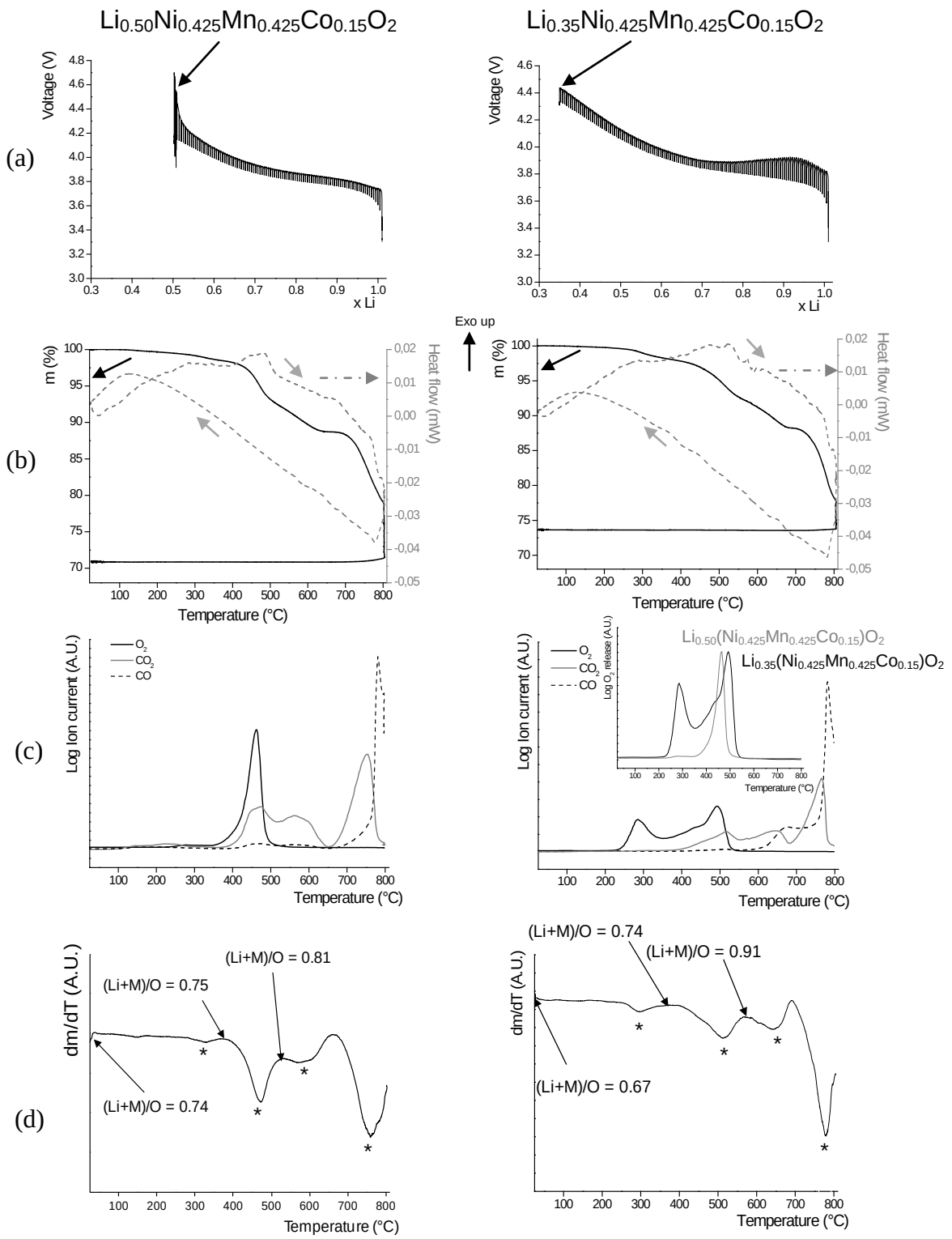


Figure C-1 : Courbes de charge galvanostatique obtenues en mode OCV jusqu'aux compositions $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ pour le matériau d'électrode positive (a). Les analyses thermogravimétriques (b) couplées à la spectrométrie de masse (c) (masse de l'échantillon : ~ 30 mg, vitesse de montée en température : 5°C/min sous argon) sont également données pour ces matériaux. Les rapports molaires (Li + M) / O sont reportés sur le graphe dm / dT = f (Temperature) (dérivée de la courbe thermogravimétrique donnée en (b)) avant et après chaque perte de masse associée à un dégagement d'oxygène (d).

Comme attendu, le paramètre $a_{hex.}$ diminue pour un taux de désintercalation croissant : du fait de l'oxydation des métaux de transition, la distance métal-métal diminue. Le paramètre $c_{hex.}$ des matériaux désintercalés augmente en comparaison de celui du matériau initial, ceci s'explique par l'augmentation des répulsions électrostatiques entre les plans d'oxygène situés de part et d'autre de l'espace interfeuillet lorsque les ions lithium ne font plus écran. Néanmoins, une diminution est comme attendu observée dans le domaine de composition en lithium $0.35 < X < 0.50$ du fait d'une augmentation de la covalence du réseau hôte au cours de la désintercalation, qui devient suffisante pour $X < 0.50$ pour contrebalancer l'absence des ions lithium dans l'espace interfeuillet. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment dans le cadre de la thèse de N. Tran **[2]**. Globalement, nous avons une diminution du volume du matériau désintercalé (de 102.5 $Å^3$ pour le matériau $LiNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ à 99.9 $Å^3$ pour le matériau $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$).

Sur la **Figure C-1b**, aucune perte de masse n'est décelée avant 200°C. Dans le domaine de température 200°C – 800°C, la perte de masse totale est quasi-similaire pour les deux matériaux désintercalés, soit près de 30 % pour le matériau $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et près de 28 % pour le matériau $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$. La courbe thermodifférentielle ATD du matériau $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ montre une succession de réactions exothermiques entre 100°C et 680°C et celle du matériau $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ entre 100°C et 750°C ; vers 800°C une réaction endothermique a lieu dans les deux cas. Ces différentes transitions de phase sont irréversibles, comme le montrent les courbes ATG et ATD obtenues en refroidissement.

Pour les deux matériaux désintercalés $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$, quatre pics de pertes de masse, notées par des "*", sont observées sur les courbes dérivées données à la **Figure C-1d**. L'analyse des gaz réalisée par spectrométrie de masse est reportée à la **Figure C-1c**, elle montre que ces pics de pertes de masse correspondent à des dégagements d'oxygène, de dioxyde de carbone (CO_2) et de monoxyde de carbone (CO). La présence de ces oxydes de carbone peut avoir différentes origines. Il est bien connu qu'une fine couche de Li_2CO_3 est présente à la surface des matériaux lamellaires **[3, 4]** et qu'elle peut se décomposer en dioxyde de carbone à haute température. Néanmoins, notons que cette décomposition a lieu à une température supérieure à 730°C et qu'elle ne permet donc pas d'expliquer le dégagement gazeux observé à partir de 400°C. De plus, comme nous l'avons montré dans le Chapitre 1 de la partie A, les analyses RMN du ^7Li ont de toute façon montré que le matériau initial contenait très peu de carbonate de lithium.

L'électrode positive contient par contre du noir de carbone (5 wt %) qui peut réagir avec l'oxygène dégagé lors de la dégradation du matériau actif pour former du CO_2 puis à plus haute température du CO. Aurbach et *al.* a également reporté que des réactions pouvaient se produire entre les solvants de l'électrolyte et l'électrode positive par attaque nucléophile de l'oxygène O^{2-}, mais aussi par l'oxydation et la précipitation d'espèces oxydées telles que les sels insolubles pouvant ainsi former un film à la surface de l'électrode positive composé de carbonates de lithium **[4, 5]**. Une autre origine possible à la présence de CO et de CO_2 est que les espèces $ROCO_2Li$ formées à l'électrode négative (résultant de la réaction du sel de lithium $LiPF_6$ avec les solvants de l'électrolyte et formant la couche de passivation) saturent la solution et sont finalement reprécipitées à l'électrode positive **[5]**, la décomposition de ces espèces se produit vers 300° - 400°C avec la formation d'oxydes de carbone comme cela a été reporté par Kominato et *al.* **[6]**.

Les expériences électrochimiques réalisées pour former les matériaux $Li_XNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ ont été effectuées jusqu'à des potentiels élevés (> 4.4 V) et à des régimes très lents, favorisant ainsi toutes les réactions parasites de dégradation de l'électrolyte. Comme cela apparaît à la **Figure C-1c**, jusqu'à 400°C le dégagement gazeux majoritaire est celui du dioxygène. Entre 400°C et 500°C, les gaz O_2 et CO_2 sont simultanément détectés dans une quantité moindre pour CO_2. De 500°C jusqu'à 650°C, le dégagement de CO_2 est principalement détecté alors qu'à plus hautes températures, le monoxyde de carbone CO ($CO_2 + C \rightarrow 2\ CO$) est le principal gaz dégagé.

Comme cela est montré en insert de la **Figure C-1c**, la comparaison des courbes de dégagement d'oxygène présente un début de dégagement d'O_2 à 235°C pour les deux matériaux désintercalés. Néanmoins, pour le matériau $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ un seul pic correspondant à un dégagement d'oxygène est détecté, contrairement à ce qui est observé pour le matériau $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ pour lequel deux pics de dégagements d'O_2 sont visualisés. Ce "second" dégagement d'oxygène se produit en plusieurs étapes ; ceci montre le caractère complexe du processus de décomposition.

Afin de calculer l'évolution du rapport molaire (Li + M) / O dans le matériau d'électrode, nous avons uniquement considéré ce dégagement d'oxygène. La **Figure C-1d** présente l'évolution de la dérivée dm / dT en fonction de la température ainsi que l'évolution du rapport molaire (Li + M) / O observée jusqu'à 570°C. Nous remarquons que ce rapport molaire augmente, de 0.74 et 0.67 respectivement pour les matériaux $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ à 0.81 et 0.91 vers 600°C.

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus après des analyses thermogravimétriques réalisées jusqu'à 600°C et 800°C sont présentés à la **Figure C-2** pour les deux matériaux $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$, ils sont comparés à ceux des matériaux initiaux (c.à.d. non chauffés). Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus après une analyse thermogravimétrique réalisée jusqu'à 600°C et suivie d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante, montrent que pour le matériau $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$, un mélange de phases de type NaCl (décrite dans le groupe d'espace Fm3m) est obtenu alors que pour le matériau $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$, une phase de type spinelle (décrite dans le groupe d'espace Fd3m) est présente aux côtés d'un mélange de phases de type NaCl. A 800°C, quelle que soit la composition en lithium de la phase initiale, une phase de type NaCl est observée, avec également la présence de métal (nickel et/ou cobalt).

A haute température, il y a en effet une réduction partielle des oxydes de métaux de transition en métaux. Yang et *al.* **[7]** et Shao-Horn et *al.* **[8]** ont également observé ce phénomène (formation de nickel métallique), mais dans une moindre mesure car leurs expériences avaient été réalisées à plus basse température : respectivement à 450°C pour le matériau $Li_{0.33}NiO_2$ et à 600°C pour le matériau réintercalé $Li_{0.9}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_2$.

Afin de déterminer avec plus de précision les températures auxquelles les transitions de phase se produisent, ainsi que le mécanisme de dégradation thermique du matériau $Li_XNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ à l'état chargé, nous avons réalisé des analyses de diffraction des rayons X in situ en température pour les matériaux désintercalés $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$.

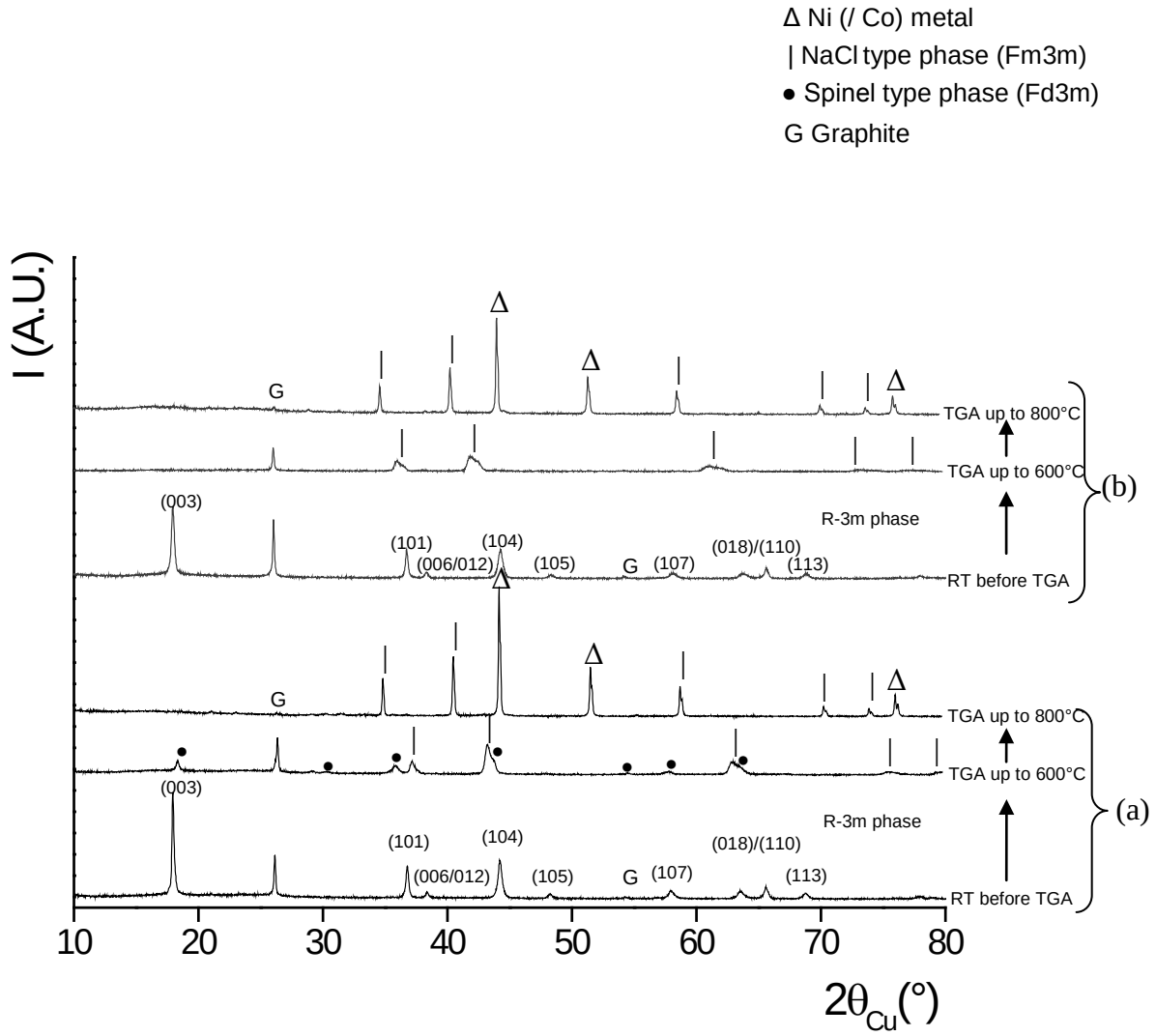


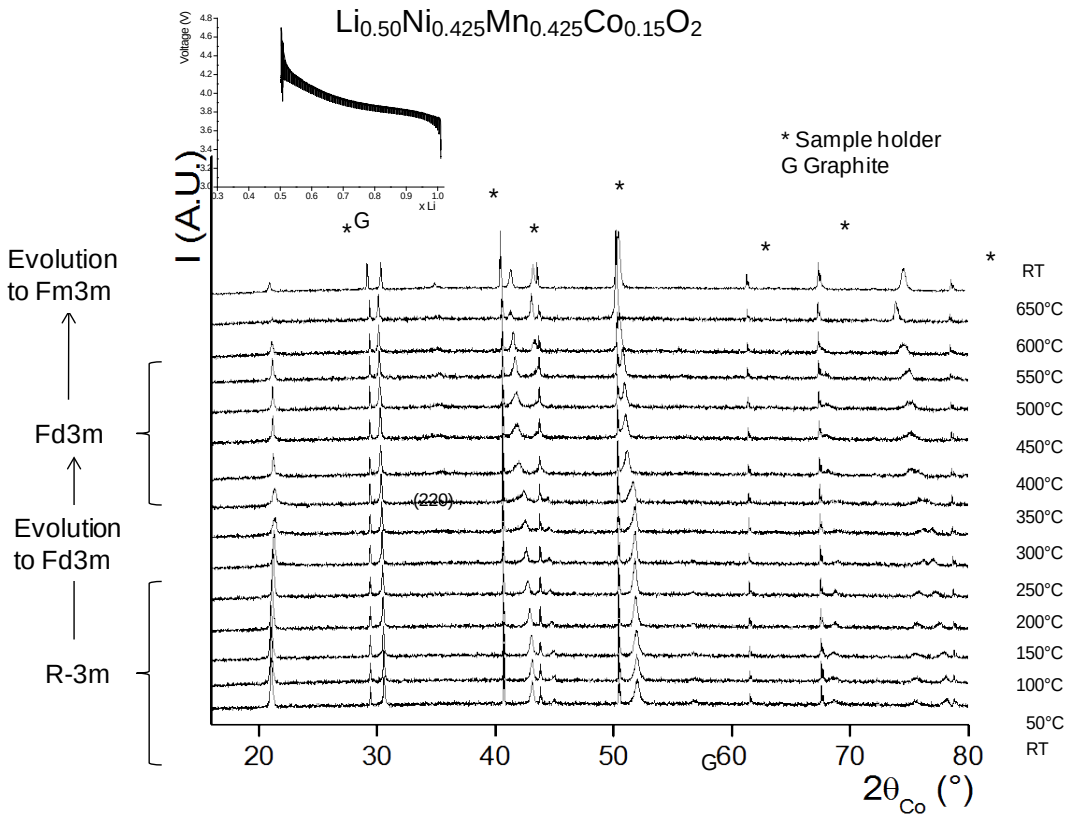
Figure C-2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux désintercalés $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ (a) et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ (b) obtenus après des analyses thermogravimétriques réalisées jusqu'à 600°C et 800°C, sous argon et suivies d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante. Comparaison avec les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux initiaux.

2. Etude par diffraction des rayons X in situ en température

La **Figure C-3** présente les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus in situ en température pour les matériaux désintercalés $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$.

Pour les deux matériaux, une évolution de la phase lamellaire (G.E. : R-3m) vers une phase de type spinelle (G.E. : Fd3m) se produit aux alentours de 300° - 350°C pour le matériau $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et entre 150° et 400°C pour le matériau $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ en bon accord avec une stabilité moindre de la phase la plus désintercalée. La présence du pic (220) vers 35° (2θ) est par exemple caractéristique de la présence d'une phase de type spinelle. Par la suite, l'évolution se poursuit, de la phase de type spinelle vers une phase de type NaCl (G.E. : Fm3m). Cette seconde étape est achevée dès 600°C pour le matériau $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ alors qu'elle est seulement initiée pour le matériau $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$, comme le confirment également les résultats reportés à la **Figure C-2**. Pour le matériau $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$, la phase de type NaCl est en effet obtenue pure à 600°C, la transition entre la structure de type spinelle et celle de type NaCl s'effectuant en moins de 50°C entre 550°C et 600°C. Par contre, pour le matériau $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$, les diagrammes de diffraction des rayons X observés à 600°C, 650°C et après un retour à l'ambiante résultent encore d'un mélange de phases de type spinelle et de type NaCl. Ensuite, une réduction partielle de la phase de type NaCl en métaux (Ni ou Co) est observée dès 650°C pour le matériau $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et à plus haute température pour le matériau $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ (**Figure C-2**).

L'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X est particulièrement difficile dans les domaines de transition car ils résultent d'un mélange de phases, présentant des distributions cationiques non idéales car elles sont obtenues par des migrations cationiques à des températures modérées et non pas lors de recuits à haute température. La largeur des raies de diffraction tend en effet à augmenter dans ces domaines intermédiaires. La phase de type spinelle est obtenue à une température quasi-similaire pour les deux matériaux (vers 400° - 450°C) mais avec un domaine de stabilité plus étendu pour la structure lamellaire du matériau de composition $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$. La **Figure C-4** montre l'évolution du rapport $c_{hex.}$ / $a_{hex.}$ de la phase lamellaire en fonction de la température pour les matériaux désintercalés $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ jusqu'à l'obtention de la phase de type spinelle. Le rapport $c_{hex.}$ / $a_{hex.}$ diminue, avant de se stabiliser vers 300° - 350°C, températures à partir desquelles un mélange d'une phase lamellaire et d'une phase de type spinelle est détecté.



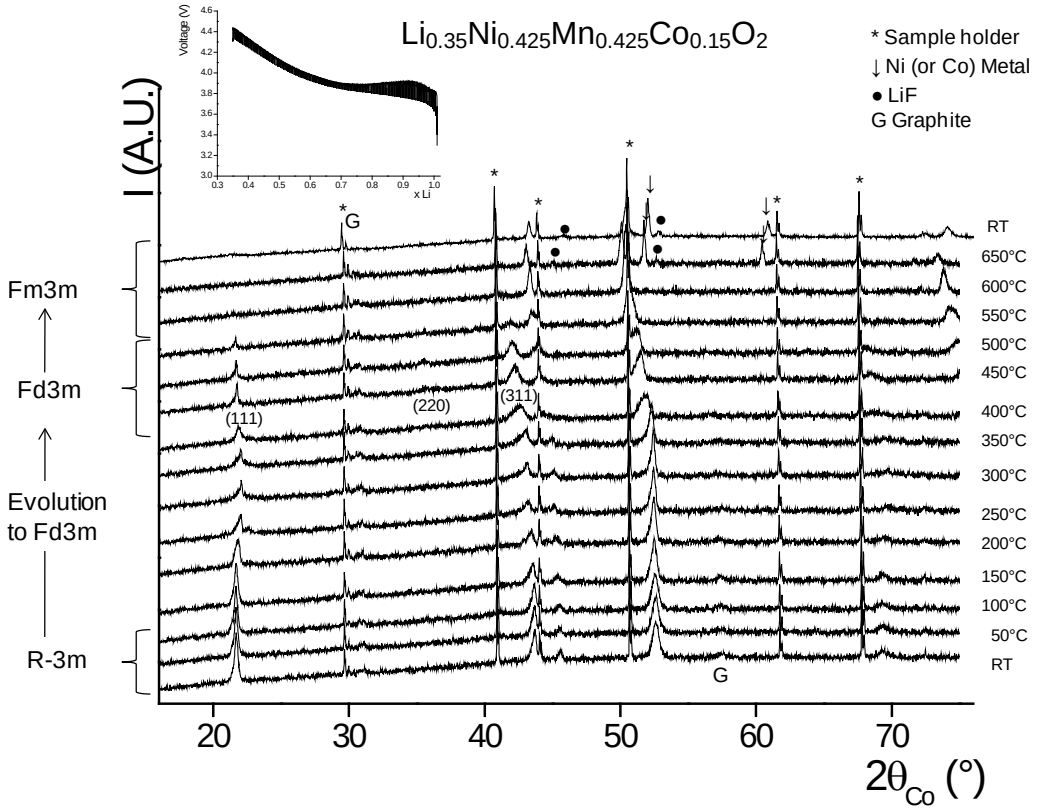


Figure C-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X in situ en température des matériaux désintercalés $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ (vitesse de montée en température : 5°C/min, durée de stabilisation avant chaque acquisition : 10 min, durée de l'acquisition 1 h).

Cette évolution du rapport $c_{hex.}$ / $a_{hex.}$ traduit une augmentation du caractère tridimensionnel de la structure lamellaire avec une migration des cations du feuillet vers l'espace interfeuillet.

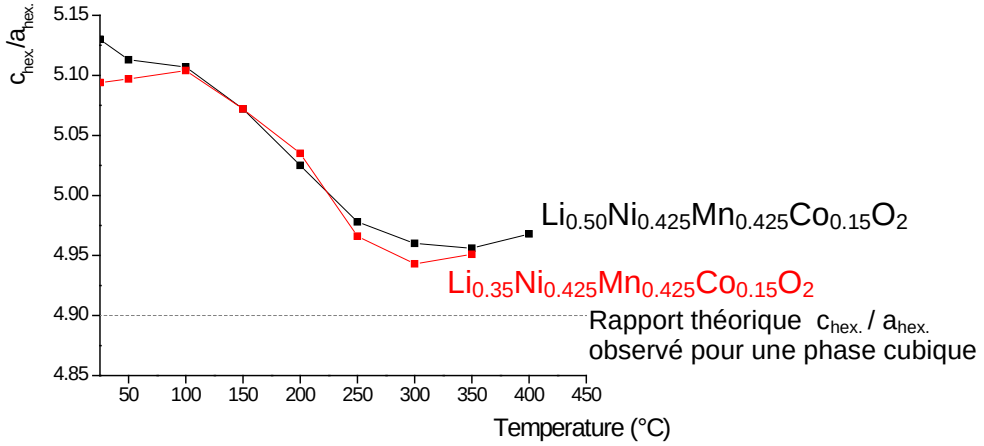


Figure C-4 : Evolution du rapport $c_{hex.}$ / $a_{hex.}$ de la phase lamellaire en fonction de la température pour les matériaux désintercalés $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$. Les paramètres $a_{hex.}$ et $c_{hex.}$ ont été déterminés à partir de l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés in situ en fonction de la température.

Bien que le matériau $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ soit plus désintercalé, la stabilité thermique des deux matériaux désintercalés est identique jusqu'à 400°C, mais aux températures plus élevées une plus grande stabilité thermique de la phase de type spinelle est observée pour le matériau $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$. Pour les deux matériaux désintercalés $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$, ces transitions de phase sont comme attendu irréversibles, le diagramme de diffraction des rayons X enregistré après refroidissement à température ambiante est similaire à celui obtenu à 650°C.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux issus des mesures thermogravimétriques. Comme le montre la **Figure C-1d** pour le matériau $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$, le rapport molaire (Li + M) / O initial est de 0.74. La première étape du mécanisme de dégradation thermique a donc lieu sans perte d'oxygène car le rapport molaire est déjà égal au rapport théorique (Li + M) / O $((Li + M) / O)_{th.} = ¾$) d'une phase de type spinelle LiM_2O_4. La seconde étape s'effectue quant à elle avec une perte d'oxygène, le rapport molaire (Li + M) / O évolue de 0.75 à 0.81 en bon accord avec la formation d'un mélange de phases de type spinelle ($((Li + M) / O)_{th.} = ¾$) et de type NaCl ($((Li + M) / O)_{th.} = 1$). Pour le matériau $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$, le rapport molaire (Li + M) / O initial est seulement de 0.67 (soit inférieur à ¾), la première étape du mécanisme de dégradation thermique a donc lieu avec une perte d'oxygène pour atteindre vers 400°C un rapport molaire (Li + M) / O de 0.74 en bon accord avec la formation d'une phase de type spinelle. La seconde étape se fait également avec une perte d'oxygène, le rapport molaire (Li + M) / O augmente, indiquant la formation de la phase de type NaCl.

Ces résultats sont en bon accord avec le mécanisme de dégradation thermique de phases de type Li_XNiO_2 substitués (riches en nickel trivalent), déterminé au laboratoire dans le cadre de la thèse de M. Guilmard **[9, 10]** et avec des résultats plus récents **[7, 8]** reportés par exemple pour des phases de type $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ riches en nickel divalent et en manganèse tétravalent.

Comme le montre la **Figure C-5** dans le cas du matériau $Li_{0.50}NiO_2$, la première étape du mécanisme de dégradation thermique de ces matériaux lamellaires consiste en la formation de la phase de type spinelle (décrite dans le groupe d'espace Fd3m) et la seconde en la formation de la phase de type NaCl (décrite dans le groupe d'espace Fm3m) ; ces deux transitions de phase résultent de migrations cationiques via des sites tétraédriques, avec ou sans (pour la première étape) perte d'oxygène. La phase lamellaire présente une majorité de métaux de transition dans les sites octaédriques du feuillet. Dans une description de type lamellaire, la phase spinelle est quant à elle caractérisée par ¾ des métaux de transition dans les sites octaédriques du feuillet et ¼ dans les sites octaédriques de l'espace interfeuillet, qui dans le cas discuté ici ont migré depuis le feuillet. La phase de type NaCl est quant à elle caractérisée par une distribution statistique des métaux de transition entre les sites octaédriques du feuillet et de l'espace interfeuillet et résulte donc de la migration de métaux de transition du feuillet vers l'espace interfeuillet et de lithium de l'espace interfeuillet vers le feuillet.

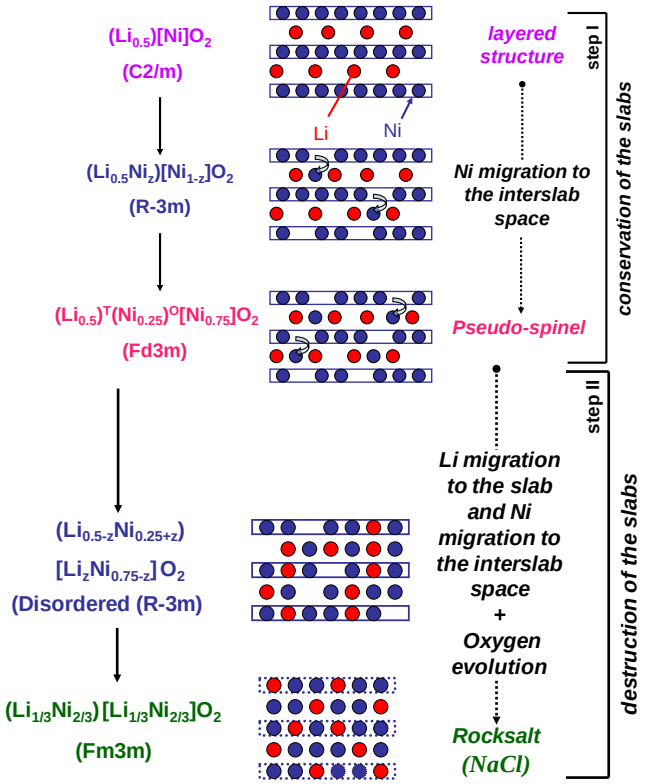


*Figure C-5 : Représentation schématique des modifications structurales observées pour $Li_{0.50}NiO_2$ au cours du processus de dégradation thermique **[9]**.*

Pour une composition donnée en métaux de transition, les températures de transition dépendent, comme discuté dans le cadre de la thèse de M. Guilmard **[1, 9]**, de la teneur en lithium et du degré d'oxydation moyen des métaux de transition. En effet, lors de la désintercalation du lithium, le degré d'oxydation moyen des métaux de transition augmente via l'oxydation des ions nickel (et cobalt) en Ni^{4+} (et Co^{4+}), pour la compensation des charges. Ces ions, instables, tendent à se réduire avec une perte d'oxygène lors d'une augmentation de la température et à des températures d'autant plus basses que le nombre d'ions instables augmente. De plus, une désintercalation des ions lithium au cours de la charge induit une diminution de la quantité de piliers dans l'espace interfeuillet, ainsi qu'une diminution du caractère "tridimensionnel" de la structure et par conséquent une augmentation de l'instabilité de la structure lors d'une augmentation de la température.

La composition en métaux de transition, comme nous le verrons dans la partie suivante, influe également sur la stabilité thermique des matériaux désintercalés. La modification du champ cristallin via des substitutions cationiques peut en effet modifier la stabilité des ions Ni^{4+} et Co^{4+} dans les sites octaédriques du feuillet. De plus, la stabilité de certains ions (par exemple Al^{3+}) dans les sites tétraédriques, intermédiaires entre les sites octaédriques du feuillet et ceux de l'espace interfeuillet, va aussi jouer sur les températures des transitions de phase et sur l'étendue des domaines de stabilité thermique des différentes structures.

Conclusion

Cette étude a permis de déterminer le mécanisme de dégradation thermique des phases $Li_XNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ riches en nickel divalent, en manganèse tétravalent et en cobalt trivalent. Nous avons montré que ce mécanisme est similaire à celui qui a été déterminé au laboratoire dans le cadre de la thèse de M. Guilmard pour des phases de type Li_xNiO_2 substituées (riches en nickel trivalent).

En combinant des analyses par diffraction des rayons X in situ en température et des analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse, deux transitions de phase ont pu être mises en évidence. La première consiste en la transition d'une structure lamellaire vers une structure de type spinelle, vers 400°C. Une migration cationique de métaux de transition a lieu du feuillet vers l'espace interfeuillet via les sites tétraédriques et se traduit donc par une diminution du caractère bidimensionnel de la structure au cours de la transformation. Cette transition s'effectue avec ou sans perte d'oxygène selon que le rapport (Li + M) / O soit supérieur ou inférieur à ¾ (rapport théorique observé pour une phase de type spinelle idéale LiM_2O_4). La seconde transition consiste en la transition d'une structure de type spinelle vers une structure de type NaCl, elle a lieu vers 600°C. Elle résulte en la migration de cations de transition du feuillet vers l'espace interfeuillet et d'ions lithium de l'espace interfeuillet vers le feuillet jusqu'à l'établissement d'une occupation statistique des deux sites par les ions Li^+ et M^{n+}. Cette seconde transition s'effectue avec une perte systématique d'oxygène.

Pour des teneurs décroissantes en lithium dans la structure, les températures de transition diminuent et les domaines de stabilité thermique des phases de type spinelle et de type NaCl se réduisent. Ceci résulte de la présence d'une plus grande quantité d'ions de métaux de transition instables (Ni^{4+} et Co^{4+}) dans la structure mais aussi d'une quantité moindre d'ions lithium dans l'espace interfeuillet. A température plus élevée (> 600°C), une réduction partielle des oxydes de métaux de transition a été observée. Le dégagement de monoxyde de carbone observé au cours de la dégradation du matériau d'électrode résulterait de l'oxydation du noir de carbone et/ou de la décomposition des produits de dégradation de l'électrolyte présents à la surface de l'électrode positive.

Bibliographie

[1] M. Guilmard, *Etude de matériaux d'électrode positive dérivés de $LiNiO_2$ pour batteries lithium-ion. Compréhension du mécanisme de dégradation thermique des phases désintercalées*, PhD thesis, Université de Bordeaux, 2002.

[2] N. Tran, *Etude des phases $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ en tant que matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion. Effets de la surlithiation sur les propriétés structurales et électrochimiques*, PhD thesis, Université de Bordeaux, 2003.

[3] M. Menetrier, C. Vaysse, L. Croguennec, C. Delmas, C. Jordy, F. Bonhomme, and P. Biensan, " ^{7}Li and ^{1}H MAS NMR observation of interphase layers on lithium nickel oxide based positive electrodes of lithium-ion batteries", *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, n° 6, pp. A140–A143, 2004.

[4] D. Aurbach, B. Markovsky, M. D. Levi, E. Levi, A. Schechter, M. Moshkovich, and Y. Cohen, "New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, pp. 95–111, 1999.

[5] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, and D. Kovacheva, "Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 165, n° 2, pp. 491–499, 2007.

[6] A. Kominato, E. Yasukawa, N. Sato, T. Ijuuin, H. Asahina, and S. Mori, "Analysis of surface films on lithium in various organic electrolytes", *Journal of Power Sources*, vol. 68, n° 2, pp. 471–475, 1997.

[7] W.-S. Yoon, K. Y. Chung, M. Balasubramanian, J. Hanson, J. McBreen, and X.-Q. Yang, "Time-resolved XRD study on the thermal decomposition of nickel-based layered cathode materials for li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 163, n° 1, pp. 219–222, 2006.

[8] N. Yabuuchi, Y.-T. Kim, H. H. Li, and Y. Shao-Horn, "Thermal instability of cycled $Li_xNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ electrodes: An in situ synchrotron X-ray powder diffraction study", *Chemistry of Materials*, vol. 20, n° 15, pp. 4936–4951, 2008.

[9] M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux, and C. Delmas, "Thermal stability of lithium nickel oxide derivatives. Part I: $Li_xNi_{1.02}O_2$ and $Li_xNi_{0.89}Al_{0.16}O_2$ (x = 0.50 and 0.30)", *Chemistry of Materials*, vol. 15, n° 23, pp. 4476–4483, 2003.

[10] M. Guilmard, L. Croguennec, and C. Delmas, "Thermal stability of lithium nickel oxide derivatives. Part II: $Li_xNi_{0.70}Co_{0.15}Al_{0.15}O_2$ and $Li_xNi_{0.90}Mn_{0.10}O_2$ (x = 0.50 and 0.30). Comparison with $Li_xNi_{1.02}O_2$ and $Li_xNi_{0.89}Al_{0.16}O_2$", *Chemistry of Materials*, vol. 15, n° 23, pp. 4484–4493, 2003.

Partie B

Caractérisations structurales et électrochimiques de phases $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y-z}Al_z)_{1-x}O_2$:

Effet de la substitution de l'aluminium au cobalt

Introduction

Les applications pour les véhicules électriques et hybrides (HEV) nécessitent des batteries de haute puissance et présentant une bonne stabilité thermique à l'état chargé. La puissance des batteries est liée à l'impédance ou à la résistance interne de la batterie **[1]** et une perte de capacité n'est pas nécessairement reliée à une perte de puissance, et vice-versa. Par conséquent, il est essentiel de développer de nouveaux matériaux d'électrodes positives pour batteries Li-ion présentant des impédances faibles et stables **[2]**.

Le matériau $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ est actuellement utilisé dans les batteries (Saft) pour l'application véhicules électriques et hybrides. De nombreuses études, réalisées notamment au laboratoire, ont en effet permis l'optimisation de $LiNiO_2$ comme matériau d'électrode positive via la substitution partielle du cobalt et de l'aluminium au nickel **[2, 3, 4]**. La substitution au cobalt a principalement permis d'augmenter la cyclabilité du matériau via une augmentation du caractère bidimensionnel de sa structure tandis que la substitution à l'aluminium a conduit à une stabilisation du matériau à l'état chargé lors d'une augmentation de la température **[5, 6, 7, 8, 9]**.

Les matériaux lamellaires à base de nickel et de manganèse sont prometteurs et une bonne alternative au matériau $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$. Parmi eux, $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ est a priori l'un des matériaux le plus attractif du fait de sa capacité théorique de 280 $mAh.g^{-1}$ **[10, 11, 12]**. Néanmoins, à cause d'un taux d'ions Ni^{2+} élevé dans l'espace interfeuillet **[13]**, la diffusion du lithium est relativement faible au sein de la structure, ce qui en fait un matériau non satisfaisant pour l'application HEV. L'oxyde lamellaire $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, initialement proposé par Ohzuku et *al.* **[14]**, est un autre candidat susceptible de remplacer $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ **[15]**. Il présente également de nombreux avantages, tels qu'une capacité réversible supérieure à 200 $mAh.g^{-1}$ dans la gamme de potentiel 2.5 – 4.6 V et une bonne stabilité thermique à l'état chargé (supérieure à celle du matériau $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$) **[16, 17, 18]**. Néanmoins, ce matériau est plus reconnu pour ses performances électrochimiques dans des applications dites Energie, plutôt que Puissance.

C'est pourquoi l'optimisation de nouveaux matériaux d'électrode pour l'application HEV doit viser une amélioration des performances électrochimiques en Puissance tout en maintenant une excellente stabilité thermique à l'état chargé.

Peu d'études ont été menées à ce jour pour déterminer l'effet d'une substitution de l'aluminium à un métal de transition sur les systèmes $Li(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})O_2$. Les premiers résultats ont montré que ces matériaux, utilisés en tant qu'électrode positive, présentent de

bonnes performances électrochimiques en batteries et notamment, fait intéressant, une meilleure cyclabilité à fort régime même si la capacité est plus faible que celle obtenue pour le matériau $Li(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})O_2$ non substitué **[19, 20, 21, 22, 23]**.

Dans le but d'augmenter la durée de vie, la puissance et notamment la stabilité thermique à l'état chargé de $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})_{1-x}O_2$, l'objectif de ce travail était de tenter d'optimiser la composition de ce matériau riche en manganèse tétravalent pour l'application HEV. Le système $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y-z}Al_z)_{1-x}O_2$ a donc été choisi, compte tenu des résultats prometteurs mentionnés précédemment.

La partie exploratoire qui nous a permis de déterminer les paramètres de synthèse nécessaires à l'obtention de performances électrochimiques optimisées pour les matériaux $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y-z}Al_z)_{1-x}O_2$ est résumée sous la forme de tableaux donnés en annexe de cette partie à la page 209 (Tableaux 1 à 15).

Nous avons notamment étudié l'impact :

- du taux de surlithiation Li / M,
- de la composition en métaux de transition Ni/Mn/Co,
- de la teneur en aluminium,
- de la précalcination à 500°C,
- de la température de calcination (900°C, 950°C ou 1000°C),
- de la durée du traitement thermique (15 min, 1 h, 2 h ou 12 h),
- du mode de traitement thermique (montée et descente en température à 2°C/min, soit la synthèse dite "longue" ou introduction directement dans le four à la température du traitement thermique puis une trempe à l'air, synthèse dite "courte").

Il a été *in fine* mis en évidence qu'afin d'obtenir des matériaux purs avec une distribution de taille de particules relativement homogène et présentant des propriétés électrochimiques intéressantes, les conditions de synthèse suivantes devaient être réunies :

- un excès de lithium par rapport aux métaux de transition, tel que le rapport Li / M soit au moins égal à 1.08, afin de palier la perte de l'alcalin au cours des traitements thermiques, d'éviter par exemple la formation d'une impureté de type spinelle et par conséquent de contrôler la composition et la valence des ions du matériau actif,
- une composition optimale en métaux de transition (Ni : Mn : Co : Al) (40 : 40 : 20-z : z) et notamment en cobalt. La teneur en cobalt permettant d'optimiser le caractère bidimensionnel de la structure et par conséquent la cyclabilité du système.

Mais aussi, dans une moindre mesure :

- une étape de précalcination à 500°C (durant 5 h avec des vitesses de montée et de descente en température égales à 2°C/min). Cette étape est nécessaire afin d'obtenir une distribution de taille de particules homogène,
- une calcination de 2 h à 950°C (introduction directement dans le four à 950°C puis refroidissement via une trempe à l'air).

Dans une première partie, nous étudierons les propriétés structurales et électrochimiques des matériaux optimisés de formulation $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$ (z = 0 ; 0.05 et 0.10) et dans une seconde partie, nous présenterons les résultats de tests de type Puissance réalisés pour des batteries de type 4/5A CEC (Cylindrical Electrical Cell) avec le matériau $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{1-x}O_2$ comme électrode positive.

Bibliographie

[1] K. Amine, C. H. Chen, J. Liu, M. Hammond, A. Jansen, D. Dees, I. Bloom, D. Vissers, and G. Henriksen, "Factors responsible for impedance rise in high power lithium ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, pp. 684–687, 2001.

[2] C. H. Chen, J. Liu, M. E. Stoll, G. Henriksen, D. R. Vissers, and K. Amine, "Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 128, n° 2, pp. 278–285, 2004.

[3] M. Guilmard, A. Rougier, M. Grüne, L. Croguennec, and C. Delmas, "Effects of aluminum on the structural and electrochemical properties of $LiNiO_2$", *Journal of Power Sources*, vol. 115, n° 2, pp. 305–314, 2003.

[4] K. Amine, J. Liu, I. Belharouak, S.-H. Kang, I. Bloom, D. Vissers, and G. Henriksen, "Advanced cathode materials for high-power applications", *Journal of Power Sources*, vol. 146, n° 1-2, pp. 111–115, 2005.

[5] G. X. Wang, S. Zhong, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, and H. K. Liu, "$LiAl_\delta Ni_{1-\delta}O_2$ solid solutions as cathodic materials for rechargeable lithium batteries", *Solid State Ionics*, vol. 116, pp. 471–477, 1999.

[6] Y.-I. Jang, B. Huang, H. Wang, G.R. Maskaly, G. Ceder, D. R. Sadoway, Y.-M. Chiang, H. Liu, and H. Tamura, "Synthesis and characterization of $LiAl_yCo_{1-y}O_2$ and $LiAl_yNi_{1-y}O_2$", *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, pp. 589–593, 1999.

[7] M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux, and C. Delmas, "Thermal stability of lithium nickel oxide derivatives. Part I: $Li_xNi_{1.02}O_2$ and $Li_xNi_{0.89}Al_{0.16}O_2$ (x = 0.50 and 0.30)", *Chemistry of Materials*, vol. 15, n° 23, pp. 4476–4483, 2003.

[8] I. Belharouak, D. Vissers and K. Amine, "Thermal Stability of the $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ Cathode in the Presence of Cell Components", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n° 11, pp. A2030–A2035, 2006.

[9] S. Madhavi, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, and S. F. Y.Li, "Effect of aluminium doping on cathodic behaviour of $LiNi_{0.7}Co_{0.3}O_2$", *Journal of Power Sources*, vol. 93, n° 1-2, pp. 156-162, 2001.

[10] K. Ariyoshi, T. Ichikawa, and T. Ohzuku, "Structural change of $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ during charge and discharge in nonaqueous lithium cells", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, n° 5-6, pp. 1238–1241, 2008.

[11] X. Meng, S. Dou, and W.-l. Wang, "High power and high capacity cathode material $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ for advanced lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 184, n° 2, pp. 489–493, 2008.

[12] W.-S. Yoon, C.P. Grey, M. Balasubramanian, X.-Q. Yang, and J. McBreen, "In situ X-ray absorption spectroscopic study on $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ cathode material during electrochemical cycling", *Chemistry of Materials*, vol. 15, n° 16, pp. 3161–3169, 2003.

[13] J. Breger, N. Dupre, P.J. Chupas, P.L. Lee, Th. Proffen, J.B. Parise, and C.P. Grey, "Short- and long-range order in the positive electrode material, $Li(NiMn)_{0.5}O_2$: A joint X-ray and neutron diffraction, pair distribution function analysis and NMR study", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 20, pp. 7529–7537, 2005.

[14] T. Ohzuku and Y. Makimura, "Layered lithium insertion material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for lithium-ion batteries", *Chemistry Letters*, vol. 30, n° 7, pp. 642–643, 2001.

[15] B.J. Hwang, Y.W. Tsai, D. Carlier, and G. Ceder, "A combined computational / experimental study on $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$", *Chemistry of Materials*, vol. 15, n° 19, pp. 3676–3682, 2003.

[16] Y. Liang, X. Han, X. Zhou, J. Sun, and Y. Zhou, "Significant improved electrochemical performance of $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ cathode on volumetric energy density and cycling stability at high rate", *Electrochemistry Communications*, vol. 9, n° 5, pp. 965–970, 2007.

[17] S.-H. Park, S.-H. Kang, I. Belharouak, Y.K. Sun, and K. Amine, "Physical and electrochemical properties of spherical $Li_{1+x}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{1-x}O_2$ cathode materials", *Journal of Power Sources*, vol. 177, n° 1, pp. 177–183, 2008.

[18] Y.-B. He, Z.-Y. Tang, Q.-S. Song, H. Xie, Q.-H. Yang, Y.-G. Liu, and G.-W. Ling, "Preparation and characterization of 18650 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ /graphite high power batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 185, n° 1, pp. 526–533, 2008.

[19] D. Liu, Z. Wang, and L. Chen, "Comparison of structure and electrochemistry of Al- and Fe-doped $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$", *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 20, pp. 4199–4203, 2006.

[20] S.-K. Hu, T.-C. Chou, B.-J. Hwang, and G. Ceder, "Effect of Co content on performance of $LiAl_{1/3-x}Co_xNi_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ compounds for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 160, n° 2, pp. 1287–1293, 2006.

[21] F. Zhou, X. Zhao, Z. Lu, J. Jiang, and J.R. Dahn, "The effect of Al substitution on the reactivity of delithiated $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{(1/3-z)}Al_zO_2$ with non-aqueous electrolyte", *Electrochemistry Communications*, vol. 10, n° 8, pp. 1168–1171, 2008.

[22] J. Wilcox, and M. Doeff, "Characterization and electrochemical performance of substituted $LiNi_{0.4}Co_{0.2-y}Al_yMn_{0.4}O_2$ ($0 \leq y \leq 0.2$) cathode materials", *ECS Transactions*, vol. 11, n° 29, pp. 27–33, 2008.

[23] Y.-K. Lin, and C.-H. Lu, "Preparation and electrochemical properties of layer-structured $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3-y}Al_yO_2$", *Journal of Power Sources*, in press, 2008.

Chapitre 1

Caractérisations structurales et électrochimiques des matériaux $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$ (z = 0 ; 0.05 et 0.10)

Chapitre 1

Caractérisations structurales et électrochimiques des matériaux $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$ (z = 0 ; 0.05 et 0.10)

Table des matières

Introduction 149
1. Synthèse 150
2. Analyse de phases par diffraction des rayons X 150
3. Dosages chimiques 152
4. Détermination, par l'analyse des données de diffraction des rayons X, de la distribution cationique dans ces structures de type α-$NaFeO_2$ 153
5. Propriétés magnétiques 157
6. Etude par microscopie électronique à balayage 161
7. Performances électrochimiques 163
8. Etude de la stabilité thermique des phases désintercalées 167
Conclusion 171
Bibliographie 172

Introduction

Nous avons donc choisi d'examiner l'influence de la substitution de l'aluminium au cobalt afin de tenter d'optimiser le matériau $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y-z}Al_z)_{1-x}O_2$ pour l'application de type HEV. Théoriquement, dans le système $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$, la substitution partielle de l'aluminium au cobalt est supposée se faire sans modification structurale majeure. En effet, aucun changement de degré d'oxydation des métaux de transition n'est attendu car les ions Al^{3+} et Co^{3+} sont tous les deux trivalents et de la taille similaire ($r_{Al^{3+}}$ = 0.53 Å et $r_{Co^{3+}}$ = 0.545 Å).

Dans un premier temps, nous caractériserons la structure des matériaux $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$ (z = 0 ; 0.05 et 0.10) obtenus par la méthode de synthèse par coprécipitation dite « optimisée », suite à l'étude préliminaire : pour se faire nous avons combiné analyses chimiques, diffraction des rayons X et mesures magnétiques. Ensuite, nous étudierons leurs performances électrochimiques en batteries au lithium de laboratoire, avant de déterminer leur stabilité thermique à l'état désintercalé par des analyses par calorimétrie différentielle à balayage.

1. Synthèse

Suite à l'optimisation des paramètres de synthèse mentionnée en introduction de cette partie et dont les principaux résultats sont détaillés en annexe, la coprécipitation des phases "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.038 ; z = 0, 0.05 et 0.10) a tout d'abord consisté à préparer une solution molaire aqueuse de $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (98 % Prolabo), $Mn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (98 % Prolabo), $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (98 % Fluka) et $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ (98 % Prolabo) selon les rapports molaires respectifs 40 : 40 : 20-z : z . Cette solution est ensuite ajoutée à une solution ammoniacale d'hydroxyde de lithium (LiOH (1M) (98 % Alfa Aesar) / NH_4OH (3M) (28 % Prolabo)), sous agitation magnétique, selon le rapport molaire Li / M égal à 1.08 (M : Ni / Mn / Co / Al). Les solvants (eau et ammoniaque) ont été évaporés sous vide primaire, à 80°C, au Rotavapor (80 tr/min). Le précipité a ensuite été séché à l'étuve à 105°C pendant une nuit et enfin broyé avant d'être précalciné sous air à 500°C pendant 5 h afin d'éliminer les nitrates (vitesses de montée et de descente en température : 2°C/min). Le résidu ainsi obtenu est broyé au mortier en agate, puis introduit directement dans un four à 950°C pendant 2 h sous air avant d'être refroidi par une trempe à l'air. Le matériau ainsi formé est enfin broyé au mortier en agate. Cette méthode de synthèse sera appelée synthèse par coprécipitation dite « optimisée » dans la suite du manuscrit.

2. Analyse de phases par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.038 ; z = 0, 0.05 et 0.10) sont présentés à la **Figure BI-1**. Tous les pics de diffraction ont pu être indexés dans le groupe d'espace R-3m. Selon ces données de diffraction des rayons X, la phase de type α-$NaFeO_2$ est obtenue systématiquement pure. L'analyse fine du fond continu n'a pas non plus permis de détecter la présence éventuelle de Li_2CO_3 en impureté, cette absence de carbonate de lithium a été confirmée par un dosage du carbone par combustion sous oxygène et analyse des gaz formés par chromatographie en phase gazeuse (pas ou peu de carbone détecté, teneur < 0.1 wt %).

Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics d'indexation (003) et (104) sont respectivement égales à environ 0.11° et 0.16°, avec un rapport d'intensités $I_{(003)}/I_{(104)}$ proche de 1.23 pour le matériau sans aluminium "$Li_{1.038}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20})_{0.962}O_2$". Les largeurs à mi-hauteur de ces mêmes pics tendent à augmenter alors que le rapport des intensités $I_{(003)}/I_{(104)}$ tend quant à lui à diminuer lorsque l'aluminium est substitué au cobalt au sein des matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.038, z = 0.05 et 0.10). Cet élargissement des raies

de diffraction pourrait indiquer une diminution de la cristallinité des poudres lorsque la teneur en aluminium augmente, tandis que l'évolution du rapport d'intensités $I_{(003)}/I_{(104)}$ pourrait suggérer une diminution du caractère bidimensionnel de la structure, soit la présence d'un taux plus élevé d'ions Ni^{2+} en site 3b du lithium.

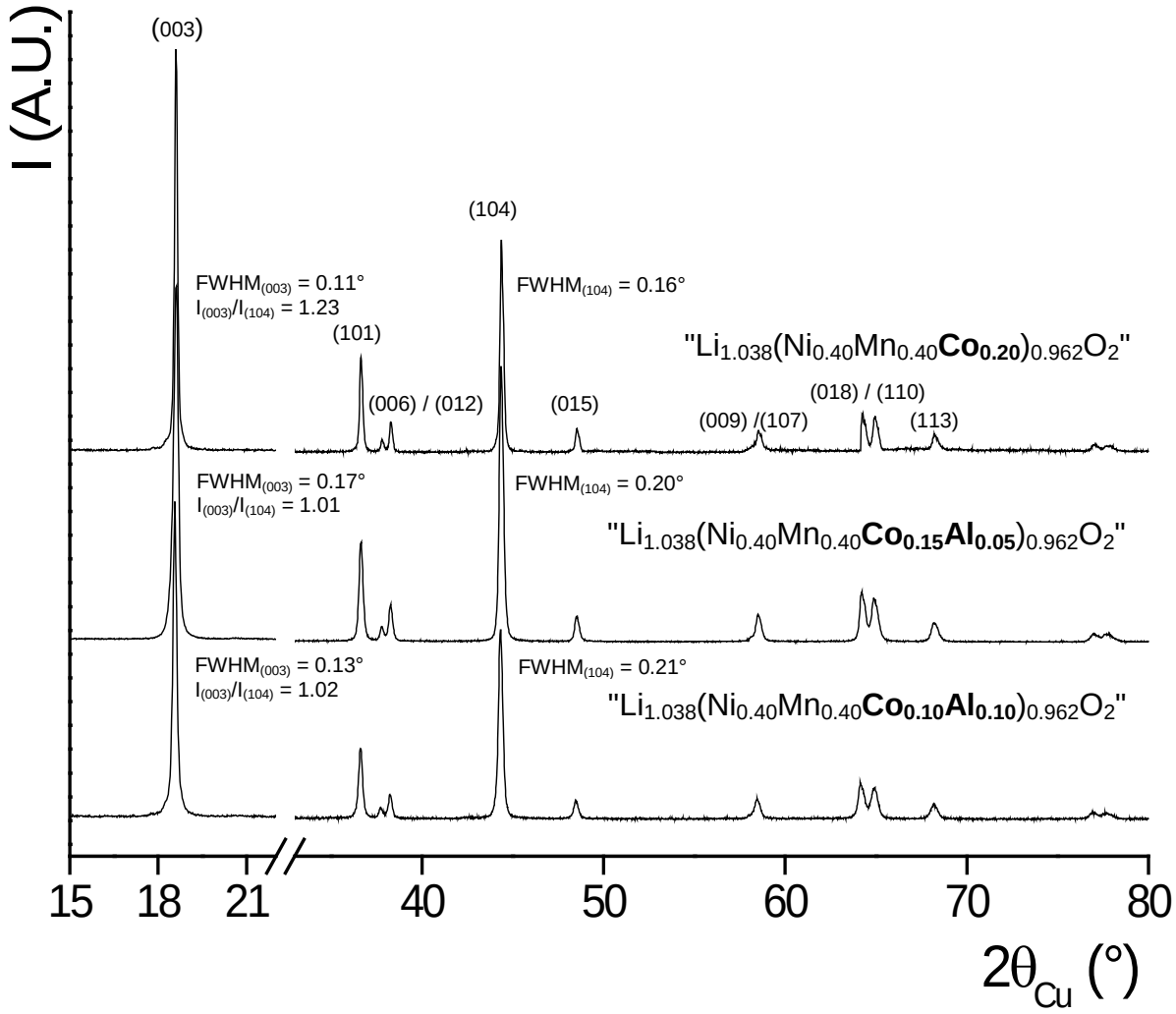


Figure BI-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.038, z = 0 ; 0.05 et 0.10), synthétisés à 950°C durant 2 h.

3. Dosages chimiques

Les résultats des dosages par spectrométrie ICP-OES sont rassemblés dans le **Tableau BI-1**. Cette méthode d'analyse nous a notamment permis de déterminer le rapport expérimental Li / M dans les matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.05 et 0.10).

Dosages ICP / Matériau	$(Li/M)_{exp.}$ [$(Li/M)_{th.}$ = 1.08]	$(Ni/Mn)_{exp.}$ [$(Ni/Mn)_{th.}$ = 1]	$(Co/Mn)_{th.}$	$(Co/Mn)_{exp}$	$(Al/Mn)_{th.}$	$(Al/Mn)_{exp}$
"$Li_{1.038}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20})_{0.962}O_2$"	1.06	0.95	0.5	0.49	0	0
"$Li_{1.038}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{0.962}O_2$"	1.02	0.98	0.375	0.38	0.125	0.15
"$Li_{1.038}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.962}O_2$"	1.02	0.95	0.25	0.24	0.25	0.24

Tableau BI-1 : Résultats des analyses chimiques pour les matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.038, z = 0 ; 0.05 et 0.10) obtenus par dosages ICP-OES.

Selon ces résultats, les trois matériaux étudiés présentent les compositions expérimentales suivantes : - $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$,

- $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$ (z = 0.06),
- $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.99}O_2$ (z = 0.10).

Ces analyses montrent que le rapport Li / M dosé est systématiquement inférieur à la composition nominale (Li / M = 1.08). Néanmoins, la perte de lithium est plus prononcée lors de la synthèse des matériaux substitués "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.01 ; z = 0.06 et 0.10). Ces résultats montrent ainsi qu'une surlithiation est nécessaire afin de palier la perte de lithium au cours des traitements thermiques, d'éviter la formation d'une impureté de type spinelle couramment détectée pour un rapport Li / M inférieur à 1.05 (se référer à la partie Annexe, page 200) et de contrôler ainsi la stœchiométrie en Ni / Mn / Co / Al et par conséquent la valence de ces ions.

Notons que les proportions dosées en métaux de transition sont en assez bon accord avec les proportions nominales. Pour la suite de l'étude, nous considèrerons la composition expérimentale, notamment pour l'affinement des diagrammes de diffraction de rayons X par la méthode de Rietveld.

4. Détermination, par l'analyse des données de diffraction des rayons X, de la distribution cationique dans ces structures de type α-$NaFeO_2$

Les diagrammes de diffraction des rayons X de ces matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10) ont été affinés par la méthode de Rietveld en utilisant le programme Fullprof et en considérant la présence d'une seule phase de type α-$NaFeO_2$. Pour l'affinement, nous avons considéré les mêmes hypothèses structurales que celles précédemment décrites au Chapitre 1 de la partie A **[1]**, soit la présence des ions lithium supplémentaires sur le site 3a des métaux de transition et un échange possible entre les ions lithium du site 3b et nickel divalent du site 3a.

La distribution cationique dans les structures de type lamellaire $LiMO_2$ résulte principalement de la différence de taille entre les cations Li^+ et M^{n+}. C'est pourquoi, en tenant juste compte de la taille des différents cations (r_{Li^+} = 0.72 Å, $r_{Ni^{2+}}$ = 0.69 Å, $r_{Mn^{4+}}$ = 0.53 Å, $r_{Co^{3+}}$ = 0.545 Å, $r_{Al^{3+}}$ = 0.53 Å, $r_{Ni^{3+}}$ = 0.56 Å), nous avons supposé que les ions aluminium sont attendus préférentiellement en site 3a des métaux de transition. Pour le matériau $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$, l'affinement de son diagramme de diffraction des rayons X a conduit à la distribution cationique suivante : $\mathbf{(Li_{0.919}Ni_{0.081})_{3b}(Li^{surlithiation}_{0.01}Li_{0.081}Ni^{II}_{0.285}Ni^{III}_{0.02}Mn_{0.396}Co_{0.148}Al_{0.059})_{3a}(O_2)_{6c}}$.

Un bon accord a été obtenu entre les diagrammes expérimental et calculé, quel que soit le matériau considéré. La **Figure BI-2** représente, à titre d'exemple, le résultat de l'affinement par la méthode de Rietveld obtenu pour le matériau $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$. Les facteurs de reliabilité (R_{Bragg} = 3.3 % et R_{wp} = 12.0 %) sont bons et la différence (I_{obs}-I_{calc}) est bien minimisée. Seulement de très faibles différences sont observées ; par exemple, dans le diagramme expérimental, la raie de diffraction (104) est légèrement plus intense que celle du diagramme calculé. Les distributions cationiques déterminées pour les trois matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10) sont résumées dans le **Tableau BI-2**.

Ces affinements, dont les principaux résultats sont rassemblés dans le **Tableau BI-3** montrent que les paramètres de maille $a_{hex.}$ sont similaires pour les deux matériaux substitués "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.01 ; z = 0.06 et 0.10) mais plus élevés que celui du matériau $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$. Dans la littérature, les auteurs ont plutôt tendance à observer une diminution du paramètre de maille $a_{hex.}$ lorsque le taux d'aluminium augmente **[2, 3]**. Le paramètre de maille $c_{hex.}$ augmente lorsque le taux d'aluminium augmente, ce résultat est quant à lui en bon accord avec ceux reportés dans la littérature **[3, 4, 5]**.

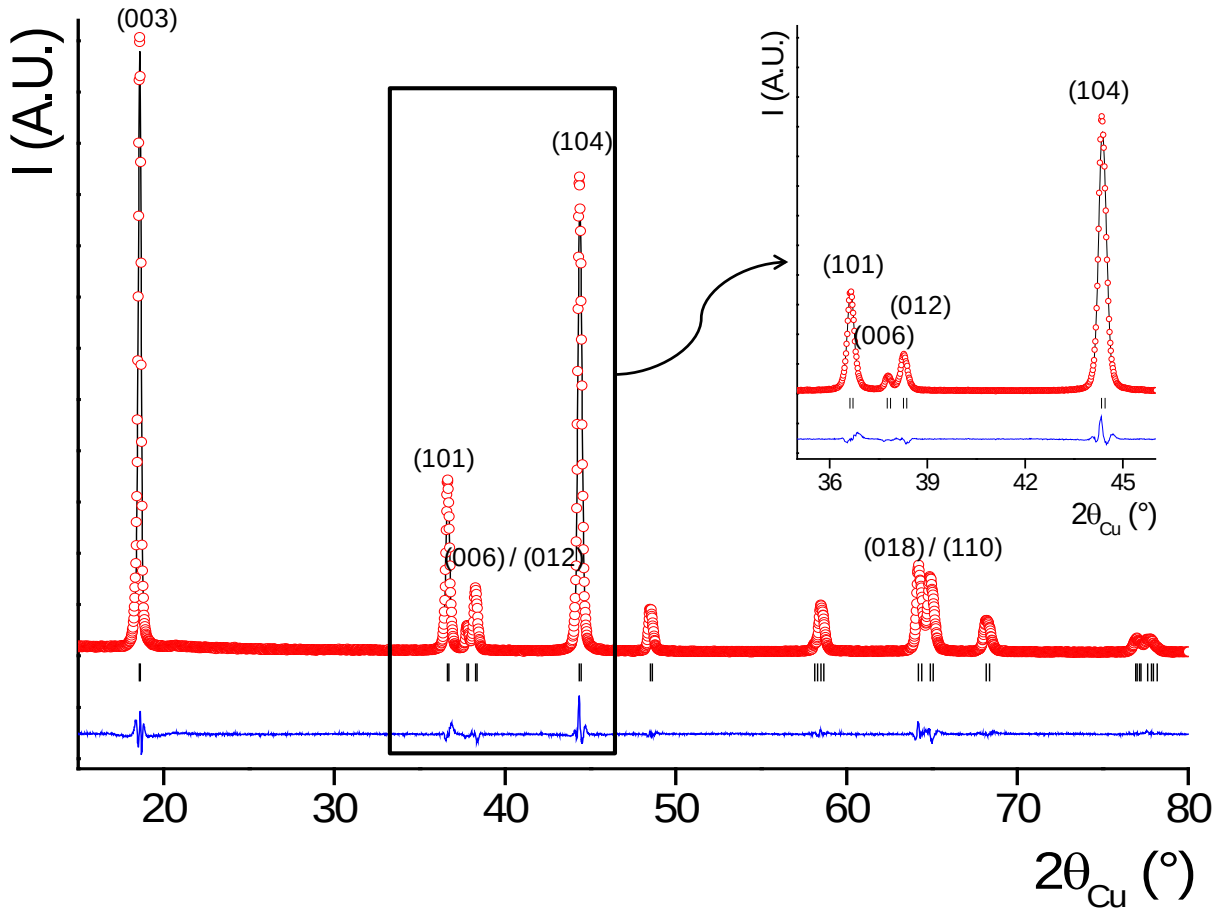


Figure BI-2 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (○) et calculé (-) pour le matériau $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$.

Matériau	Espace interfeuillet		Feuillet					
	Li^+	Ni^{2+}	Li^+	Ni^{2+}	Ni^{3+}	Mn^{4+}	Co^{3+}	Al^{3+}
$Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$	0.96	0.04	0.07	0.278	0.06	0.398	0.194	/
$Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$	0.92	0.08	0.09	0.286	0.02	0.397	0.148	0.059
$Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.99}O_2$	0.93	0.07	0.08	0.296	0.02	0.406	0.099	0.099

Tableau BI-2 : Distribution cationique déterminée par l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10).

Ce désaccord avec certains résultats reportés dans la littérature, concernant le paramètre de maille $a_{hex.}$, s'explique selon nous par le fait que les deux matériaux substitués à l'aluminium sont moins surlithiés (x = 0.01) que le matériau non substitué (x = 0.03) : ils présentent ainsi un degré d'oxydation moyen des métaux de transition plus faible avec un taux plus élevé d'ions nickel à l'état divalent au sein de leur structure et par conséquent, un paramètre de maille $a_{hex.}$ (correspondant à la distance métal-métal dans le plan (a, b)) plus élevé en comparaison de celui du matériau $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$.

L'augmentation du paramètre $c_{hex.}$ peut être due au fait que l'aluminium est moins électronégatif que le cobalt (χ_{Al} = 1.61 ; χ_{Co} = 1.88), rendant ainsi la liaison Al-O plus ionique avec une densité de charge plus importante sur les plans d'oxygène et par conséquent une augmentation des répulsions électrostatiques entre les plans d'oxygène situés de part et d'autre de l'espace interfeuillet. De même, la présence plus importante d'ions nickel Ni^{2+} au sein de la structure pour les matériaux substitués à l'aluminium favorise également une augmentation du paramètre $c_{hex.}$.

Matériau	$a_{hex.}$ (Å)	$c_{hex.}$ (Å)	V (Å^3)	yNi_{3b}	R_{wp} (%)	R_{Bragg} (%)	S_{MO_2} (Å)	I_{LiO_2} (Å)
$Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$	2.8675(2)	14.246(2)	101.44(2)	0.041(6)	15.1	6.89	2.18$\underline{6}$	2.56$\underline{3}$
$Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$	2.8693(3)	14.257(2)	101.65(2)	0.081(4)	12.0	3.34	2.15$\underline{1}$	2.60$\underline{1}$
$Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.99}O_2$	2.8695(3)	14.271(2)	101.76(2)	0.071(3)	13.8	6.26	2.15$\underline{3}$	2.60$\underline{4}$

Tableau BI-3 : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X des matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z =0, 0.06 et 0.10).
$S_{MO_2} = 2\ (1/3 - z_{ox})\ x\ c_{hex}$
$I_{LiO_2} = c_{hex}/3 - S_{MO_2}$

De plus, le taux d'ions nickel présents au sein de l'espace interfeuillet est plus élevé pour les matériaux substitués "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.01 ; z = 0.06 et 0.10) (de l'ordre de 7 - 8 %) que pour le matériau non substitué $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$ (~ 4 %, en bon accord avec les résultats reportés dans la référence **[6]**). Ceci est cohérent avec le fait que le matériau non substitué est significativement plus surlithié : une teneur croissante en lithium induit pour la compensation de charge, une oxydation d'ions Ni^{2+} en Ni^{3+} et par conséquent une réduction du taux d'échange entre le lithium de l'espace interfeuillet et le nickel du feuillet.

Néanmoins, les épaisseurs du feuillet S_{MO_2} et de l'espace interfeuillet I_{LiO_2} diminuent et augmentent respectivement, entre le matériau non substitué $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$ et les matériaux substitués "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.01 ; z = 0.06 et 0.10), ce qui est opposé aux effets attendus par une diminution du taux de surlithiation (de x = 0.03 à x = 0.01) **[1]**. Ceci montre donc que la substitution de l'aluminium au cobalt induit intrinsèquement une diminution de l'épaisseur du feuillet S_{MO_2} et une augmentation de l'épaisseur de l'espace interfeuillet I_{LiO_2}.

5. Propriétés magnétiques

D'après les études précédentes menées dans notre groupe, dans le cadre de la thèse d'Aline Rougier **[7]** sur les matériaux de type $LiNiO_2$ riches en nickel trivalent et dans le cadre de la thèse de Nicolas Tran **[1]** sur les matériaux de type $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ riches en nickel divalent et en manganèse tétravalent, la présence d'ions paramagnétiques dans l'espace interfeuillet de ces oxydes lamellaires affecte fortement leurs propriétés magnétiques. Il a en effet été montré pour $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ que de fortes interactions antiferromagnétiques Ni-O-Ni à 180° entre des ions paramagnétiques du feuillet et ceux de l'espace interfeuillet conduisent à la formation de domaines ferrimagnétiques, comme montré à la **Figure BI-3**, dont le nombre et la taille augmentent avec le taux d'ions Ni^{2+} présents dans l'espace interfeuillet **[8, 9]**.

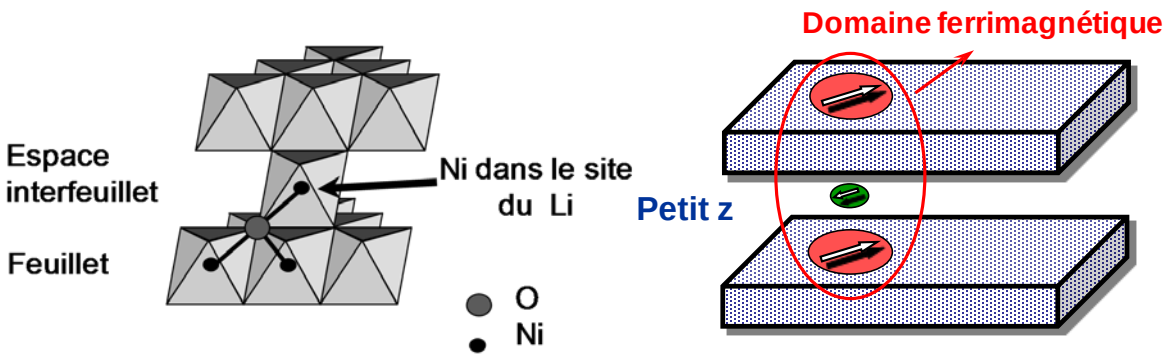


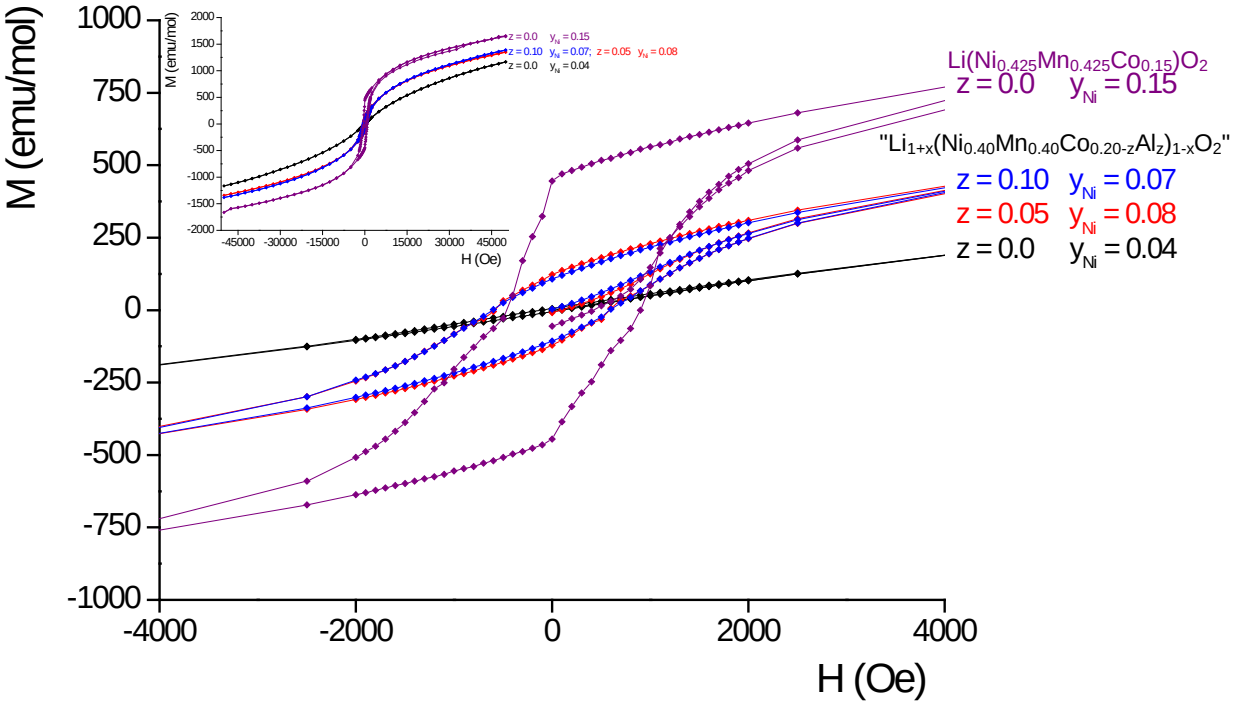
Figure BI-3 : Représentation schématique des interactions magnétiques dans $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ à basse température. La présence d'ions nickel en excès dans l'espace interfeuillet, couplés antiferromagnétiquement aux ions nickel des deux feuillets adjacents, conduit à l'existence de micro-domaines ferrimagnétiques.

Le comportement magnétique général évolue, d'un comportement paramagnétique pour les domaines isolés, vers un comportement macroscopique ferrimagnétique quand les domaines percolent **[10]**. Il a été montré pour les matériaux $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$, que lorsque le taux (x) de surlithiation augmente, l'aimantation rémanente à champ nul diminue. Cette évolution est en bon accord avec le fait que le taux d'ions Ni^{2+} diminue dans l'espace interfeuillet (moindres interactions entre les feuillets et l'espace interfeuillet) et que le taux d'ions Ni^{3+} augmente au sein de la structure (moindre aimantation) **[11]**.

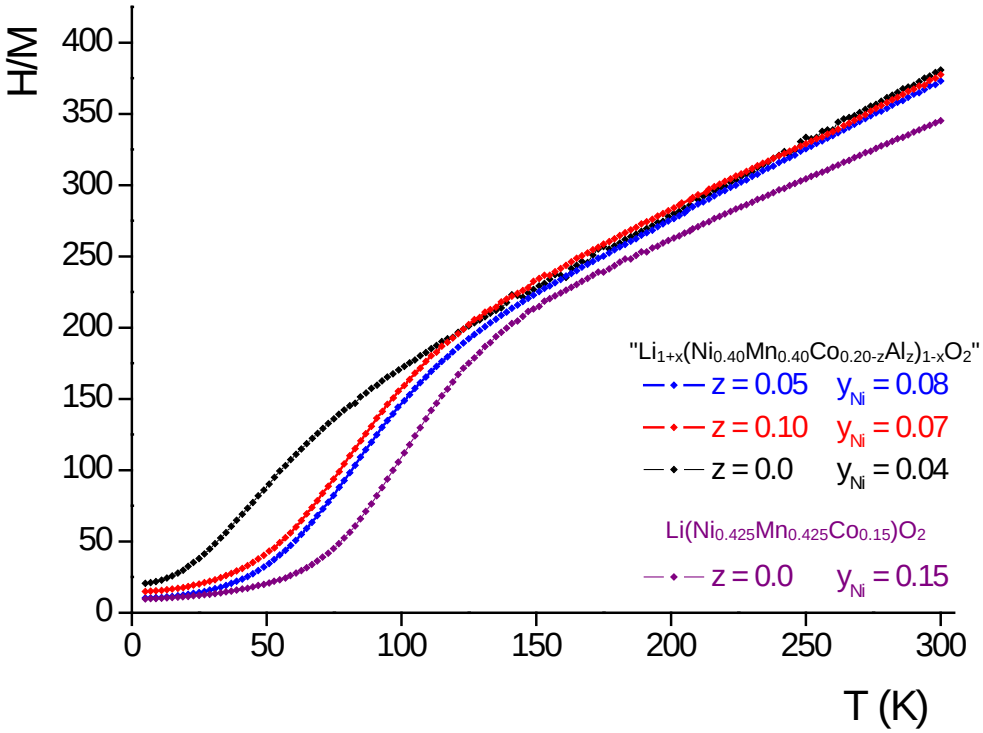
La **Figure BI-4a** donne la comparaison des courbes d'aimantation (M) en fonction du champ appliqué (H) pour les matériaux $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ synthétisé par coprécipitation dite « classique » et "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10) synthétisés par coprécipitation dite « optimisée ».

Considérons tout d'abord la série de matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10). Les trois matériaux contiennent environ 80 % d'ions de transition paramagnétiques (principalement Ni^{2+} et Mn^{4+}) au sein du feuillet. La substitution de l'aluminium au cobalt entraîne simplement un changement de nature de l'ion diamagnétique (Al^{3+} / Co^{3+}). L'aimantation rémanente à champ nul observée pour le matériau non substitué $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$ est négligeable par rapport à celles observées pour les deux matériaux substitués "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.01 ; z = 0.06 et 0.10). Ceci indique pour le matériau non substitué la quasi-absence de domaines ferrimagnétiques et confirme de ce fait le faible taux d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet, en bon accord avec les résultats obtenus lors de l'affinement de son diagramme de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld (4 %). Ce résultat est cohérent avec celui reporté récemment par Ma et *al.* pour un matériau de même composition **[6]**. De plus, quel que soit le taux (z) d'aluminium substitué au cobalt, le comportement magnétique varie peu, comme le montre la comparaison des résultats obtenus pour les deux matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.01 ; z = 0.06 et 0.10). Ceci suggère que le taux d'ions paramagnétiques présents dans l'espace interfeuillet est très similaire pour ces deux échantillons, en bon accord avec les résultats issus de l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld (respectivement de l'ordre de 8 et 7 %). L'hystérèse est comme attendu d'autant plus ouverte pour les matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.01 ; z = 0.06 et 0.10) que le taux d'ions paramagnétiques (Ni^{2+}) présents dans l'espace interfeuillet est important.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus pour le matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$, présentant une teneur moindre en ions Co^{3+} et par conséquent une augmentation du taux d'ions paramagnétiques au sein de sa structure et une diminution du caractère bidimensionnel (soit une augmentation d'ions Ni^{2+} paramagnétiques dans l'espace interfeuillet). En ce qui concerne l'aimantation rémanente à champ nul enregistrée pour le matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$, elle est bien plus élevée (hystérèse plus ouverte) que celle enregistrée pour le matériau $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$, en bon accord avec une diminution du caractère bidimensionnel de la structure et une augmentation du taux d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet (~ 15 %). L'aimantation plus élevée est également en bon accord avec une augmentation du taux d'ions paramagnétiques au sein du matériau (**Figure BI-4b**).



(a)



(b)

Figure BI-4 : (a) Courbes d'aimantation enregistrées à 5K en fonction du champ appliqué pour les matériaux $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ et "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10) ; (b) Evolution thermique du rapport H/M (H le champ appliqué et M l'aimantation mesurée) pour les matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10) ainsi que pour le matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$.

z = taux d'aluminium dans le matériau
y_{Ni} = taux d'ions Ni^{2+} présents dans l'espace interfeuillet

L'évolution en fonction de la température du rapport H/M est donnée à la **Figure BI-4b** ; quel que soit le matériau "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10) considéré, elle est caractéristique d'un comportement de type Curie-Weiss au dessus de 140 K (domaine paramagnétique). La température θ_p correspondant à l'intersection du domaine linéaire (au-dessus de 140 K) avec l'axe des températures est négative, indiquant ainsi des interactions antiferromagnétiques dans les feuillets MO_2.

La transition entre le comportement paramagnétique et le comportement ferrimagnétique s'effectue à une température de Curie T_c d'autant plus élevée que le taux d'ions nickel divalents présents dans l'espace interfeuillet est important. La comparaison avec le matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ le confirme.

Les constantes de Curie expérimentales (déterminées dans le domaine paramagnétique, soit pour des températures supérieures à 150 K) et théoriques, calculées pour ces dernières à partir des formules chimiques déterminées par dosages, sont relativement en bon accord pour les trois matériaux : ces données sont résumées dans le **Tableau BI-4**.

Matériau	C_{th} (*)	C_{exp}	θ_p (K)	T_c (K)
$Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$	1.08	0.99	-77.8	8
$Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$	1.13	1.07	-103	37
$Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.99}O_2$	1.13	1.05	-83.2	40
$Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$	1.20	1.20	-115	60

Tableau BI-4 : Comparaison entre les constantes de Curie expérimentales et théoriques pour les matériaux $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$ (z = 0, 0.06 et 0.10) et pour le matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$. La température de Curie est également donnée ainsi que θ_p.

(*)Les constantes théoriques ont été calculées à partir des formules chimiques déterminées par dosages selon : $C_{th} = \Sigma\ [n_i\ (n_i+2)\ /\ 8\ x\ c_i]$, où n_i représente le nombre d'électrons célibataires de l'élément i et c_i la concentration de l'ion paramagnétique i dans une mole de matériau.

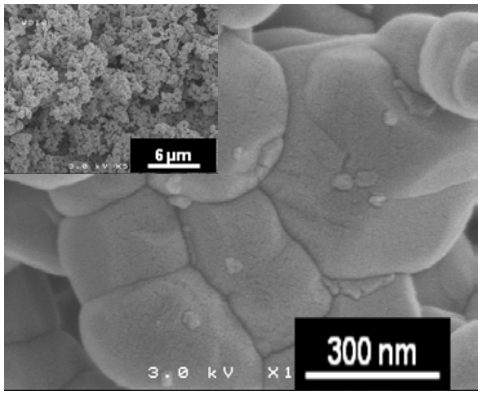
Ainsi, les mesures magnétiques confirment la présence d'ions paramagnétiques (Ni^{2+}) dans l'espace interfeuillet avec la formation de domaines ferrimagnétiques et son augmentation avec une teneur croissante en aluminium (et décroissante en cobalt). Les résultats obtenus confirment donc la formule expérimentale déterminée pour chaque matériau, par les analyses chimiques et les résultats issus de l'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld.

6. Caractérisation de la morphologie par microscopie électronique à balayage

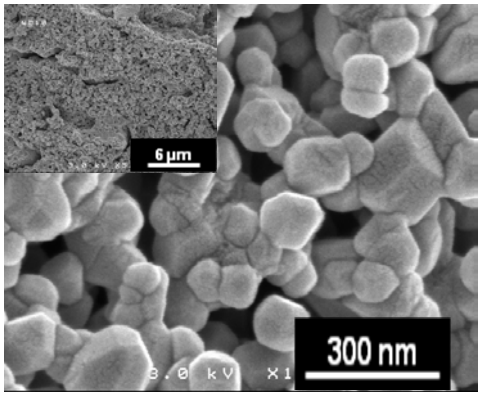
Les clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10) sont présentés à la **Figure BI-5**. Les particules primaires des trois matériaux ont une distribution de tailles relativement homogène. Le matériau non substitué $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$ présente des particules primaires plus grosses (~ 300 nm de diamètre en moyenne) que celles des matériaux substitués "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.01 ; z = 0.06 et 0.10) (~ 100 - 150 nm de diamètre). Cette diminution de la taille des particules primaires a été également observé par Hu et *al.* **[12]**. Nous remarquons néanmoins avec la comparaison des micrographies MEB obtenues pour les deux matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.01 ; z = 0.06 et 0.10) que la taille des particules primaires tend à augmenter avec le taux d'aluminium.

Les matériaux substitués "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.01 ; z = 0.06 et 0.10) présentent également des poudres plutôt aérées (peu compactes) contrairement au matériau non substitué $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$, pour lequel les agglomérats semblent plus frittés. En effet, suite aux dosages réalisés par ICP-OES, nous avons montré que les matériaux substitués à l'aluminium présentaient un taux de lithium plus faible (Li / M = 1.03) que le matériau non substitué $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$ (Li / M = 1.06) : cette surlithiation moindre entrainerait par conséquent un frittage moins important, une taille de particules primaires plus petite et la formation d'agglomérats moins denses.

$Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$



$Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$



$Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.99}O_2$

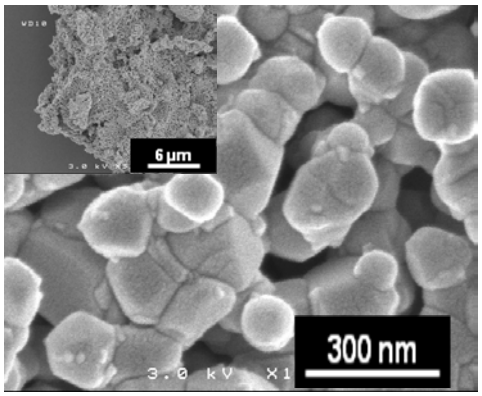


Figure BI-5 : Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10).

7. Performances électrochimiques

La variation du potentiel en fonction du taux (X) de lithium dans "$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$", obtenue en mode galvanostatique à un régime constant de C/20 et dans la gamme de potentiel 2 – 4.5 V (vs Li^+/Li) est donnée à la **Figure BI-6** pour différentes batteries au lithium de laboratoire Li // "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10).

Nous pouvons noter une évolution continue du potentiel dans la fenêtre de potentiel 2 – 4.5 V et par conséquent l'existence d'une solution solide dans tout le domaine de composition étudié. A la vue de ces courbes, nous pouvons dire que l'augmentation du taux d'aluminium au sein de l'oxyde lamellaire s'accompagne d'une légère diminution de la capacité réversible par rapport au matériau non substitué $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$ et d'une légère augmentation de la capacité irréversible et a, par contre, peu d'influence sur la polarisation. La légère augmentation de la capacité irréversible pourrait s'expliquer par la présence d'un taux d'ions Ni^{2+} plus élevé dans l'espace interfeuillet pour les matériaux substitués et par conséquent par la difficulté de réintercaler des ions lithium en leur environnement, une fois qu'ils sont oxydés **[13]**. Une diminution de la capacité réversible avec une augmentation de la teneur en aluminium au sein du matériau pourrait s'expliquer par le fait que les ions Al^{3+} sont électrochimiquement inactifs, contrairement aux ions Co^{3+}. Néanmoins, dans le domaine de potentiel et de composition concernés, le cobalt ne participerait pas non plus au processus redox.

Une perte de capacité de l'ordre de 8 à 12 % est observée après 10 cycles pour les matériaux, elle tend à augmenter avec la teneur en aluminium. Cependant, pour des batteries de laboratoire, les résultats obtenus pour les matériaux substitués à l'aluminium sont tout à fait prometteurs (capacité réversible supérieure à 145 $mAh.g^{-1}$ pour z = 0.06). La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus dans les mêmes conditions pour la série de matériaux $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15-z}Al_z)O_2$ (z = 0, 0.06 et 0.10) (**Tableau 1** en Annexe, page 209) montre que les matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10) synthétisés par coprécipitation dite « optimisée » présentent de bien meilleures propriétés électrochimiques au cours du cyclage. Pour les matériaux les plus pauvres en cobalt, la capacité réversible maximum obtenue après 10 cycles est de l'ordre de 125 $mAh.g^{-1}$ pour z = 0.

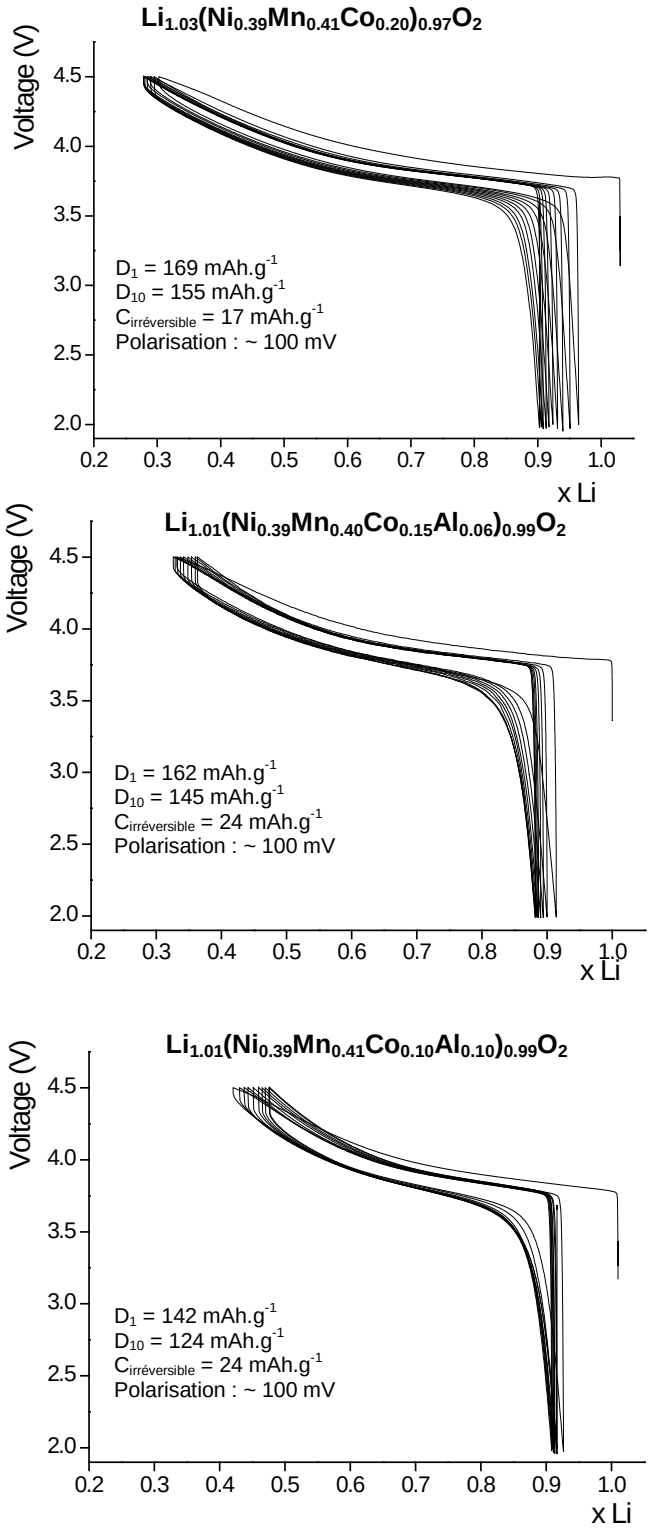


Figure BI-6 : Evolution du potentiel en fonction du taux de lithium (X) au cours des dix premiers cycles (charges / décharges) des batteries Li // "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10) (mode galvanostatique, à un régime constant de C/20, dans la gamme de potentiel 2 – 4.5 V). La capacité irréversible et les capacités réversibles observées au premier cycle et au dixième cycle, ainsi que la polarisation, sont spécifiées pour chaque batterie.

Regardons maintenant plus en détail l'évolution du potentiel au cours du 2ème cycle pour les matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10). A taux croissant d'aluminium, le potentiel moyen tend à augmenter, comme montré à la **Figure BI-7**. Ce phénomène a été également observé par Liu et *al.* **[4]**. De part la nature de Al^{3+} (élément moins électronégatif), la substitution de l'aluminium au cobalt tend à augmenter la ionicité de la liaison métal – oxygène dans "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.01, z = 0.06 et 0.10) et par conséquent le potentiel de la batterie. Une évolution similaire a été prédite pour le matériau $LiCo_{1-y}Al_yO_2$ par des calculs et observée par l'expérience par les groupes de G. Ceder et de Y.-M. Chiang du MIT en 1998 **[14]**.

Les courbes dérivées f(V) = - dX/dV du 2ème cycle, sont reportées à la **Figure BI-8.** Un déplacement progressif des pics dérivés vers des plus fortes valeurs de potentiel se produit à taux croissant d'aluminium. Par exemple, au cours de la décharge, le pic de potentiel se situe à 3.73 V pour le matériau non substitué $Li_X(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$, à 3.77 V pour le matériau $Li_X(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$ et à 3.81 V pour le matériau $Li_X(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.99}O_2$. Contrairement aux résultats obtenus pour les matériaux "coatés" par LiF (se conférer à la page 87), les courbes dérivées des matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10) sont décalées dans le même sens ; par conséquent, il n'y a pas d'effet de polarisation dans ces cas-là.

En bon accord avec l'analyse des **Figures BI-7 et BI-8**, c'est à notre avis, cette augmentation du potentiel moyen de la batterie qui est principalement à l'origine de la diminution de la capacité réversible à taux d'aluminium croissant dans $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$", dans le domaine de potentiel 2 – 4.5 V.

Notons que Wilcox et *al.* ont reporté récemment des performances électrochimiques similaires pour des matériaux substitués à l'aluminium, ils ont également observé une baisse de la capacité lorsque le taux d'aluminium augmente **[3, 15]**. Selon ces auteurs, les meilleures performances électrochimiques ont été obtenues pour z = 0.05. Cependant, la présence d'aluminium permettrait, selon différentes études, d'améliorer la cyclabilité du matériau utilisé en tant qu'électrode positive dans les batteries au lithium, notamment à des régimes plus poussés **[2, 4]**.

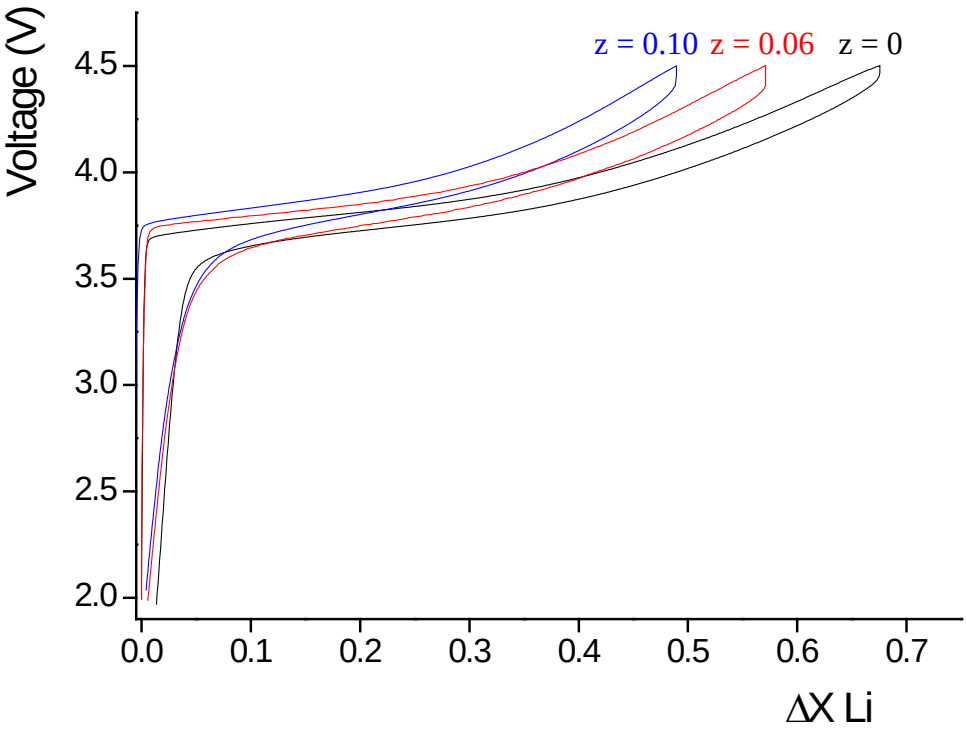


Figure BI-7 : Evolution du potentiel en fonction du taux de lithium (ΔX) au cours du 2ème cycle (charge / décharge) des batteries Li // "$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0 ; 0.06 et 0.10) (mode galvanostatique, à régime constant C/20, dans la gamme de potentiel 2 – 4.5 V).

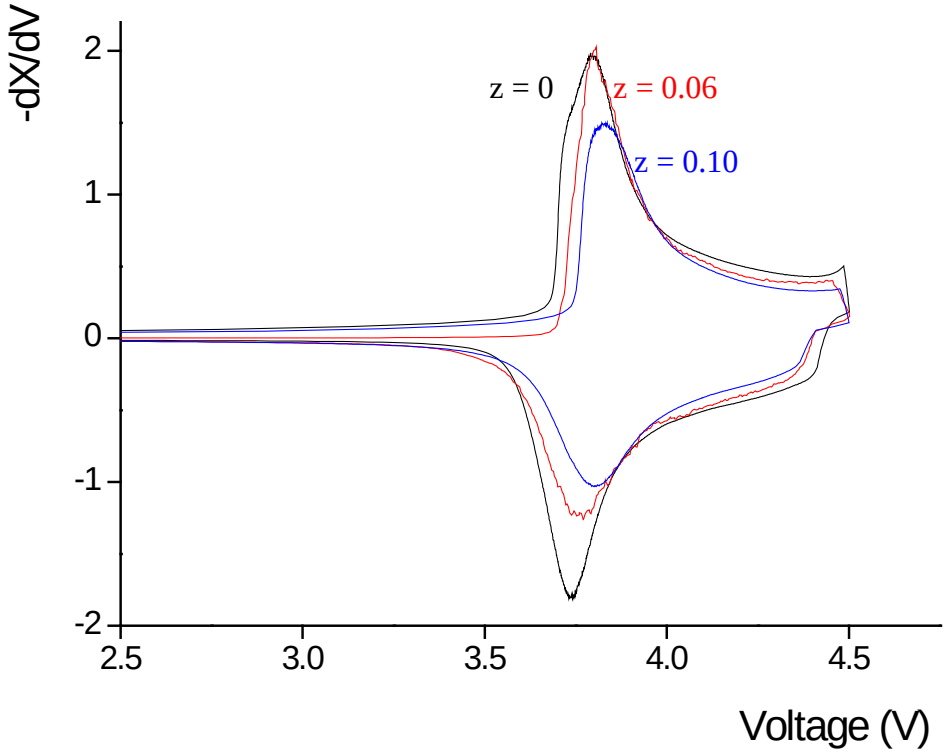


Figure BI-8 : Variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel f(V) = – dX/dV au cours du 2ème cycle pour les batteries Li // "$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0 ; 0.06 et 0.10).

8. Etude de la stabilité thermique des phases désintercalées

La **Figure BI-9** montre les profils DSC de la série de matériaux "$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0 ; 0.06 et 0.10), récupérés des batteries au lithium chargées à 4.5 V, après un cycle de formation entre 2 – 4.5 V à un régime constant de C/20. Avant d'interpréter ces résultats, il est important de rappeler que les matériaux désintercalés sont toujours imbibés d'électrolyte ternaire ($LiPF_6$ (1 M) dans un mélange de (PC : EC : DMC) (1 : 1 : 3)) durant les analyses thermiques. A titre de comparaison, le profil DSC du matériau $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ est également donné.

Le **Tableau BI-5** présente les paramètres caractéristiques des matériaux, obtenus suite aux analyses thermiques réalisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur les électrodes désintercalées. Les données telles que la composition en lithium, le taux d'ions Ni^{4+} et Co^{4+} et le taux d'ions Ni^{2+} présents dans l'espace interfeuillet sont déterminantes pour discuter de la stabilité du matériau actif.

Matériau	X dans Li_XMO_2 (*)	$(Ni^{4+} + Co^{4+})$ / M	yNi_{3b}	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C)	Energy ΔH (J/g)
$Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$	0.32	0.39	0.041	253	288	- 196
$Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$	0.37	0.44	0.081	300	338	- 486
$Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.99}O_2$	0.39	0.39	0.071	300	352	- 417
$Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$	0.32	0.35	0.15	271	333	- 479

Tableau BI-5 : Résultats DSC (température d'emballement T_{onset}, température de réaction T_{peak} et énergie) obtenus pour les matériaux "$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0 ; 0.06 et 0.10). Comparaison avec les résultats obtenus pour le matériau $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$. Le rapport $(Ni^{4+} + Co^{4+})$ / M et le taux de nickel présent initialement dans l'espace interfeuillet sont également donnés.
(*) Teneur en lithium déterminée à partir des données électrochimiques

La réaction exothermique associée à l'électrolyte, initiée par la dégradation des matériaux désintercalés "$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10), commence à plus haute température (300°C) pour les matériaux substitués par rapport au matériau non substitué (253°C). Cependant l'énergie produite par la réaction exothermique augmente significativement pour les matériaux substitués "$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0.06 et 0.10). A quantité d'ions (Ni^{4+} et Co^{4+}) équivalente pour $Li_{0.32}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$ et $Li_{0.39}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.99}O_2$, la température d'emballement de la réaction exothermique augmente avec la présence d'aluminium. Notons également que les matériaux substitués "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.01 ; z = 0.06 et 0.10) présentent un taux de nickel au sein de l'espace interfeuillet de l'ordre de 7 – 8 %, significativement supérieur à celui observé pour le matériau non substitué $Li_X(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$ (4 %).

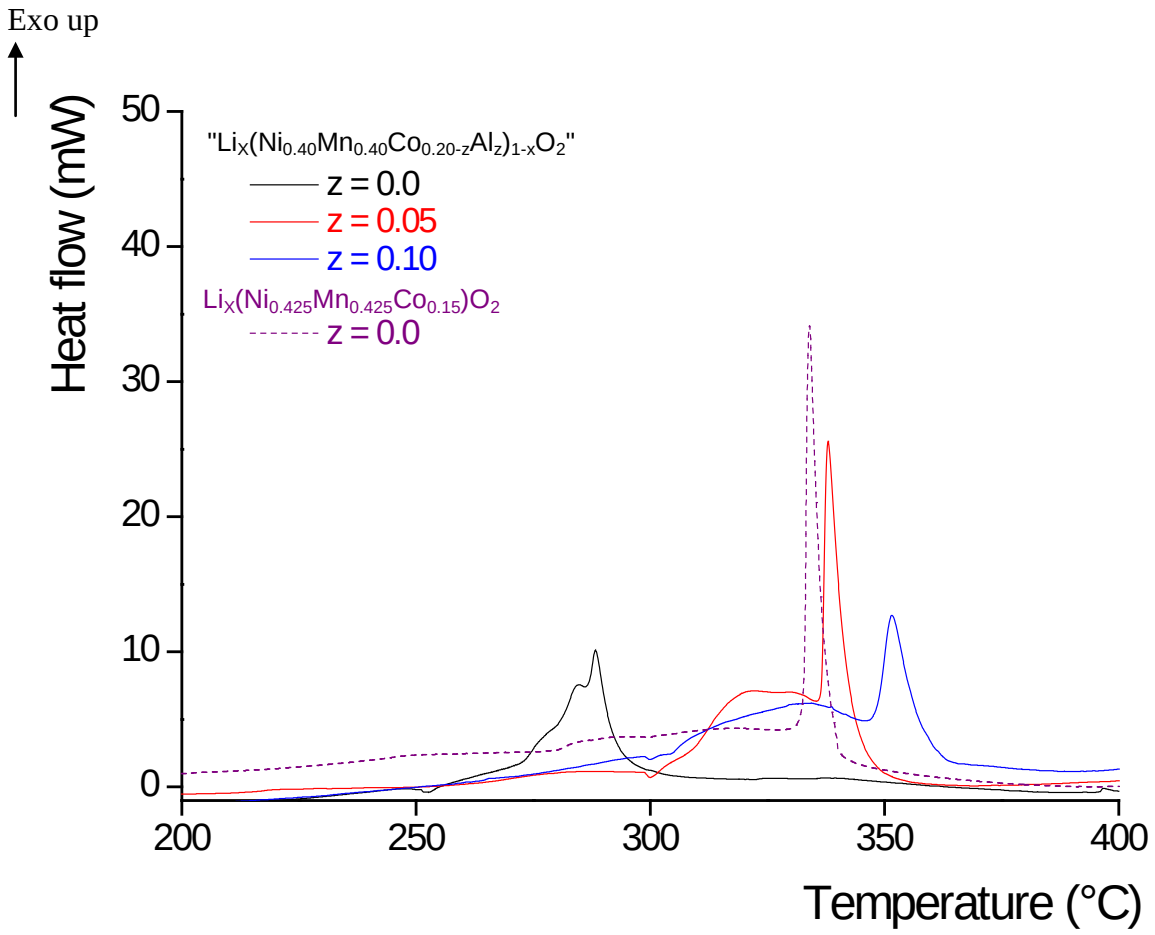


Figure BI-9 : Profils DSC enregistrés pour les matériaux "$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10) après un cycle de formation et une charge entre 2 et 4.5 V à régime C/20. Profils DSC enregistrés sur les électrodes non lavées (~ 2 à 3 mg) à une vitesse de montée en température de 10°C/min.

Le profil DSC du matériau $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ est donné à titre de comparaison.

Comme discuté précédemment **[1]**, à l'état désintercalé, cette augmentation du caractère tridimensionnel de la structure, avec des ions Ni^{3+} (issus de l'oxydation des ions Ni^{2+} initialement présents) comme piliers structuraux dans l'espace interfeuillet rend les matériaux d'autant plus stables lors d'une augmentation de la température.

Concernant les matériaux substitués "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.01 ; z = 0.06 et 0.10), à taux croissant d'aluminium, l'énergie mise en jeu lors de la réaction exothermique tend à diminuer. Comme mentionné en introduction de cette partie, des études antérieures ont mis en évidence que la présence d'aluminium au sein du matériau $Li_xNi_{0.89}Al_{0.16}O_2$ ralentit la formation de la phase de type pseudo-spinelle et augmente ainsi le domaine de stabilité en température de cette phase **[17]**. Comme le montre la **Figure BI-10**, cette transformation de la phase lamellaire vers la phase de type pseudo-spinelle (sans perte d'oxygène), nécessite des migrations cationiques entre les sites octaédriques du feuillet et ceux de l'espace interfeuillet, via les sites tétraédriques. Les ions aluminium étant stables en environnement tétraédrique, il est probable que ces ions migrent préférentiellement par rapport aux ions des métaux de transitions, du feuillet vers l'espace interfeuillet pour former la phase de type pseudo-spinelle. Les ions Al^{3+} sont ensuite stabilisés dans ces sites tétraédriques intermédiaires, rendant ainsi plus difficiles les réarrangements cationiques nécessaires à l'obtention de la phase de type pseudo-spinelle, d'où un ralentissement de la formation de cette phase et donc du mécanisme global de dégradation.

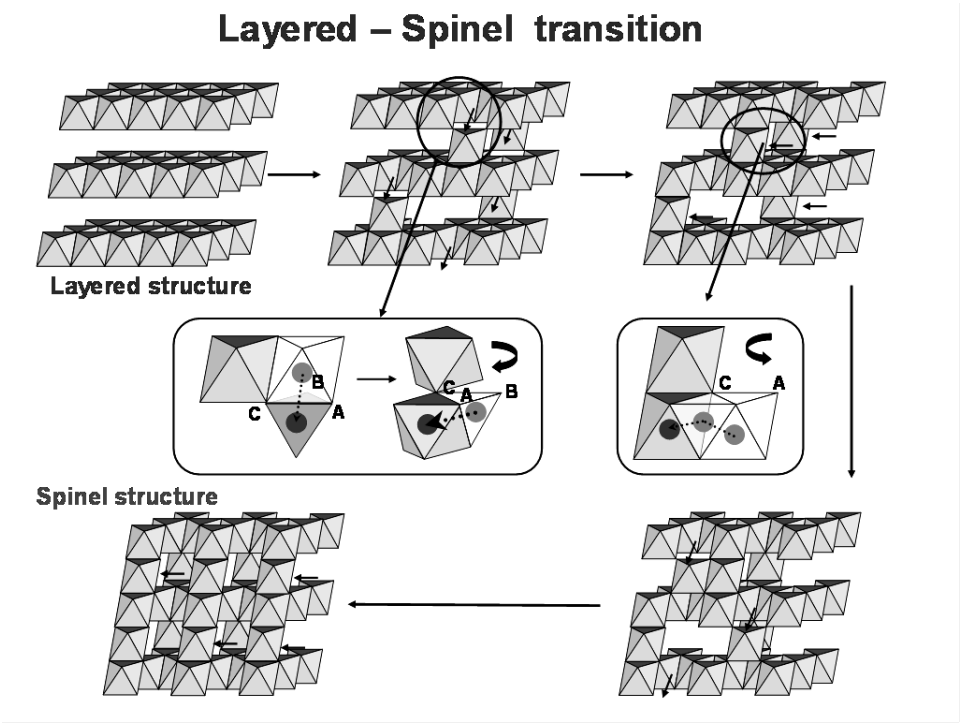


*Figure BI-10 : Représentation schématique des mécanismes de migration cationique lors de la transition de la phase lamellaire à la phase spinelle **[16]**.*

Enfin, il est également intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus pour le matériau $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ et d'analyser l'effet d'un taux croissant de cobalt sur la stabilité thermique de ces matériaux $Li_x(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})O_2$ à l'état chargé. A taux de cobalt croissant (et par conséquent à taux de nickel / manganèse décroissants) dans les matériaux $Li_x(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})O_2$, la température d'emballement de la réaction exothermique diminue (~ 330°C pour $Li_{0.32}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ et ~ 290°C pour $Li_{0.32}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$). A taux de désintercalation en lithium équivalent, la quantité de cations M^{4+} (Ni^{4+} et Co^{4+} instables à hautes températures) varie peu avec le taux de cobalt, par contre le caractère bidimensionnel est d'autant plus marqué que le taux de cobalt augmente diminuant ainsi largement la stabilité thermique. Notons néanmoins que la température d'initiation de la réaction de dégradation de l'électrolyte est décalée vers des températures plus élevées à taux de cobalt décroissant, mais avec des énergies de réaction plus importantes.

En résumé, une nette amélioration de la stabilité thermique est donc obtenue pour les matériaux substitués "$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0.06 et 0.10) par rapport au matériau non substitué $Li_X(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$. A taux d'aluminium croissant (et par conséquent à taux de cobalt décroissant), le caractère bidimensionnel de la structure diminue, favorisant ainsi la stabilité thermique des matériaux substitués. Les deux matériaux substitués à l'aluminium ont donc un taux d'ions Ni^{3+} présents au sein de l'espace interfeuillet qui jouent le rôle de piliers stabilisateurs de la structure du matériau désintercalé, mais aussi, des ions Al^{3+} stables en site tétraédrique ralentissant comme expliqué les transitions structurales au cours de la dégradation thermique.

Conclusion

Les matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0 ; 0.06 et 0.10) ont été synthétisés par coprécipitation dite « optimisée ». L'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X, les analyses ICP-OES et les mesures magnétiques ont permis de déterminer et de confirmer la formule chimique globale et de montrer que l'échange Li^+/Ni^{2+} entre le feuillet et l'espace interfeuillet était de l'ordre de 7-8 % pour les matériaux substitués à l'aluminium. Par cette méthode de synthèse, la taille et la morphologie des particules sont également contrôlées, les matériaux substitués à l'aluminium ont une distribution de tailles de particules primaires de l'ordre de 100 - 150 nm, plus petites que celles observées pour le matériau $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$.

Les tests en cyclage ont montré que les matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.01, z = 0.06 et 0.10) présentaient des capacités réversibles moindres, mais néanmoins satisfaisantes, par rapport à celle de $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$. De plus, les analyses thermiques ont montré que la substitution à l'aluminium s'accompagne d'une augmentation du taux de Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet et que ceci tend à améliorer nettement la stabilité thermique des matériaux utilisés en tant qu'électrode positive, à l'état chargé.

Au vu des différents résultats obtenus, le matériau $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$ présente de bonnes propriétés électrochimiques ainsi qu'une bonne stabilité thermique, à l'état chargé. Cette composition sera étudiée plus en détail, notamment par des tests électrochimiques de type Puissance dans le chapitre suivant.

Bibliographie

[1] N. Tran, *Etude des phases $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ en tant que matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion. Effets de la surlithiation sur les propriétés structurales et électrochimiques*, PhD thesis, Université de Bordeaux, 2003.

[2] F. Zhou, X. Zhao, Z. Lu, J. Jiang, and J.R. Dahn, "The effect of Al substitution on the reactivity of delithiated $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{(1/3-z)}Al_zO_2$ with non-aqueous electrolyte", *Electrochemistry Communications*, vol. 10, n° 8, pp. 1168–1171, 2008.

[3] J. Wilcox, and M. Doeff, "Characterization and electrochemical performance of substituted $LiNi_{0.4}Co_{0.2-y}Al_yMn_{0.4}O_2$ ($0 \leq y \leq 0.2$) cathode materials", *ECS Transactions*, vol. 11, n° 29, pp. 27–33, 2008.

[4] D. Liu, Z. Wang, and L. Chen, "Comparison of structure and electrochemistry of Al- and Fe-doped $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$", *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 20, pp. 4199–4203, 2006.

[5] S.B. Majumder, S. Nieto, and R.S. Katiyar, "Synthesis and electrochemical properties of $LiNi_{0.80}(Co_{0.20-x}Al_x)O_2$ (x = 0.0 and 0.05) cathodes for li ion rechargeable batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 154, n° 1, pp. 262–267, 2006.

[6] M. Ma, N. A. Chernova, B. H. Toby, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham, "Structural and electrochemical behavior of $LiMn_{0.4}Ni_{0.4}Co_{0.2}O_2$", *Journal of Power Sources*, vol. 165, n° 2, pp. 517–534, 2007.

[7] A. Rougier, *Relation entre la structure et le comportement électrochimique des phases $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$ (M = Al, Fe, Co): Matériaux d'électrodes positives pour batteries au lithium*, PhD thesis, Université de Bordeaux, 1995.

[8] A.-L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov, A. Rougier, and C. Delmas, "High magnetic field properties and ESR of the $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$ compounds", *The European Physical Journal B*, vol. 7, n° 4, pp. 551–562, 1999.

[9] A. Rougier, C. Delmas, and G. Chouteau, "Magnetism of $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$: A powerful tool for structure determination", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 57, n° 6-8, pp. 1101–1103, 1996.

[10] D. Mertz, Y. Ksari, F. Celestini, J. M. Debierre, A. Stepanov, and C. Delmas, "Magnetic cluster formation in $Li_xNi_{1-x}O$ compounds: Experiments and numerical simulations", *Physical Review B*, vol. 61, n° 2, pp. 1240–1245, 2000.

[11] N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugere, C. Jordy, Ph. Biensan, and C. Delmas, "Layered $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ positive electrode materials for lithium-ion batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n° 2, pp. A261–A269, 2006.

[12] S.-K. Hu, T.-C. Chou, B.-J. Hwang, and G. Ceder, "Effect of Co content on performance of $LiAl_{1/3-x}Co_xNi_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ compounds for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 160, n° 2, pp. 1287–1293, 2006.

[13] C. Delmas, J.P. Pérès, A. Rougier, A. Demourgues, F. Weill, A. Chadwick, M. Broussely, F. Perton, Ph. Biensan, and P. Willmann, "On the behavior of the Li_xNiO_2 system: an electrochemical and structural overview", *Journal of Power Sources*, vol. 68, n° 1, pp. 120–125, 1997.

[14] G. Ceder, Y.-M. Chiang, D. R. Sadoway, M. K. Aydinol, Y.-I. Jang, and B. Huang, "Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations", *Nature*, vol. 392, n° 6677, pp. 694–696, 1998.

[15] Y.-K. Lin, and C.-H. Lu, "Preparation and electrochemical properties of layer-structured $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3-y}Al_yO_2$", *Journal of Power Sources*, in press, 2008.

[16] M. Guilmard, A. Rougier, M. Grüne, L. Croguennec, and C. Delmas, "Effects of aluminum on the structural and electrochemical properties of $LiNiO_2$", *Journal of Power Sources*, vol. 115, n° 2, pp. 305–314, 2003.

Chapitre 2

Synthèse et propriétés électrochimiques du matériau $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{1-x}O_2$ utilisé comme électrode positive pour des applications de type Puissance

Chapitre 2

Synthèse et propriétés électrochimiques du matériau $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{1-x}O_2$ utilisé comme électrode positive pour des applications de type Puissance

Table des matières

Introduction 175
1. Synthèse 176
2. Caractérisation structurale et physico-chimique du matériau obtenu par la voie hydroxyde .. 176
3. Etude du comportement électrochimique 183
4. Stabilité thermique des phases désintercalées 199
Conclusion 202
Bibliographie 203

Introduction

Suite aux résultats obtenus, nous avons réalisé la synthèse en grande quantité du matériau $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{1-x}O_2$ selon le mode opératoire décrit au chapitre précédent. Cependant, nous avons rencontré des problèmes de mise en forme de l'électrode positive, lors du calandrage le matériau ne restait pas fixé sur le collecteur d'aluminium. Une optimisation de la composition de l'électrode aurait été nécessaire pour tester ce matériau. Nous avons choisi de privilégier la synthèse d'un matériau $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{1-x}O_2$ de même composition, mais synthétisé via un "hydroxyde" mixte obtenu par coprécipitation. Dans ce chapitre, nous allons, dans un premier temps, présenter brièvement sa caractérisation. Ensuite, nous étudierons son comportement électrochimique en tant qu'électrode positive dans des batteries de laboratoire et sa stabilité thermique à l'état chargé. Enfin, nous comparerons les performances électrochimiques de ce matériau $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{1-x}O_2$ à celles du matériau $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ (utilisé actuellement dans l'industrie) dans des batteries de type Puissance pour application HEV.

J'ai réalisé ces tests de type Puissance au sein du Centre de Recherche Saft de Bordeaux, lors d'un stage de 4 mois. Notons que les caractéristiques structurales et physico-chimiques du matériau $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ ne seront pas présentées ici, pour des raisons de confidentialité.

1. Synthèse

La synthèse de l'oxyde lamellaire $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{1-x}O_2$ selon la voie hydroxyde s'effectue en plusieurs étapes, comme cela a été reporté par Ohzuku et *al.* et Lu et *al.* **[1, 2]**. La première étape consiste, à partir de poudres hydratées de nitrates de nickel, de manganèse, de cobalt et d'aluminium (dissous dans 200 mL d'eau distillée) selon les rapports molaires (Ni : Mn : Co : Al) = (0.40 : 0.40 : 0.15 : 0.05), en la précipitation d'un "hydroxyde" mixte dans 400 mL d'une solution basique d'hydroxyde de lithium en excès. Le précipité bleu-vert obtenu est filtré sous vide, lavé 3 fois à l'eau distillée, puis séché à l'étuve durant une nuit à 180°C.

La poudre $LiOH{\cdot}H_2O$ est rajouté à "l'hydroxyde" mixte dans des proportions telles que Li / M = 1.08 (Li / M > 1 afin de palier les pertes de lithium lors de la calcination à haute température), le mélange est ensuite broyé finement dans un mortier en agate puis pressé en pastilles avant d'être précalciné sous air à 500°C durant une nuit (vitesse de montée en température : ~ 10°C/min). Le produit est plongé directement à la sortie du four dans un bain d'azote liquide. Les pastilles sont ensuite séchées à l'aide d'un pistolet chauffant, avant d'être broyées dans un mortier en agate. Le matériau ainsi obtenu est à nouveau pressé sous la forme de pastilles et traité thermiquement à 950°C durant une nuit (vitesse de montée en température : 10°C/min). Le produit $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{1-x}O_2$ est trempé directement à la sortie du four dans un bain d'azote liquide, puis séché à l'aide d'un pistolet chauffant et broyé dans un mortier en agate puis au broyeur planétaire durant 30 minutes. Nous obtenons ainsi ~ 35 g de matériau.

2. Caractérisation structurale et physico-chimique du matériau obtenu par la voie hydroxyde

Le diagramme de diffraction des rayons X du matériau "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{1-x}O_2$" est présenté à la **Figure BII-1**. Tous les principaux pics de diffraction ont pu être indexés dans le groupe d'espace R-3m. Selon ces résultats, la phase de type α-$NaFeO_2$ est donc obtenue quasi-pure. Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics d'indexation (003) et (104) sont égales respectivement à environ 0.09° et 0.12°, avec un rapport d'intensité $I_{(003)}/I_{(104)}$ proche de 1.22. La largeur de raies et la bonne séparation du doublet (018)/(110) indiquent une bonne cristallinité du matériau, tandis que le rapport des intensités $I_{(003)}/I_{(104)}$ suggère un caractère bidimensionnel prononcé de la structure, avec la présence d'un faible taux d'ions Ni^{2+} en site 3b du lithium. Cette analyse est confortée par la comparaison avec les matériaux synthétisés par coprécipitation (Partie B, Chapitre 1, p. 146).

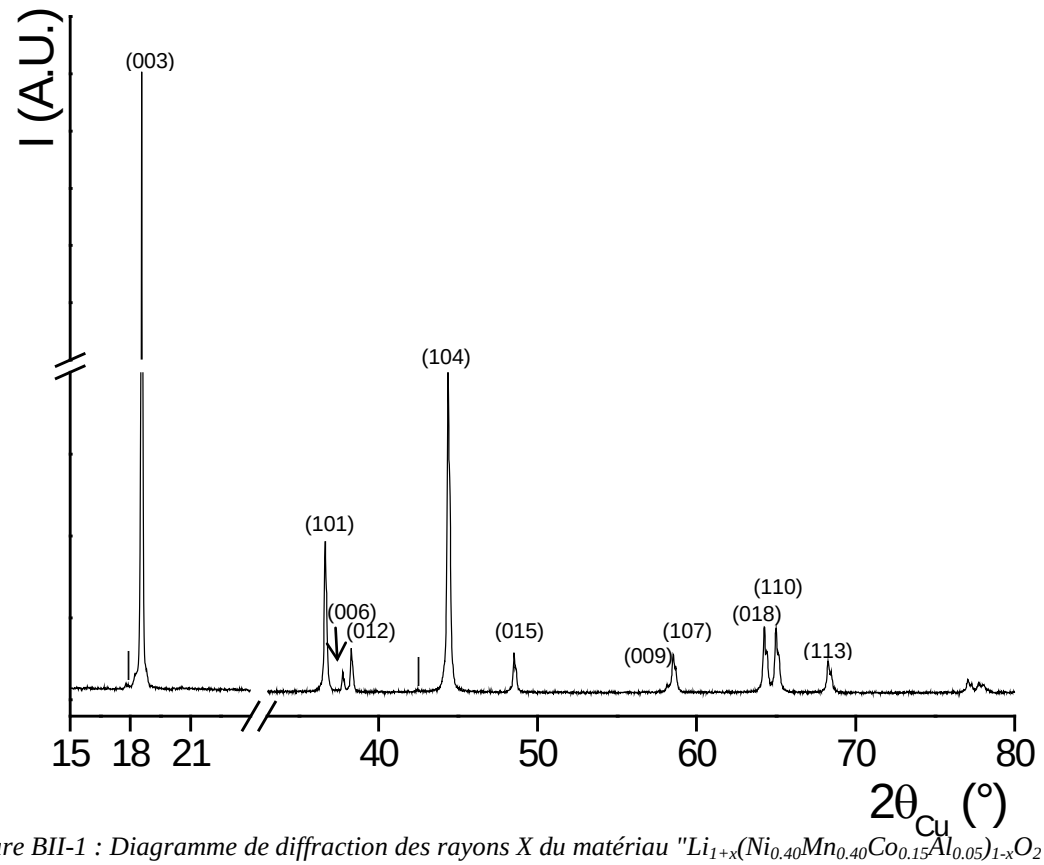


Figure BII-1 : Diagramme de diffraction des rayons X du matériau "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{1-x}O_2$".
| : Pics non identifiés

Les résultats des dosages réalisés par spectrométrie ICP-OES sont rassemblés dans le **Tableau BII-1**.

Dosages ICP	$(Li/M)_{th.}$	$(Li/M)_{exp.}$	$(Ni/Mn)_{exp.}$ [$(Ni/Mn)_{th.}$ = 1]	$(Co/Mn)_{exp.}$ [$(Co/Mn)_{th.}$ = 0.375]	$(Al/Mn)_{exp.}$ [$(Al/Mn)_{th.}$ = 0.125]
"$Li_{1.038}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{0.962}O_2$"	1.08	1.2<u>4</u>	1.0<u>3</u>	0.4<u>1</u>	0.128

Tableau BII-1 : Résultats des analyses chimiques pour le matériau "$Li_{1.038}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{0.962}O_2$" obtenus par dosages ICP-OES.

La composition expérimentale déterminée pour le matériau synthétisé par la voie hydroxyde est donc $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$. Notons tout d'abord que les proportions en métaux de transition obtenues sont en assez bon accord avec les proportions nominales. Ces analyses montrent également que le rapport Li / M est significativement supérieur à la composition nominale. Cet excès de lithium résulte d'un résidu de lithine (LiOH) après la formation et le lavage de l'hydroxyde. L'un des inconvénients de cette voie de synthèse est le contrôle rigoureux de la stœchiométrie en alcalin, qui exigerait une analyse chimique de l'hydroxyde et un ajustement du rapport Li / M après le résultat de celle-ci.

Pour la suite de l'étude, nous considèrerons la composition expérimentale, notamment pour l'affinement des diagrammes de diffraction de rayons X par la méthode de Rietveld. Par commodité dans la suite de ce manuscrit, nous nommerons le $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH, VH pour voie hydroxyde et $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$-cop, cop pour coprécipitation, (ce matériau a été bien décrit dans le chapitre précédent), lors des comparaisons entre ces deux échantillons.

Le diagramme de diffraction des rayons X du matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH a été affiné par la méthode de Rietveld en suivant la même démarche que celle décrite en détail dans le Chapitre I partie A. La **Figure BII-2** donne le résultat de cet affinement. Un bon accord a été obtenu entre les diagrammes expérimental et calculé. Les facteurs de reliabilité (R_{Bragg} = 3.52 % et R_{wp} = 13.9 %) sont relativement bons et la différence (I_{obs}-I_{calc}) est bien minimisée.

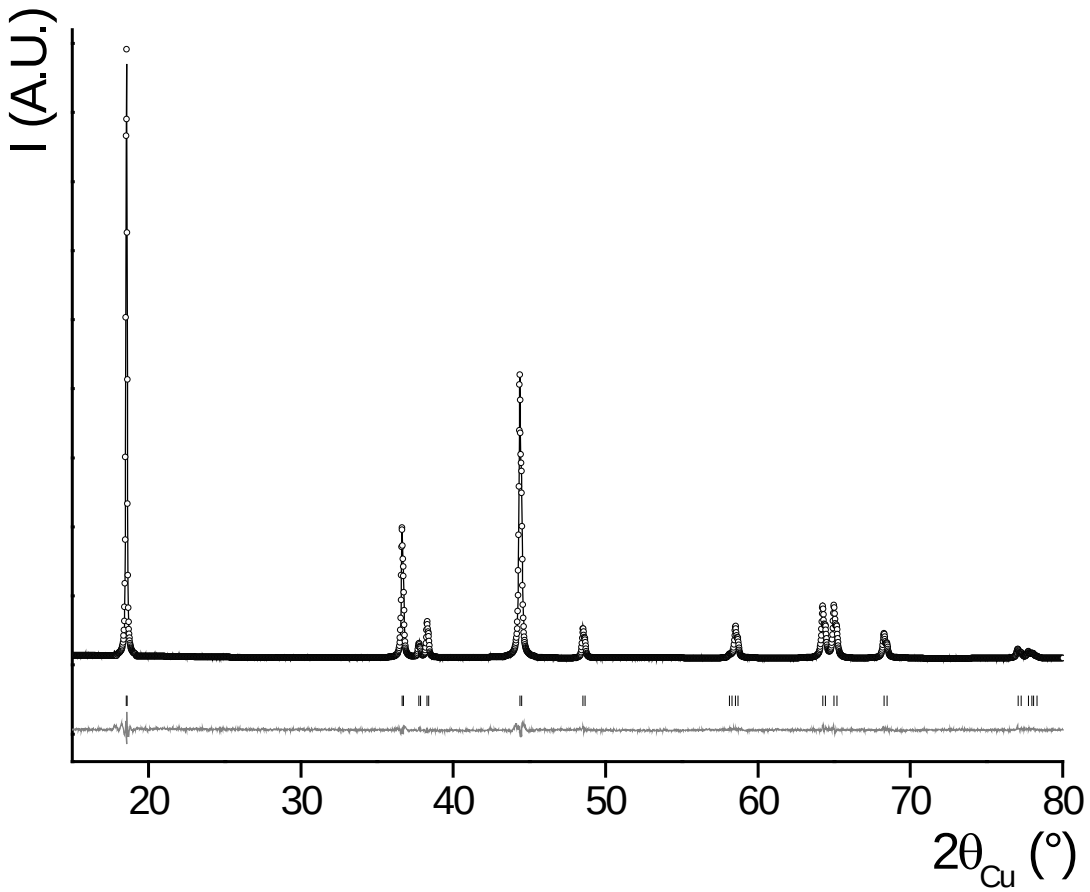


Figure BII-2 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (○) et calculé (-) pour le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH. La différence (Iobs-Icalc) est également donnée. Le domaine 80 - 120° (2θ) n'est pas donné afin d'agrandir la figure.

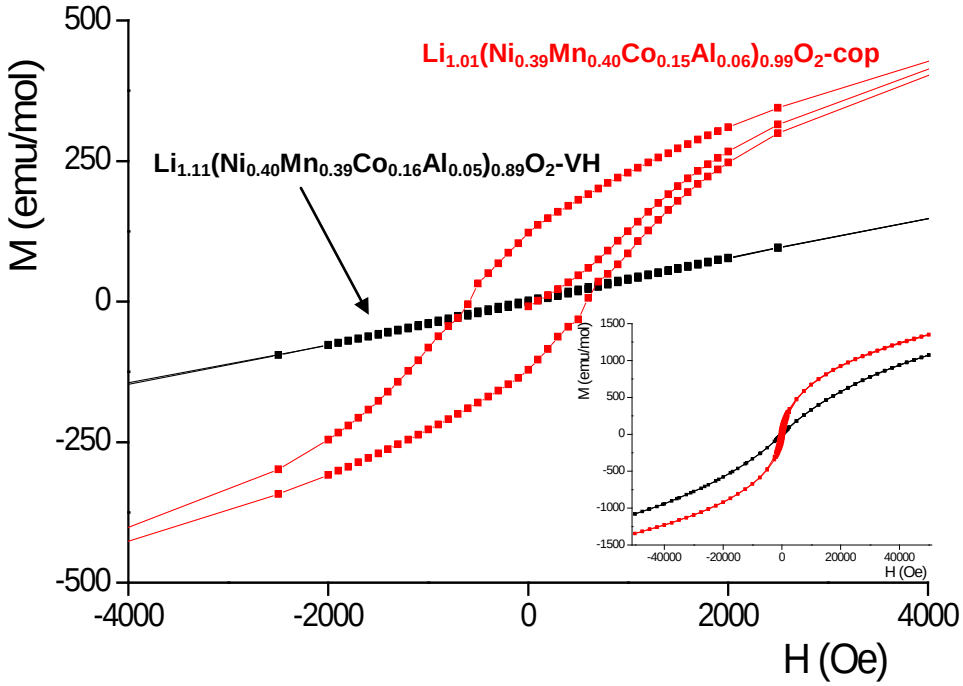
Cet affinement, dont les principaux résultats sont rassemblés dans le **Tableau BII-2** montrent que les paramètres de maille évoluent légèrement par rapport à ceux obtenus dans le chapitre précédent pour la phase de même composition en Ni / Mn / Co / Al mais synthétisée par coprécipitation. Les paramètres de maille $a_{hex.}$ et $c_{hex.}$, ainsi que le taux d'échange Li^+ / Ni^{2+} entre les sites 3b et 3a, sont plus faibles, en bon accord avec un taux de surlithiation plus élevé qui induit la présence d'ions Ni^{3+} aux dépends des ions Ni^{2+} pour la compensation des charges et une augmentation du caractère bidimensionnel de la structure.

Matériau	$a_{hex.}$ (Å)	$c_{hex.}$ (Å)	V (Å^3)	$z(O)_{6c}$	$Occ(Ni_{3b})$	R_{wp} (%)	R_{Bragg} (%)
$Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH	2.8634(2)	14.245(2)	101.15(2)	0.2585(7)	0.021(6)	13.9	3.52
$Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$-cop	2.8693(3)	14.257(2)	101.65(2)	0.2579(4)	0.081(4)	12.0	3.34

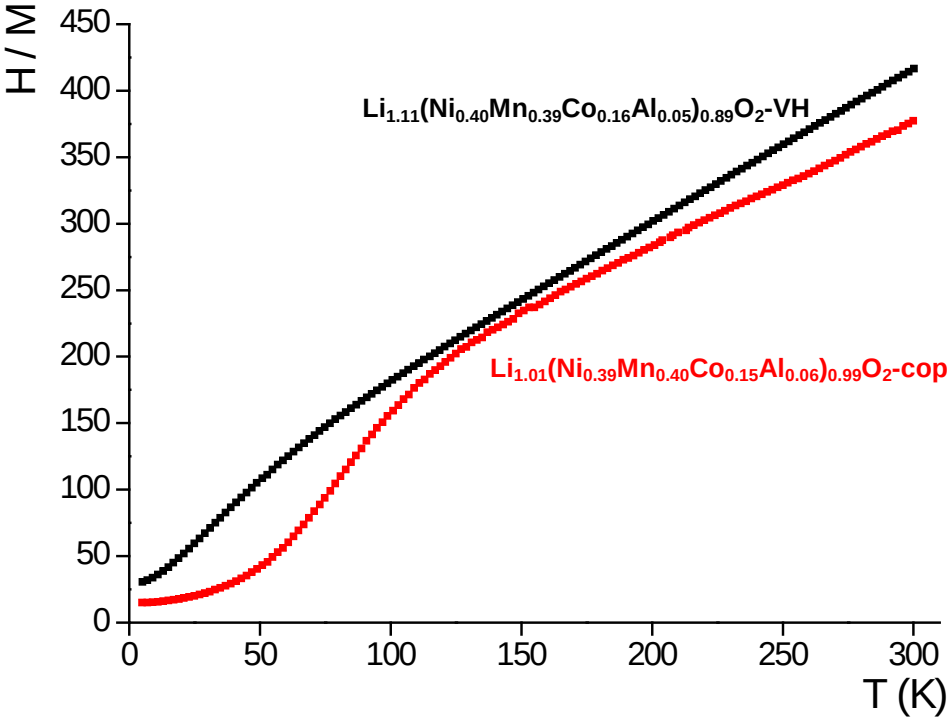
Tableau BII-2 : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X du matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH, comparés à ceux déterminés précédemment pour le matériau $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$-cop.

Nous obtenons pour le matériau synthétisé par la voie hydroxyde, la distribution cationique suivante : $\mathbf{(Li_{0.979}Ni^{II}_{0.021})_{3b}(Li^{surlithiation}_{0.11}Li_{0.021}Ni^{II}_{0.115}Ni^{III}_{0.22}Mn_{0.349}Co_{0.143}Al_{0.045})_{3a}(O_2)_{6c}}$. La différence majeure avec celle obtenue pour le matériau $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$ -cop (soit $\mathbf{(Li_{0.919}Ni^{II}_{0.081})_{3b}(Li^{surlithiation}_{0.01}Li_{0.081}Ni^{II}_{0.285}Ni^{III}_{0.02}Mn_{0.396}Co_{0.148}Al_{0.059})_{3a}(O_2)_{6c}}$) est le taux d'ions Ni^{3+} présents dans le feuillet, pour la compensation des charges nécessaire du fait de la surlithiation. Ce dernier est bien plus élevé (22 %) pour le matériau synthétisé par la voie hydroxyde, au lieu de 2 % pour le matériau synthétisé par coprécipitation, et se traduit ainsi par un caractère bidimensionnel de la structure plus prononcé.

La **Figure BII-3** montre la comparaison des cycles d'hystérèse M = f(H) (où M correspond à l'aimantation et H au champ appliqué) ainsi que les évolutions du rapport H/M en fonction de la température, des matériaux $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH et $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$-cop. Comme attendu, le très faible taux d'ions Ni^{2+} présents dans l'espace interfeuillet (2.1 %), déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X, se traduit par peu d'interactions entre les ions nickel divalents présents dans l'espace interfeuillet et les ions paramagnétiques du feuillet et permet donc d'expliquer la très faible ouverture du cycle d'hystérèse (ou la très faible aimantation rémanente observée à champ nul).



(a)



(b)

Figure BII-3 : Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique enregistrées à 5K (a) et évolution thermique du rapport H/M (b), pour les matériaux $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH et $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$-cop.

Les constantes de Curie expérimentales et théoriques, calculées pour ces dernières à partir des formules chimiques déterminées par dosages, sont en bon accord, comme cela apparaît dans le **Tableau BII-3**.

Matériau	C_{th} (*)	C_{exp}	θ_{exp} (K)	T_c (K)
$Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH	0.88	0.86	- 60	- 6
$Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$-cop	1.13	1.07	- 103	37

Tableau BII-3 : Comparaison entre les constantes de Curie expérimentales et théoriques pour les matériaux $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH et $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$-cop.

La constante de Curie est plus faible pour le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH, comparée à celle du matériau $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$-cop, du fait que le taux d'ions nickel trivalents est plus important dans le matériau. En effet, l'ion Ni^{2+} a la configuration électronique : $3d^8$ (t_{2g}^6 e_g^2) et l'ion Ni^{3+} $3d^7$ (t_{2g}^6 e_g^1); l'augmentation des ions Ni^{3+} aux dépends des ions Ni^{2+} se traduit donc par une diminution du nombre d'électrons célibataires et par une diminution de la constante de Curie.

Ainsi les mesures magnétiques nous ont permis de confirmer la composition chimique et la distribution cationique déterminée par l'analyse des données de diffraction de rayons X pour le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH. Elles ont confirmé la diminution du nombre d'ions paramagnétiques dans l'espace interfeuillet pour ce matériau obtenu par la voie hydroxyde.

La taille et la morphologie des particules ont été analysées par microscopie électronique à balayage. La **Figure BII-4** donne différents clichés MEB obtenus pour le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH.

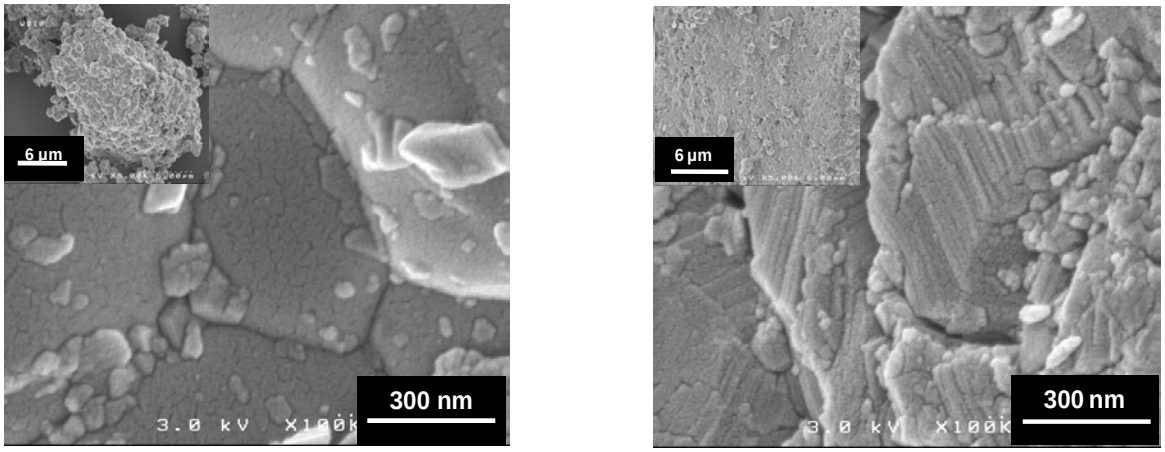


Figure BII-4 : Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH.

Le matériau est constitué d'agglomérats de particules élémentaires de tailles et de formes variables. La distribution de tailles s'étale effectivement entre 100 nm et 1µm, avec la majorité des particules primaires centrée aux alentours de 500 nm. Les agglomérats sont principalement constitués de particules frittées et de surface plutôt lisse (cliché de gauche), mais il existe aussi des zones dans ces agglomérats où les particules présentent un aspect feuilleté (cliché de droite). Globalement, les agglomérats sont plus frittés que ceux observés pour le matériau $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$-cop.

Du fait de la surlithiation et de la durée du traitement thermique, une nuit à 950°C, les particules primaires et le frittage sont, comme attendu, respectivement plus grosses et plus important pour le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH ce qui devrait être favorable à de bonnes performances électrochimiques. En effet, selon Amine et *al.* **[3]**, de meilleurs performances électrochimiques sont obtenues lors de test de type Puissance lorsque le matériau présente des particules denses.

3. Etude du comportement électrochimique

3.1. Performances électrochimiques obtenues pour des batteries au lithium de laboratoire

La variation du potentiel en fonction du taux (X) de lithium dans $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH, obtenue en mode galvanostatique à un régime constant de C/20 et dans la gamme de potentiel 2 – 4.5 V (vs Li^+/Li), est donnée à la **Figure BII-5** pour une batterie au lithium de laboratoire Li // $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH.

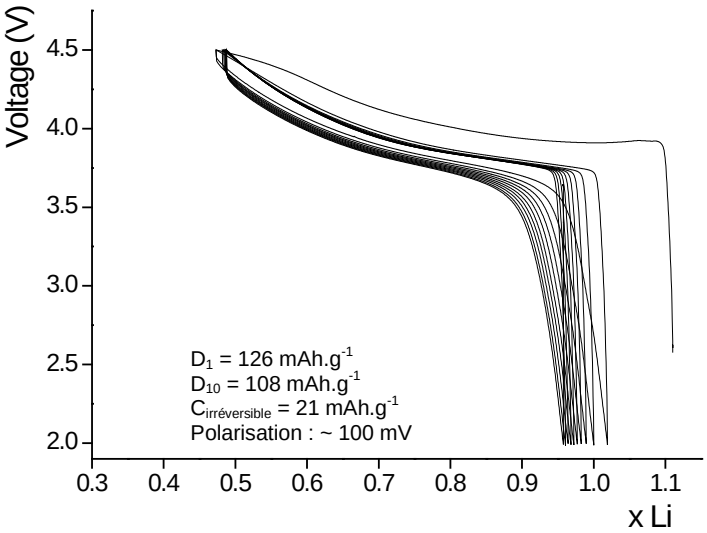


Figure BII-5 : Evolution du potentiel en fonction du taux de lithium (X) au cours des dix premiers cycles (charges / décharges) d'une batterie Li // $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH (mode galvanostatique, à un régime constant de C/20, dans la gamme de potentiel 2 – 4.5 V). La capacité irréversible et les capacités réversibles observées au premier cycle et au dixième cycle, ainsi que la polarisation, sont spécifiées.

A la vue de cette courbe, nous pouvons dire que les propriétés électrochimiques du matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH sont moins bonnes que celles obtenues pour le matériau $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$-cop. La capacité irréversible et la polarisation sont comparables pour les deux matériaux, mais la capacité réversible est bien plus faible que celle obtenue pour le matériau synthétisé par coprécipitation (145 $mAh.g^{-1}$ au 10ème cycle pour le matériau $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$-cop et seulement 108 $mAh.g^{-1}$ au 10ème cycle pour le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH). Cette diminution de la capacité réversible s'explique par la surlithiation plus importante, qui induit donc une augmentation du degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition et une diminution du nombre d'électrons échangeables **[4]**. Par conséquent, le couple redox Ni^{2+}/Ni^{3+} intervient peu ici (0.13 Ni^{2+} / unité formulaire), le principal couple redox mis en jeu étant donc Ni^{3+}/Ni^{4+} au cours du cyclage.

Des tests de vieillissement accéléré des batteries ont été également effectués à partir de batteries au lithium de laboratoire Li // $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH.

La **Figure BII-6** représente l'évolution de la capacité relative en décharge d'une batterie Li // $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH cyclée entre 2.7 et 4.5 V (versus Li^+ / Li) à 60°C, à un régime de C/4 en charge et de C/2 en décharge avec une période de floating de 5 h à 4.5 V en fin de chaque charge.

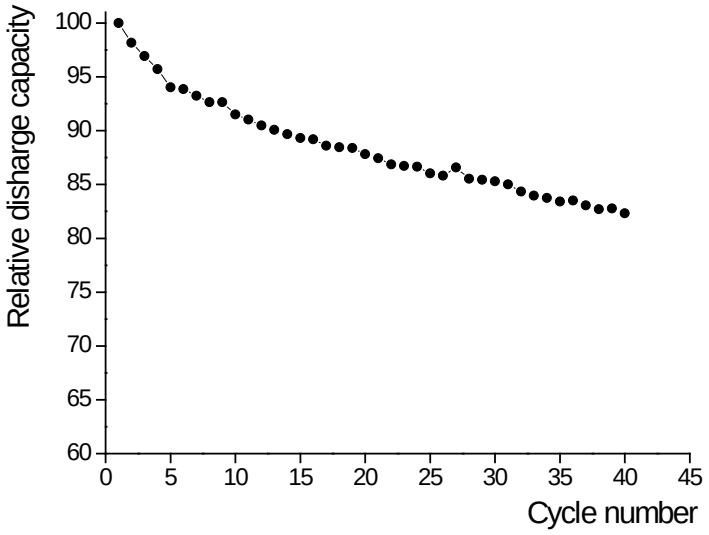


Figure BII-6 : Evolution de la capacité relative de décharge (●) en fonction du nombre de cycles, pour la batterie Li // $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH cyclée entre 2.7 et 4.5 V (versus Li^+ / Li) à 60°C, à un régime de C/4 en charge et de C/2 en décharge, avec une période de floating de 5 h à 4.5 V.

La capacité initiale du matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH est de l'ordre de 165 mAh.g^{-1}. La perte de capacité en décharge est de 17 % après 40 cycles entre 2.7 – 4.5 V à 60°C. Le matériau présente une bonne stabilité, du point de vue énergétique, étant donné les conditions d'essai.

3.2. Cyclages de type HEV réalisés dans des batteries Li-ion de type 4/5A CEC

3.2.1. Description de la batterie

Pour effectuer des tests simulant le fonctionnement d'une batterie réelle dans l'application véhicule électrique ou hybride, nous avons réalisé des accumulateurs au format 4/5A CEC (Cylindrical Electrical Cell), correspondant à des éléments réels miniatures (**Figure BII-7**). Ce sont donc des éléments complets, spiralés, avec à la négative une électrode de carbone graphite. L'électrode positive est constituée de 83 wt % de matière active ($Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH), de 12 wt % de noir de carbone et de 5 wt % de PVDF. Ce mélange, réalisé dans la *N*-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP), est enduit sur les deux faces d'un collecteur en aluminium, puis séché à 110°C dans une étuve ventilée et enfin calandré afin d'obtenir l'épaisseur souhaitée (60 - 65 µm). L'électrolyte utilisé est composé de

$LiPF_6$ (1M) dans PC : EC : DMC : DEC selon les proportions 20 : 10 : 45 : 25. L'électrode négative est une électrode industrielle (Saft), composée de graphite déposé de chaque côté d'un collecteur en cuivre, son épaisseur est de l'ordre de 40 µm.

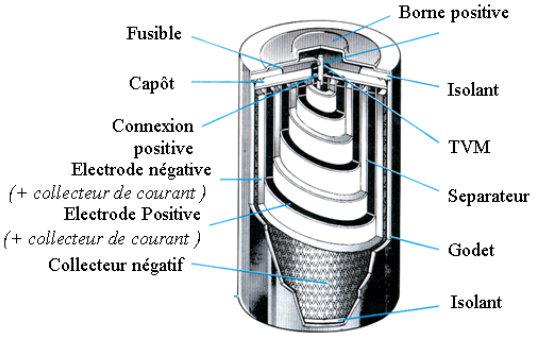


Figure BII-7 : Schéma d'un accumulateur 4/5A CEC.

Les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus pour le matériau industriel de référence $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$; l'électrode positive est issue de la production, dans ce cas elle est composée de 92.7 wt % de matière active, de 2.3 wt % de noir de carbone et de 5 wt % de PVDF.

La composition de l'électrode positive, réalisée en laboratoire, avec le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH contient plus de noir de carbone afin d'assurer une bonne conductivité lors des tests électrochimiques de l'électrode en palliant à un mélange moins optimal entre les différents composés de l'électrode de laboratoire que celui effectué industriellement.

Les tests de type Puissance se déroulent en deux étapes. La première consiste en deux cycles de formation à 60°C à un régime de C/10 entre 2.7 et 4.1 V pour le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH et entre 2.7 et 4.0 V pour le matériau $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$, dans le but d'évaluer leur capacité. La seconde étape est le test de pulses en Puissance afin d'évaluer leurs puissances en décharge et en charge à 30°C et leur puissance en décharge à -20°C.

3.2.2. Cycle de formation à 60°C

L'évolution de la capacité en fonction du potentiel (versus graphite) est comparée à la **Figure BII-8** pour des batteries de type 4/5A CEC utilisant les matériaux $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH et $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ à l'électrode positive. Ces courbes ont été obtenues en mode galvanostatique à un régime constant de C/10 dans la gamme de potentiel 2.7 - 4.1 V (respectivement 4 V).

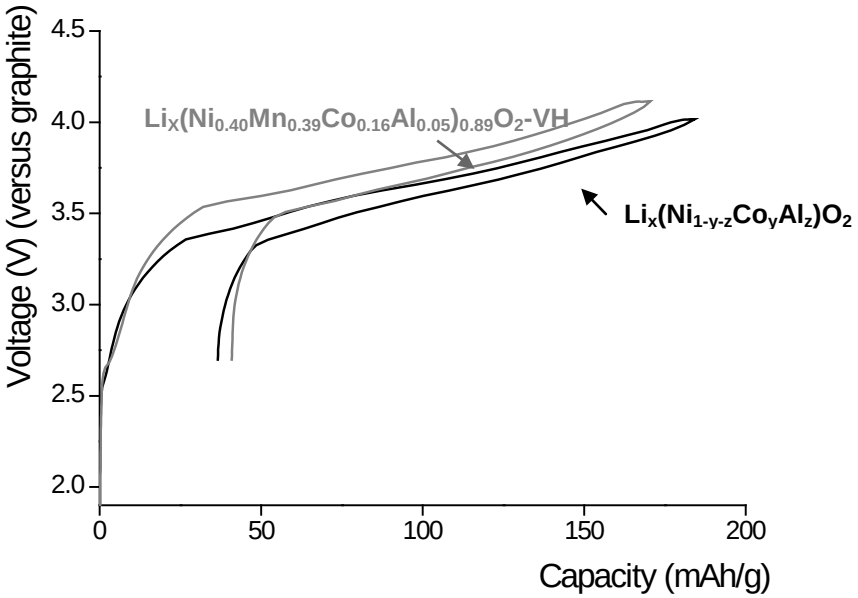


Figure BII-8 : Evolution du potentiel en fonction de la capacité au cours du 1er cycle de formation pour les batteries C // $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH (-) et C // $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ (-) à un régime constant de C/10 dans la gamme de potentiel 2.7 - 4.1 V (respectivement 4 V).

Au cours du premier cycle de formation, le matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ de référence montre, sur une fenêtre de potentiel plus faible, une meilleure capacité en décharge (148 mAh.g^{-1}) et une plus faible capacité irréversible (37 mAh.g^{-1}) au cours du cycle de formation, par rapport au matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH (capacité en décharge de 130 mAh.g^{-1} et une capacité irréversible de 40 mAh.g^{-1}). Pour ce dernier matériau, la polarisation est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour des batteries au lithium de laboratoire ; elle est légèrement plus élevée (100 mV) que celle du matériau de référence (~ 70 mV).

Lors du 2ème cycle de formation, la capacité réversible (Q_m) évolue peu pour chacun des deux matériaux, elle est égale à 128 mAh.g^{-1} pour le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH et à 144 mAh.g^{-1} pour le matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$.

A partir des résultats obtenus lors de ces cycles de formation, nous pouvons calculer l'intensité des courants qui seront imposés aux différents régimes C utilisés par la suite :

$$I_C\ (mA) = Q_{m\ 2^{ème}\ cycle}\ (mAh.g^{-1}) * masse_{\ matière\ active}\ (g) * régime\ (h^{-1})$$

Pour le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH, nous obtenons les intensités de courants suivantes (**Tableau BII-4**) :

Régime (h^{-1})	**C / 10**	**4.5 C**	**10 C**
Intensité I_c (mA)	8	381	846

Tableau BII-4 : Récapitulatif des intensités de courants utilisés lors des tests de type Puissance pour le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH.

3.2.3. Tests PPT après le cycle de formation à 60°C

Pour les applications batteries Li-ion pour véhicules électriques et/ou hybrides, les performances de type puissance en charge et puissance en décharge sont des points techniques très importants, qui peuvent être évalués en effectuant des tests de pulses en puissance (Peak Power Test = PPT) en décharge et en charge.

Ces tests électrochimiques se déroulent de la manière suivante, selon un protocole bien établi :

- une décharge à un régime de C/10 avec toutes les 12 minutes un pulse de 20 s à un régime de 10 C jusqu'à ce que le potentiel critique (2.5 V) soit atteint, à 30°C (après une charge à un régime de C/10 jusqu'au potentiel souhaité (4.1 V ou 4 V)),
- une charge à un régime de C/10 avec toutes les 25 minutes un pulse de 10 s à un régime de 4.5 C jusqu'à ce que le potentiel critique (4.2 V et 4.1 V respectivement) soit atteint, à 30°C,
- une décharge à un régime de C/10 avec toutes les 25 minutes un pulse de 6 s à un régime de 4.5 C jusqu'à ce que le potentiel critique (1.75 V) soit atteint, à - 20°C.

Les pulses de 10 C au cours de la décharge sont assimilables aux accélérations d'une voiture tandis que les pulses de 4.5 C au cours de la charge correspondent au freinage de celle-ci.

La **Figure BII-9** représente, à titre d'exemple, l'évolution du potentiel en fonction de la capacité lors d'une série de pulses de 20 s à un régime de 10 C effectuée en décharge à 30°C.

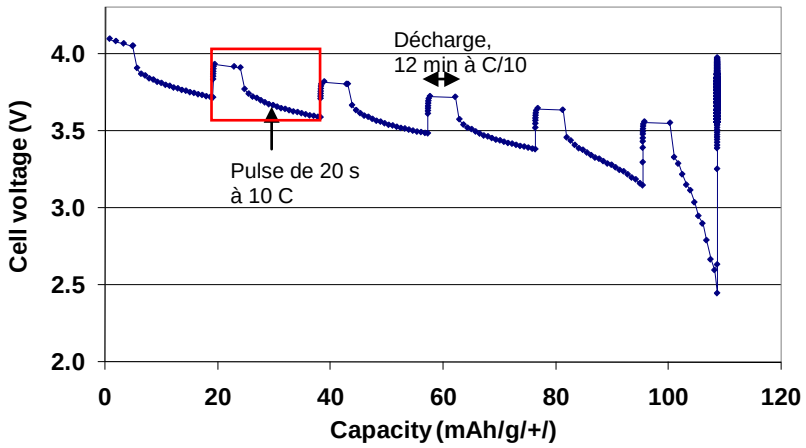


Figure BII-9 : Evolution du potentiel en fonction de la capacité lors d'une série de pulses de 20 s à un régime de 10 C effectuée pendant une décharge à C/10 à 30°C.

Dans le but de comparer les matériaux $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH et $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ entre eux et d'obtenir des données indépendantes des problèmes de connectiques dans la batterie, les performances en cyclage de type puissance ont été extrapolées à partir de la résistance (R) et du potentiel (U_0) calculés ; ces deux paramètres dépendant de l'évolution du potentiel en cours de décharge (et de même en cours de charge) et durant les différents pulses.

Les équations suivantes sont alors obtenues, selon les données de la **Figure BII-10** :

En cours de décharge (de charge) à 30°C ou de décharge à -20°C : $U_{(C/10)} = U_0 - R.I_{(C/10)}$

Durant le pulse en décharge à 30°C : $U_{(10C)} = U_0 - R.I_{(10C)}$

Durant le pulse en charge à 30°C : $U_{(4.5C)} = U_0 - R.I_{(4.5C)}$

En cours de décharge à -20°C: $U_{(4.5C)} = U_0 - R.I_{(4.5C)}$

avec $I_{(C/10)}$, $I_{(4.5C)}$ et $I_{(10C)}$ déterminées à partir des données obtenues lors des cycles de formation.

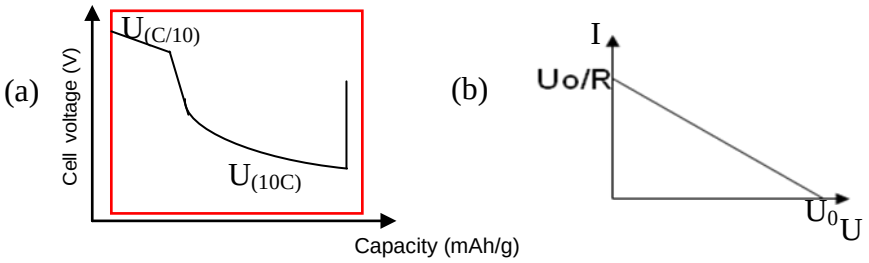


Figure BII-10 : Représentation schématique de l'évolution du potentiel en décharge à un régime de C/10 avec une séquence de pulse de 20 s à un régime de 10 C (a) et Evolution de l'intensité en fonction du potentiel (b).

La puissance au cours des différents pulses, à un régime donné C, est calculée en utilisant les équations suivantes, par exemple au cours de la décharge à 30°C (équations similaires en charge à 30°C et en décharge à - 20°C en prenant les potentiels et les intensités correspondants) :

$P_{décharge\ (10C)} = U_{10C} \cdot I_{10C}$ calculée à 10 s après le début du pulse, à 30°C

Or $I_{(10C)} = (U_{(10C)} - U_o)/R$

Soit $P_{décharge\ (10C)} = U_{10C} \cdot (U_{10C} - U_o)/R$

De même, nous obtenons :

$P_{charge\ (4.5C)} = U_{4.5C} \cdot (U_{4.5C} - U_o)/R$ calculée à 2 s après le début du pulse, à 30°C

$P_{décharge\ (4.5C)} = U_{4.5C} \cdot (U_{4.5C} - U_o)/R$ calculée à 2 s après le début du pulse, à - 20°C

Les résultats obtenus sont normalisés en fonction de la surface de l'électrode positive étudiée (de l'ordre de 40 cm^2), afin d'obtenir la puissance spécifique en mW/cm^2.

La **Figure BII-11** représente un exemple de résultats obtenus à partir de tests PPT, en décharge et en charge à 30°C, en fonction du pourcentage de la capacité nominale déchargée, soit la capacité réversible déterminée lors du 2ème cycle de formation (DoD = depth of discharge ou encore état de décharge).

Le point d'intersection entre ces deux courbes correspond au point de fonctionnement et se situe vers les 50 % DoD. La valeur limite de la puissance minimale à fournir est ainsi déterminée, dans le protocole, par le constructeur.

Enfin, la capacité disponible selon le cahier des charges du constructeur, pour ces types de batteries, correspond à la capacité déterminée entre les deux points limites correspondant aux intersections de la courbe d'évolution de la puissance en décharge et en charge à 30°C avec la droite limite de puissance disponible.

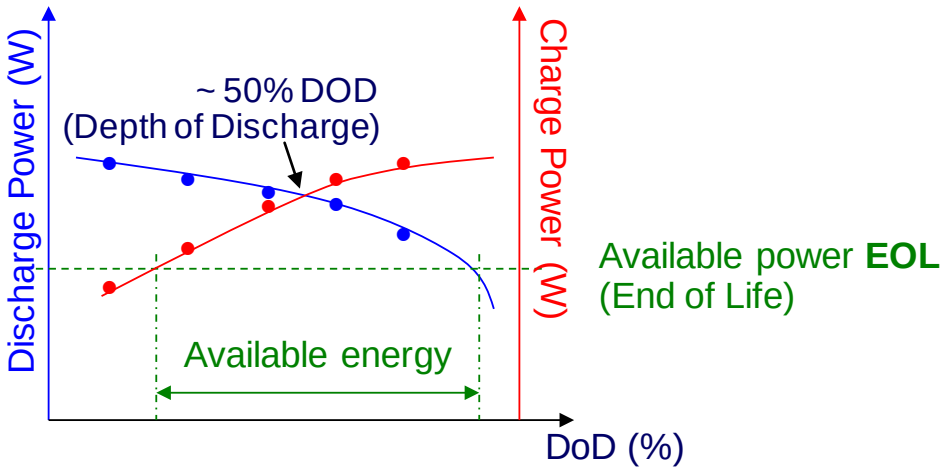


Figure BII-11 : Schéma représentant l'évolution de la Puissance en charge et en décharge à 30°C.

Nous allons maintenant étudier les résultats obtenus lors des tests de type puissance (PPT) pour les batteries, de type 4/5A CEC, C // $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH et C // $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$, à 30°C et - 20°C.

La **Figure BII-12** représente l'évolution du potentiel en fonction du temps lors d'une série de pulses de 20 s à un régime de 10 C effectuée en décharge et d'une série de pulses de 10 s à un régime de 4.5 C effectuée en charge, à 30°C, pour le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH. Nous remarquons que six pulses de 20 s à un régime de 10 C lors de la décharge ont pu être réalisés avant d'atteindre le potentiel limite minimum (2.7 V) et un nombre plus conséquent de pulses de 10 s à un régime de 4.5 C a été effectué lors de la charge.

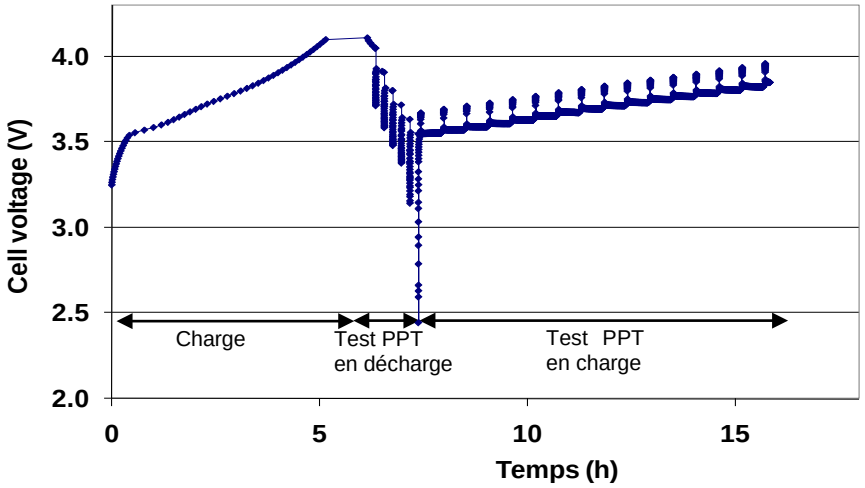


Figure BII-12 : Evolution du potentiel en fonction du temps lors d'une série de pulses de 20 s à un régime de 10 C effectuée en décharge et d'une série de pulses de 10 s à un régime de 4.5 C effectuée en charge, à 30°C.

Les puissances en décharge (à 10 s) et en charge (à 2 s) à 30°C ainsi évaluées à chaque pulse sont représentées à la **Figure BII-13**, en fonction du pourcentage de la capacité nominale déchargée, pour les deux matériaux $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH (appelé NMCA sur la figure) et $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ (appelé NCA sur la figure).

A 30°C, le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH montre de bonnes performances en puissance par rapport au matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$. En effet, le point de fonctionnement se situe à 50 % de DoD, pour une valeur de 125 $mW.cm^{-2}$, il est de 115 $mW.cm^{-2}$ à 47 % DoD pour le matériau industriel de référence. Ces valeurs sont bien supérieures à la valeur minimale en décharge définie par les constructeurs, c'est-à-dire 80 $mW.cm^{-2}$.

La **Figure BII-14** montre la puissance en décharge en fonction du pourcentage de la capacité nominale déchargée, à -20°C. A cette température, la puissance évaluée est similaire pour les deux matériaux. Lors de ces tests PPT initiaux, le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH présente de bonnes caractéristiques en termes de Puissance, en comparaison du matériau industriel $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$.

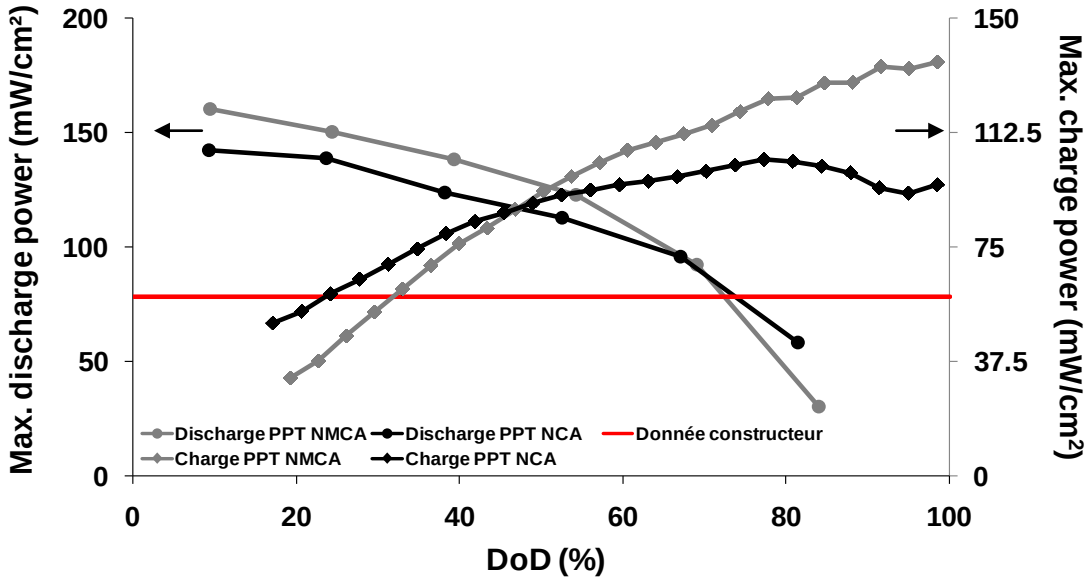


Figure BII-13 : Résultats des tests PPT réalisés à 30°C, en décharge, à C/5 avec des pulses de 10 s et en charge à C/5 avec des pulses de 2 s pour les batteries C // $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH (nommé NMCA) et C // $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ (nommé NCA).

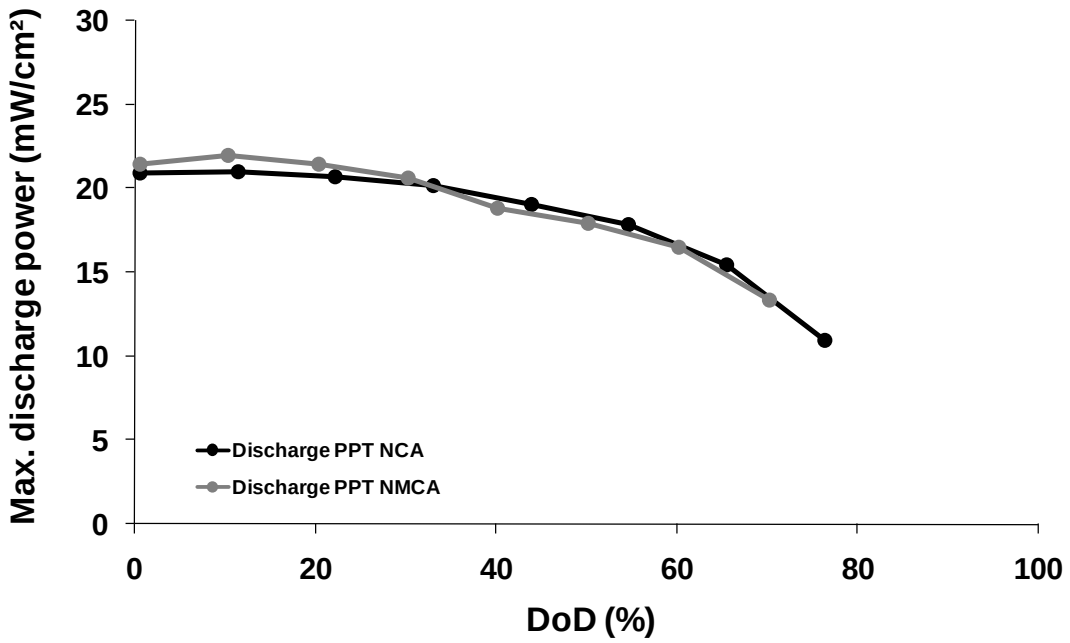


Figure BII-14 : Résultats des tests PPT réalisés à - 20°C, à C/10 en décharge avec des pulses de 2 s pour les batteries C // $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH (nommé NMCA) et C // $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ (nommé NCA).

3.2.4. Tests PPT après cyclage

Ensuite les batteries type 4/5A CEC effectuent une série de 20 000 cycles environ à 40°C sur une variation de 3 % d'état de charge, à un régime de 10 C tel que le potentiel référent soit égal à 60 % d'état de charge (maximum) utilisé lors des cycles de formation, ce dernier étant appelé potentiel à 100% SOC (pour State Of Charge). Le potentiel référent est alors égal à 3.75 V pour le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH et à 3.65 V pour le matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$.

La **Figure BII-15** représente l'évolution au cours du temps du potentiel et de l'intensité lors d'une série de cycles à 10 C à 40°C pour une batterie C // $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH. Lorsque le potentiel atteint est au-delà de la gamme de variation de 3 %, une période de relaxation est effectuée afin de revenir au potentiel référent. Si le potentiel atteint la limite inférieure (2.5 V) ou supérieure (potentiel à 100 % SOC + 0.1 V), une période de relaxation de 5 heures est réalisée.

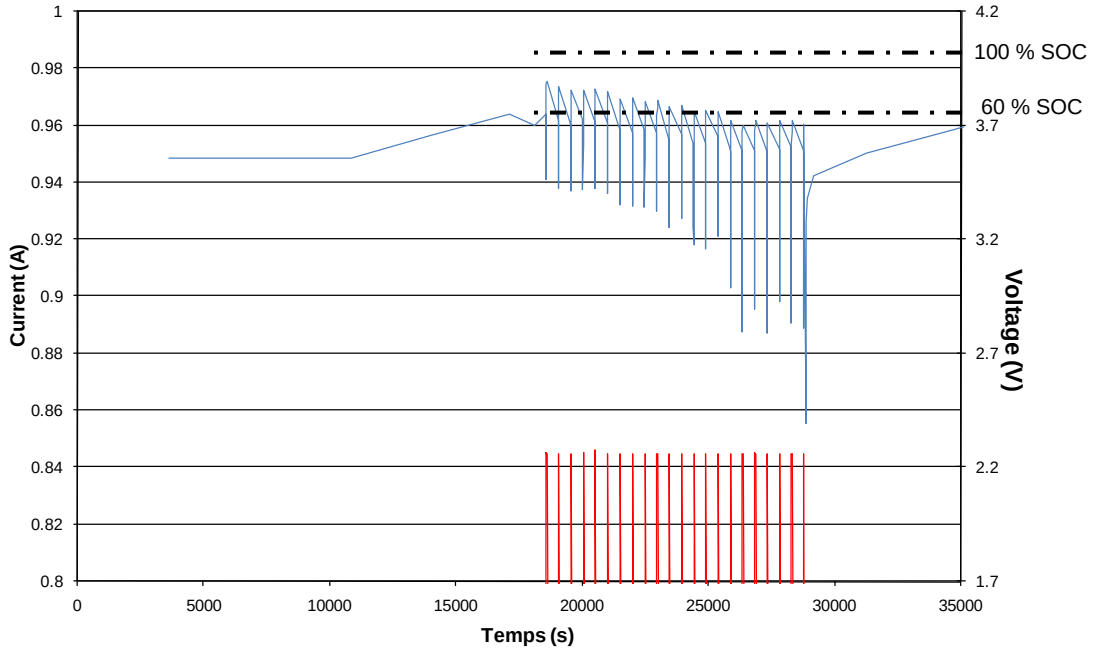


Figure BII-15 : Evolution au cours du temps du potentiel et de l'intensité du courant lors d'une série de cycles à 10 C à 40°C pour une batterie C // $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH.

Une fois la série de cycles terminée, les batteries effectuent dans les mêmes conditions, les tests électrochimiques PPT précédemment décrits. Ensuite, les différentes batteries effectuent plusieurs séries de cyclage entrecoupées (tous les 20 000 cycles environ) de tests PPT identiques à ceux présentés précédemment.

Les résultats obtenus suite aux différentes séries de tests PPT après cyclage (**Figure BII-16**) montrent que le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH utilisé en tant qu'électrode positive pour batterie type 4/5A CEC, perd en puissance au cours de la 1ère série de cycles puis semble se stabiliser par la suite. Les pertes en puissance, suite à la 1ère série de cyclage, pour le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH sont de l'ordre de 42 % en décharge à 30°C, 46 % en charge à 30°C et 17 % en décharge à - 20°C. Quand au matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$, les pertes en puissance sont de l'ordre de 4 % en décharge à 30°C, 19 % en charge à 30°C et aucune perte en décharge à - 20°C au cours de la 1ère série de cyclage.

Ces pertes plus importantes peuvent être dues au procédé de fabrication de l'électrode positive. En effet, nous avons utilisé une électrode industrielle (issue de la production) pour le matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$, pour laquelle le procédé de fabrication est optimisé. Tandis que pour le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH, les procédés d'enduction et de calandrage ont été effectués au sein du laboratoire, avec par conséquent une moindre homogénéité dans l'épaisseur du film. De même, le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH a été synthétisé au sein du laboratoire, par conséquent certains paramètres tels que l'homogénéité dans la taille des particules et des agglomérats est significativement moins bien maitrisée que par des fabricants de produits chimiques, sachant que ces facteurs jouent sur la qualité du film après enduction et calandrage et par conséquent sur les propriétés électrochimiques.

Les résultats obtenus pour le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH sont donc très prometteurs comme l'indique les performances initiales et la stabilité thermique ultérieure, étant donné les conditions de fabrication du matériau et de l'électrode. La batterie a en effet réalisé un nombre important de cycles (plus de 60 000 cycles) avant d'être réellement considérée comme hors des limites fixées par le constructeur.

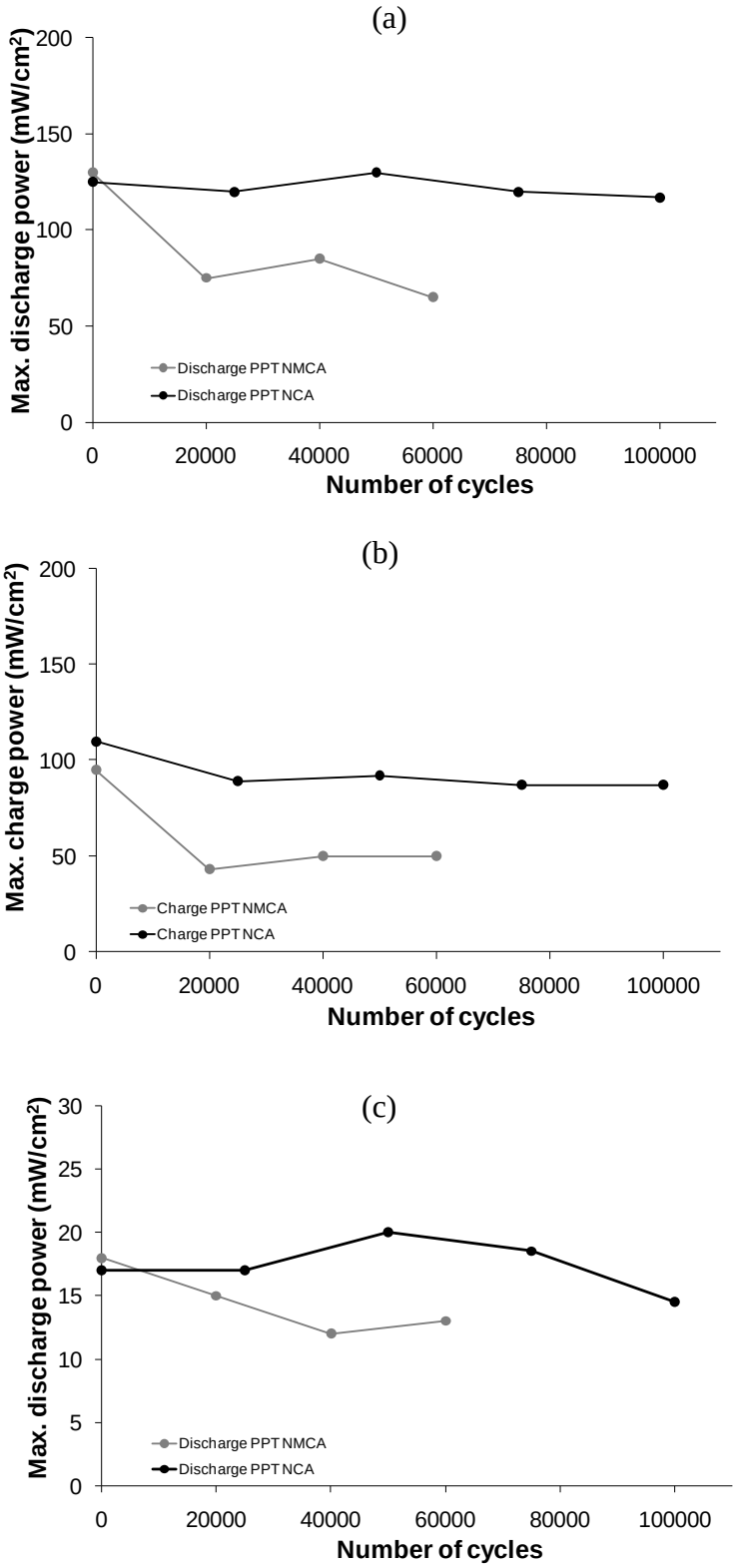


Figure BII-16 : Evolution des tests PPT pour les batteries C // $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH (nommé NMCA) et C // $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ (nommé NCA) : a) en décharge à 30°C, à C/10 avec des pulses de 10 s, b) en charge à 30°C, à C/10 avec des pulses de 2 s et c) en décharge à - 20°C, à C/10 avec des pulses de 2 s.

3.3. Caractérisations des électrodes après les tests de type puissance

3.3.1. Electrodes positives

Le diagramme de diffraction des rayons X du matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH, provenant de l'électrode déchargée et lavée après avoir effectué les tests de type Puissance, est présenté à la **Figure BII-17** et comparé à celui du matériau initial. Tous les pics de diffraction ont pu être indexés dans le groupe d'espace R-3m.

Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics d'indexation (003) et (104) pour le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH sont égales respectivement à environ 0.13° et 0.14°, suggérant que le matériau est toujours bien cristallisé après cyclage, et avec un rapport d'intensité $I_{(003)}/I_{(104)}$ proche de 1.79. Ce rapport d'intensité est bien plus important que celui du matériau initial (1.22), ceci suggère une orientation préférentielle du matériau induite lors de l'enduction.

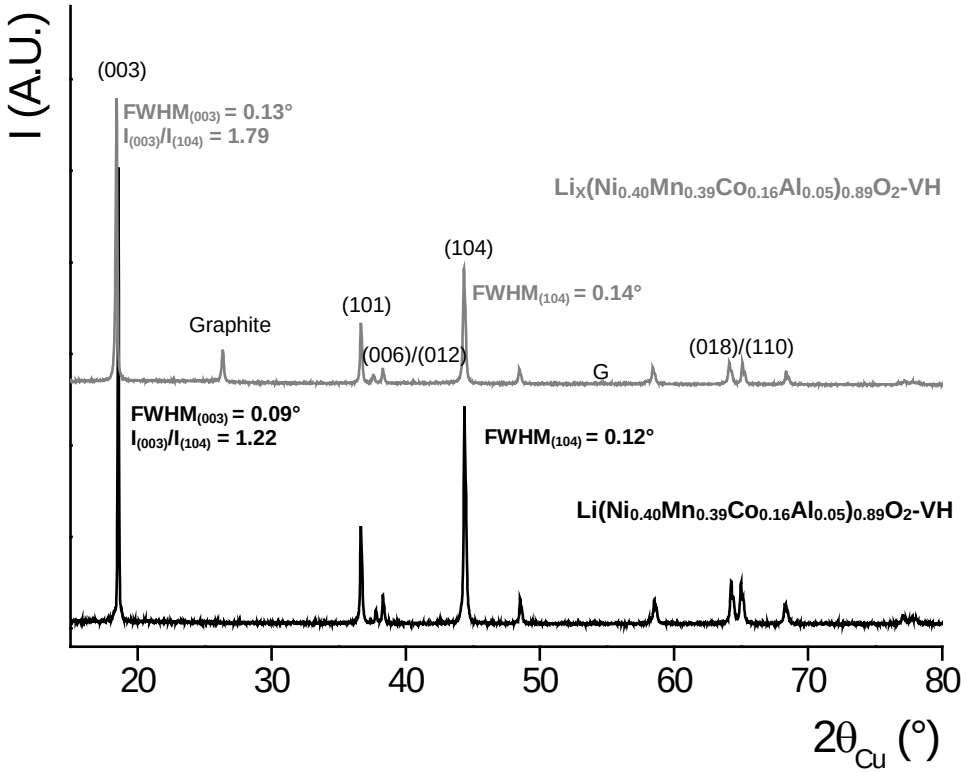


Figure BII-17 : Diagramme de diffraction des rayons X du matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$ - VH issu de l'électrode déchargée et lavée après avoir réalisé les tests de type Puissance. Comparaison avec le diagramme de diffraction des rayons X du matériau initial.

Les résultats de son affinement par la méthode de Le Bail (affinement du fond continu, des paramètres de maille et de profil), sont rassemblés dans le **Tableau BII-5**. La comparaison avec les paramètres obtenus initialement pour le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH, montre que le paramètre de maille $a_{hex.}$ a diminué et le paramètre $c_{hex.}$ augmenté.

En effet, le taux de lithium réintercalé est plus faible que le taux initial et nous avons par conséquent une oxydation des ions de métaux de transition. Ceci induit une diminution de la distance métal-métal et donc du paramètre $a_{hex.}$. Cette moindre quantité de lithium entraîne également une augmentation des répulsions électrostatiques entre les couches d'oxygène de part et d'autre de l'espace interfeuillet, d'où l'augmentation du paramètre $c_{hex.}$.

Matériau	$a_{hex.}$ (Å)	$c_{hex.}$ (Å)	V (Å^3)	R_{wp} (%)	R_{Bragg} (%)
$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH	2.8564(6)	14.282(4)	100.92(4)	4.76	11.8
$Li(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH	2.8634(2)	14.245(2)	101.15(2)	13.9	3.52

Tableau BII-5 : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Le Bail des données de diffraction des rayons X du matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$ – VH issu de l'électrode déchargée et lavée après avoir réalisé les tests de type Puissance. Comparaison avec ceux déterminés pour le matériau initial.

Des clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH issu de l'électrode déchargée, lavée ayant réalisé les tests de type Puissance afin de caractériser les éventuelles variations de morphologie des particules primaires après les tests PPT. Les clichés de microscopie électronique à balayage obtenus sont présentés à la **Figure BII-18**.

Les particules primaires du matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH semblent plus anguleuses que celles du matériau initial. Néanmoins, la cohésion entre les particules reste bonne, ce qui montre que les contraintes structurales qui se produisent au cours du cyclage restent limitées dans le domaine de potentiel utilisé (2.7 – 4.1 V). En effet, peu de variation de volume sont attendues au cours du cyclage (< à 1 %).

(a)

(b)

(c)

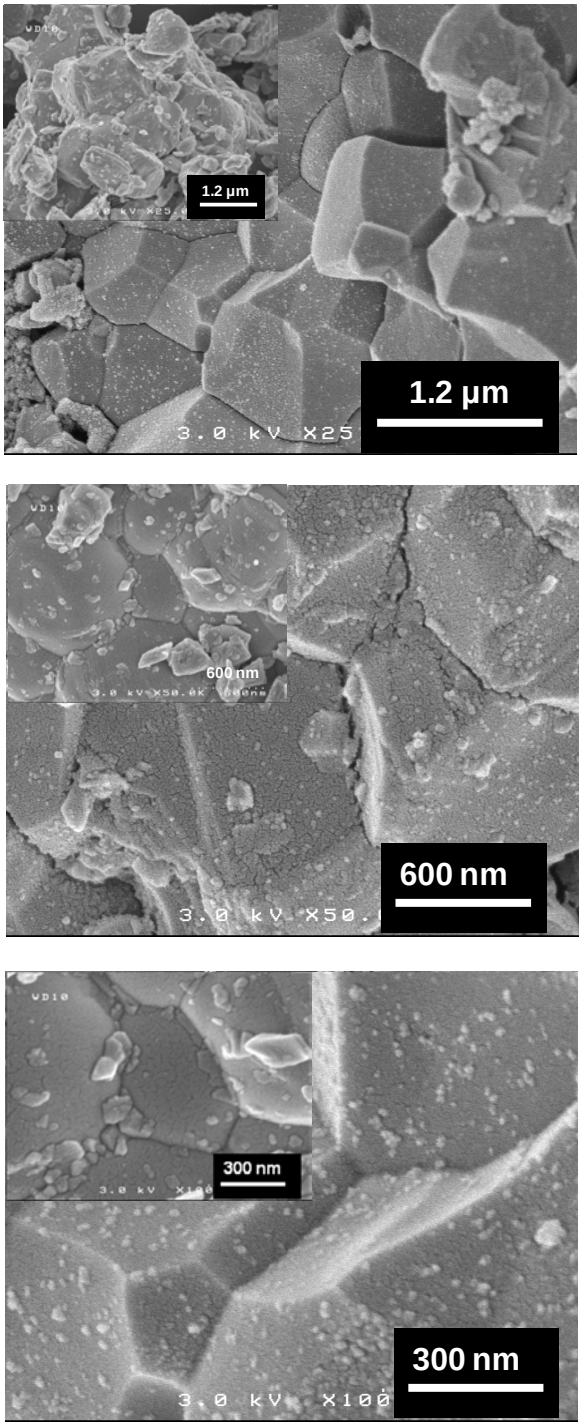


Figure BII-18: Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH issu de l'électrode lavée après avoir réalisé les tests de type Puissance à différents grossissements : a) x 25 000, b) x 50 000 et c) x 100 000. A titre indicatif, un cliché du matériau initial est donné en insert.

3.3.2. Electrodes négatives

Une étude par fluorescence X a été réalisée sur chaque électrode de graphite ayant été utilisée en tant qu'électrode négative dans les tests de type Puissance, afin de vérifier la non dissolution des métaux de transition au cours du cyclage.

Le **Tableau BII-6** donne la concentration des métaux de transition présents au niveau de l'électrode négative, selon qu'elle a été utilisée dans une batterie avec le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH ou le matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ à l'électrode positive.

Concentration (ppm) / Matériau	Mn	Co	Ni
$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH	/	/	/
$Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$	/	20	/

Tableau BII-6 : Concentration, déterminée par Fluorescence X, des métaux de transition présents au niveau de l'électrode négative selon qu'elle a été utilisée dans une batterie avec le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH ou $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$.

Nous remarquons une légère dissolution du cobalt au cours du cyclage pour le matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$, tandis qu'aucun métal de transition n'a été dissout au cours du test de type Puissance réalisé avec le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH. Nous avons donc montré que le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH est stable vis-à-vis de l'électrolyte dans les conditions de cyclage utilisées lors de ce test, contrairement au matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$.

Nous avons également étudié les propriétés thermiques de ces deux matériaux après ces tests de type Puissance.

4. Stabilité thermique des phases désintercalées

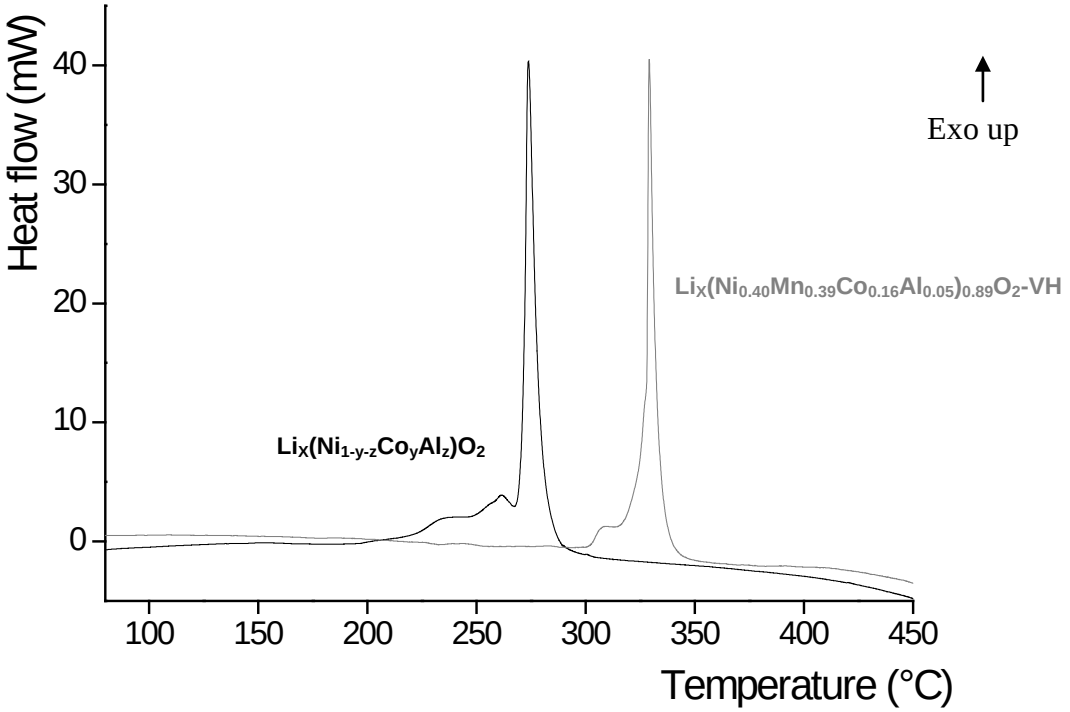
Il est intéressant ici de comparer la stabilité thermique des phases désintercalées des matériaux $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH et $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ en fonction du nombres de cycles effectués.

La **Figure BII-19(a)** montre le profil de DSC du matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH comparé à celui d'un matériau industriel de type $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$, obtenu à partir de batteries de type swagelock ayant réalisé un cycle de formation à un régime constant de C/20 entre 2 – 4.5 V (4.4 V) et une charge jusqu'à 4.5 V (4.4 V pour le matériau industriel). La **Figure BII-19(b)** représente, quant à elle, le profil de DSC du matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH comparé au matériau $Li_X(Ni_{-y-z}Co_yAl_z)O_2$, obtenu à partir des électrodes déchargées, récupérées des batteries 4/5A CEC (en boîte à gants sous argon), lavées à la DMC puis montées en batteries de type swagelock (lithium comme électrode négative). Les batteries ont ensuite effectué un cycle de formation entre 2 – 4.5 V (4.4 V) puis une charge à 4.5 V (4.4 V pour le matériau industriel respectivement) à un régime constant de C/20. Les résultats sont synthétisés dans le **Tableau BII-7**.

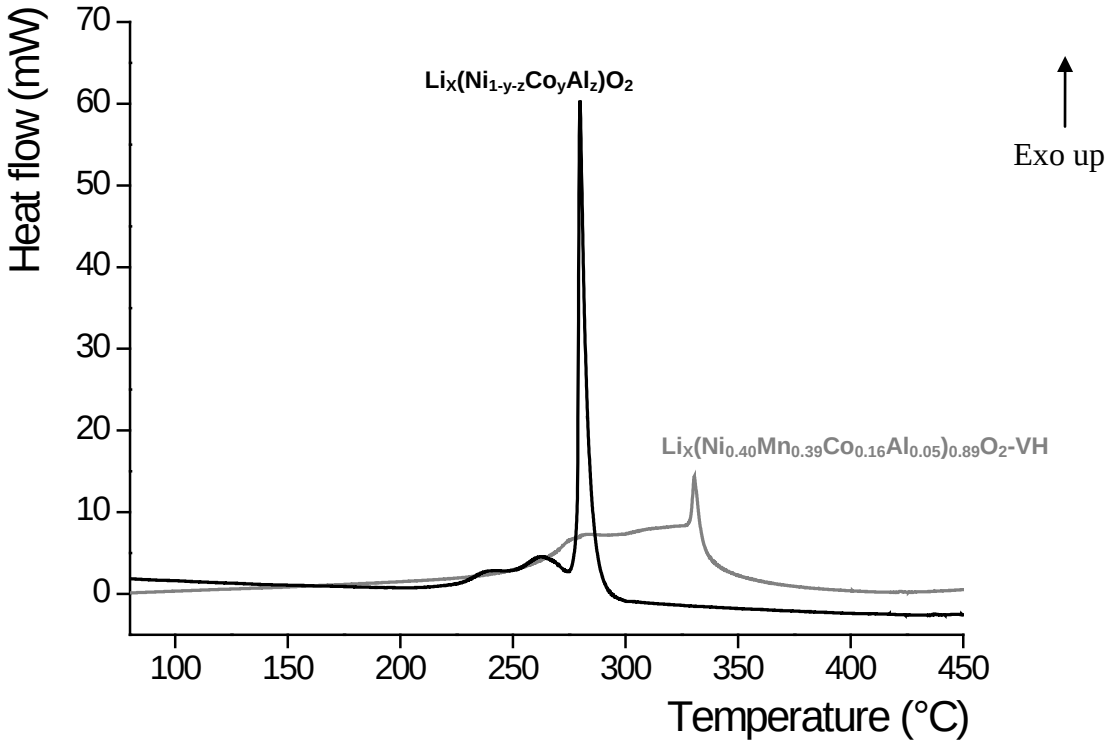
Matériau	Nombre de cycle	x in Li_xMO_2	$(Ni^{4+} + Co^{4+})$ / M	yNi_{3b} initial	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C)	Energie ΔH (J/g)
$Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$	1	0.37	0.66	/	200	275	-1385
$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH	1	0.39	0.53	0.021	292	327	-490
$Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$	60 000	~ 0.39	~ 0.64	/	215	280	-1015
$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH	60 000	~ 0.48	~ 0.44	0.021	237	330	-675

Tableau BII-7: Résultats DSC (température d'emballement T_{onset}, température de réaction T_{peak} et énergie) obtenus pour le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH, comparés aux résultats obtenus pour le matériau industriel $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$, après un cycle ou 60 000 cycles. Le rapport $(Ni^{4+} + Co^{4+})$ / M et le taux de nickel présent initialement dans l'espace interfeuillet sont également donnés.

Regardons tout d'abord les résultats obtenus pour les phases désintercalées formées après un cycle de formation et une charge. La réaction exothermique associée à l'électrolyte, initiée par la décomposition du matériau désintercalé $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH commence à 292°C (température d'emballement T_{onset}), tandis que pour le matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$, la décomposition est initiée vers 200°C. De même, la température de la réaction exothermique (327°C) est bien plus élevée pour le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH que pour le matériau industriel (275°C). L'énergie produite par la réaction exothermique est également bien plus élevée (x 3) pour le matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ que celle du matériau étudié.



(a)



(b)

Figure BII-19 : Profils DSC pour les matériaux $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH et $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ (a) après un cycle de formation et une charge entre 2 et 4.5 V (respectivement 4.4 V) à régime C/20 et (b) après cyclage et tests PPT et un cycle de formation et une charge entre 2 et 4.5 V (respectivement 4.4 V) à régime C/20.

Profils DSC enregistrés à 10°C/min sur les électrodes non lavées (~ 2 à 3 mg).

Le taux de cations (Ni^{4+} et Co^{4+}) présents dans le matériau et instables à température élevée est également donné dans le **Tableau BII-5**, pour les deux matériaux $Li_x(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ et $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$. Malgré un taux de lithium désintercalé similaire, la proportion en ions instables est bien plus importante pour le matériau industriel. Par conséquent, la réaction exothermique induite par la dégradation du matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ tend à initier la réaction de l'oxygène libéré avec les composants de l'électrolyte à plus basse température.

En définitive, la stabilité thermique du matériau $Li_x(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ est bien améliorée par rapport à celle du matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ pour des phases désintercalées après un cycle de formation et une charge.

Cette tendance est également vérifiée pour des phases désintercalées obtenues après cyclage et tests PPT, montées en batteries au lithium et suivi d'un cycle de formation et d'une charge. En effet, la réaction exothermique associée à l'électrolyte, initiée par la décomposition du matériau désintercalé $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH commence à 237°C (température d'emballement T_{onset}), tandis que pour le matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ la décomposition commence à 215°C. De même, la température de la réaction exothermique (330°C) est bien plus élevée pour le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH que pour le matériau industriel (280°C). L'énergie produite par la réaction exothermique est bien plus élevée pour le matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ que celle du matériau étudié.

Il serait intéressant de regarder l'évolution de la surface des matériaux après cyclage, par XPS et/ou RMN. En effet, l'étude effectuée sur le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH a été réalisée à plus haut potentiel et la forme du profil de DSC a évolué. Nous pouvons nous demander si une évolution de la composition de l'interphase entre le matériau actif et l'électrolyte ne serait pas à l'origine de cette modification du profil de DSC.

Conclusion

Le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH a été préparé par la voie hydroxyde. Les caractérisations structurale et physico-chimique de ce matériau ont montré que le matériau était pur, avec un fort taux de surlithiation (Li / M =1.24), engendrant un faible taux d'échange Li^+/Ni^{2+} entre le feuillet et l'espace interfeuillet (2.1 %). Le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH ainsi synthétisé présente une répartition de tailles de particules hétérogènes, mais des agglomérats denses.

Bien que son taux de surlithiation et sa distribution de taille de particules soient élevés, le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH a montré de bonnes propriétés électrochimiques, en tests classiques (régime constant de C/20 à température ambiante) et en cyclage à chaud (60°C). Par la suite, nous avons comparé ses performances électrochimiques et sa stabilité thermique à l'état chargé à celles du matériau industriel $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ actuellement utilisé par Saft.

Ces deux matériaux ont été étudiés en tant qu'électrode positive de batteries de type 4/5A CEC lors de tests PPT. Initialement, le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH a montré de bonnes caractéristiques en termes de Puissance, à 30°C comme à froid (- 20°C). Après plusieurs séries de cyclage à un régime de 10 C, la perte de puissance est plus prononcée pour le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH que pour le matériau industriel. Toutefois, le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH peut être considéré prometteur pour cette application HEV, étant donné les conditions non optimisées de synthèse et de fabrication des électrodes (en comparaison à celles du matériau $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$).

Du point de vue de la stabilité thermique à l'état chargé, le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH est bien plus stable thermiquement (de 50°C) que le matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$. Egalement, le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH est stable en composition contrairement au matériau industriel, pour lequel des traces de cobalt ont été décelées sur l'électrode négative.

En définitive, le matériau de formulation $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH présente de bonnes caractéristiques du point de vue des performances en Puissance et de la stabilité thermique à l'état chargé. Pour une application réelle en tant que batterie pour véhicule électrique et/ou hybride, une optimisation des conditions de synthèse (production industrielle) et de fabrication d'électrode serait alors à envisager.

Bibliographie

[1] T. Ohzuku and Y. Makimura, "Layered lithium insertion material of $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$: A possible alternative to $LiCoO_2$ for advanced lithium-ion batteries", *Chemistry Letters*, vol. 30, pp. 744–745, 2001.

[2] Z. Lu, D. D. MacNeil, and J. R. Dahn, "Layered $Li[Ni_xCo_{1-2x}Mn_x]O_2$ cathode materials for lithium-ion batteries", *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 4, n° 12, pp. A200–A203, 2001.

[3] C. H. Chen, J. Liu, M. E. Stoll, G. Henriksen, D. R. Vissers, and K. Amine, "Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 128, n° 2, pp. 278–285, 2004.

[4] N. Tran, *Etude des phases $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ en tant que matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion. Effets de la surlithiation sur les propriétés structurales et électrochimiques*, PhD thesis, Université de Bordeaux, 2003.

Conclusion Partie B

Dans cette partie, nous avons mis en évidence l'importance des conditions de synthèse afin d'obtenir des matériaux purs et présentant des propriétés électrochimiques et thermiques intéressantes. Les paramètres de synthèse qui se sont révélés importants sont :

- un excès de lithium par rapport aux métaux de transition, afin de palier la perte de lithium au cours des traitements thermiques,
- une étape de précalcination à 500°C,
- une calcination de 2 h à 950°C (directement dans le four suivie d'une trempe à l'air),
- une composition optimale en métaux de transition (Ni : Mn : Co : Al) (40 : 40 : 20-z : z).

En utilisant les différentes techniques de caractérisations (diffraction des rayons X, magnétisme, analyses chimiques et microscopie électronique à balayage), nous avons montré que la substitution de l'aluminium au cobalt dans les matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10) entraîne une diminution de la taille des particules primaires, une diminution du taux de lithium en excès au sein de l'oxyde lamellaire, une augmentation du taux d'échange Li^+/Ni^{2+} entre l'espace interfeuillet et le feuillet.

Les matériaux substitués à l'aluminium présentent de meilleures propriétés thermiques vis-à-vis du matériau $Li_{1.03}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20})_{0.97}O_2$, mais ont une capacité réversible moindre.

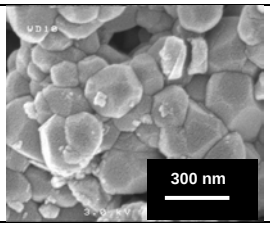
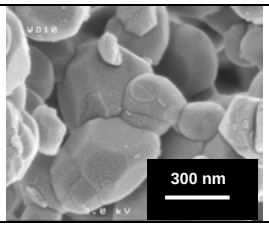
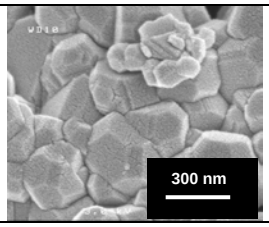
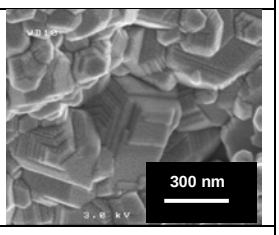
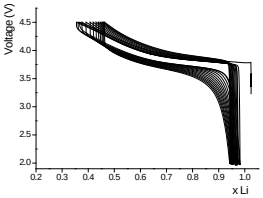
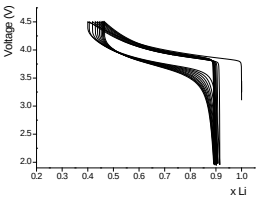
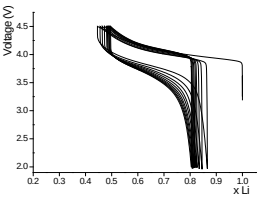
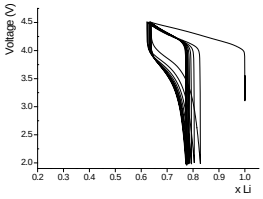
Nous avons étudié plus en détail le matériau "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{1-x}O_2$", utilisé notamment en tant qu'électrode positive dans des batteries de Puissance de type 4/5A CEC. Ce matériau présente de bonnes propriétés électrochimiques à 30°C mais aussi à - 20°C, en comparaison au matériau $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ actuellement utilisé dans les applications véhicules électriques et spatiales, tout en présentant de bien meilleures propriétés thermiques à l'état chargé que ce dernier.

Le matériau de composition "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{1-x}O_2$" est donc prometteur pour l'application véhicules électriques et hybrides. Une étude effectuée sur un oxyde lamellaire obtenu industriellement serait intéressante afin de conforter les résultats obtenus pour le matériau synthétisé au sein du laboratoire.

Annexe de la Partie B

Optimisation des conditions de synthèse des matériaux

$Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y-z}Al_z)_{1-x}O_2$

Matériau	$Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15-z}Al_z)O_2$			
	$Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$	$Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})O_2$	$Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.05}Al_{0.10})O_2$	$Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Al_{0.15})O_2$
Li / M	1.05	1.05	1.05	1.05
Précalcination	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air
2x Traitement thermique (2°C/min)	900°C 12h / air	900°C 12h / air	900°C 12h / air	900°C 12h / air
Données DRX	$FWHM_{(003)}$ = 0.12° $FWHM_{(104)}$ = 0.18° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 1.06	$FWHM_{(003)}$ = 0.11° $FWHM_{(104)}$ = 0.27° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.84	$FWHM_{(003)}$ = 0.10° $FWHM_{(104)}$ = 0.25° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.86	$FWHM_{(003)}$ = 0.10° $FWHM_{(104)}$ = 0.24° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.91
Paramètres de maille* (G.E. : R-3m)	a_{hex} = 2.8772(4) Å c_{hex} = 14.271(3) Å V = 102.31(3) $Å^3$ y_{Ni} = 0.15(1) R_{wp} = 16.0 %	a_{hex} = 2.8773(3) Å c_{hex} = 14.283(2) Å V = 102.41(2) $Å^3$ y_{Ni} = 0.105(6) R_{wp} = 16.4 %	a_{hex} = 2.8771(3) Å c_{hex} = 14.300(2) Å V = 102.52(2) $Å^3$ y_{Ni} = 0.096 (6) R_{wp} = 17.5 %	a_{hex} = 2.8771(3) Å c_{hex} = 14.313(3) Å V = 102.15(3) $Å^3$ y_{Ni} = / R_{wp} = 17.5 %
Impureté détectée au DRX	Non	Non	Non	Mélange de phases lamellaires
MEB				
Electrochimie (C/20)	 D_1 = 159 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 126 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 13 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 200 mV	 D_1 = 149 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 123 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 24 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 200 mV	 D_1 = 121 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 90 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 39 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 350 mV	 D_1 = 55 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 40 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 50 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 500 mV

* Paramètres de maille de la phase majoritaire si un mélange de phases est obtenu

Tableau 1 : Effet du taux de substitution de l'aluminium au cobalt dans les matériaux $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15-z}Al_z)O_2$ (z = 0, 0.05, 0.10 et 0.15), Li / M = 1.05, avec précalcination à 500°C.

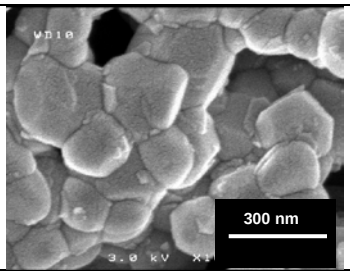
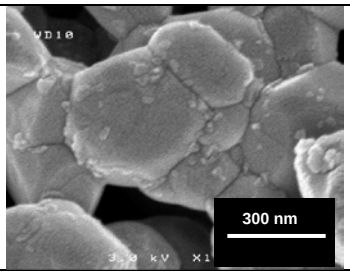
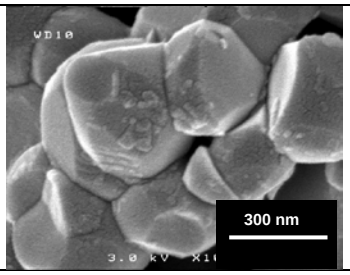
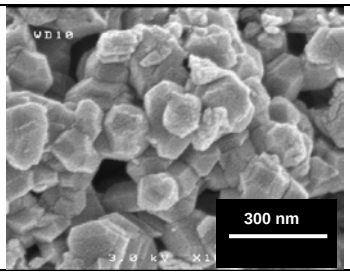
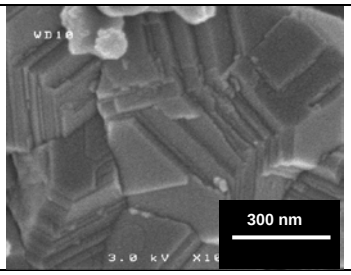
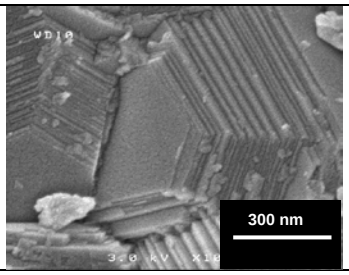
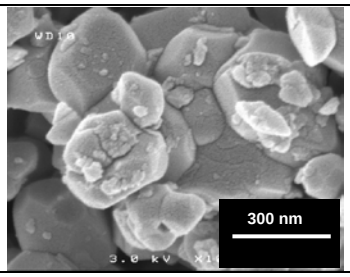
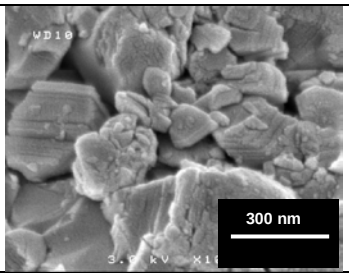
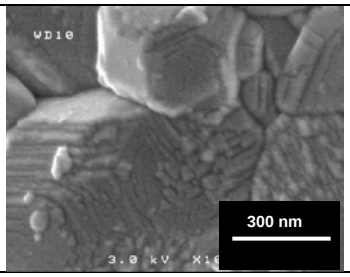
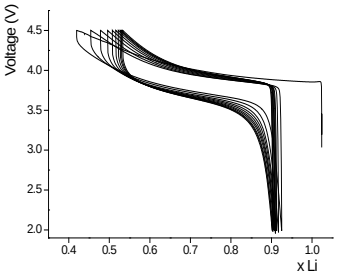
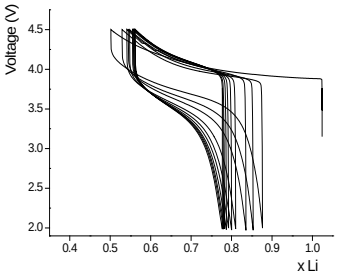
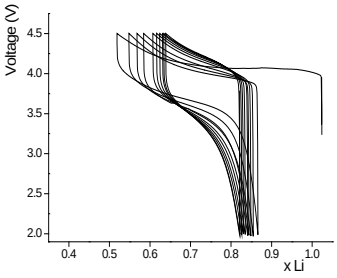
Matériau	$Li_{1.01}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.99}O_2$		
Li / M	1.02		
Précalcination	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air
Traitement thermique (2°C/min)	900°C / 12 h / air	950°C / 12 h /air	1000°C / 12 h /air
Données DRX	$FWHM_{(003)}$ = 0.13° $FWHM_{(104)}$ = 0.28° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.95	$FWHM_{(003)}$ = 0.11° $FWHM_{(104)}$ = 0.24° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.95	$FWHM_{(003)}$ = 0.10° $FWHM_{(104)}$ = 0.18° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.94
Paramètres de maille (G.E. : R-3m)	a_{hex} = 2.8723(3) Å c_{hex} = 14.257(3) Å V = 101.87(2) Å^3 R_{wp} = 12.2 %	a_{hex} = 2.8742(4) Å c_{hex} = 14.263(3) Å V = 102.04(3) Å^3 R_{wp} = 12.2 %	a_{hex} = 2.8787(4) Å c_{hex} = 14.277(3) Å V = 102.46(3) Å^3 R_{wp} = 12.8 %
Impureté détectée au DRX	Non	Non	Non
MEB			
Electrochimie (C/20)	/	/	/

Tableau 2 : Effet de la température de calcination lors de la synthèse « longue » des matériaux $Li_{1.01}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.99}O_2$, Li / M = 1.02, avec précalcination à 500°C.

Matériau	$Li_{1.01}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.99}O_2$		
Li / M	1.02		
Précalcination	Non	Non	Non
Traitement thermique (2°C/min)	900°C / 12 h / air	950°C / 12 h /air	1000°C / 12 h /air
Données DRX	$FWHM_{(003)}$ = 0.13° $FWHM_{(104)}$ = 0.24° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.87	$FWHM_{(003)}$ = 0.11° $FWHM_{(104)}$ = 0.19° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.78	$FWHM_{(003)}$ = 0.11° $FWHM_{(104)}$ = 0.17° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.88
Paramètres de maille* (G.E. : R-3m)	a_{hex} = 2.8879(6) Å c_{hex} = 14.307(4) Å V = 103.33(4) $Å^3$ R_{wp} = 15.4 %	a_{hex} = 2.8899(5) Å c_{hex} = 14.307(4) Å V = 103.48(3) $Å^3$ R_{wp} = 15.8 %	a_{hex} = 2.8884(4) Å c_{hex} = 14.300(3) Å V = 103.32(3) $Å^3$ R_{wp} = 12.5 %
Impureté détectée au DRX	Phase de type spinelle (pic caractéristique vers 30° (2θ))	Phase de type spinelle (pic caractéristique vers 30° (2θ))	Phase de type spinelle (pic caractéristique vers 30° (2θ))
MEB			
Electrochimie (C/20)	/	/	/

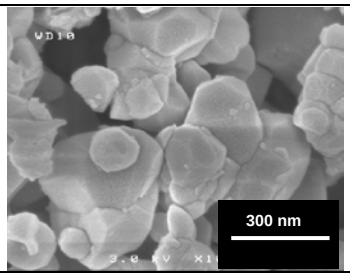
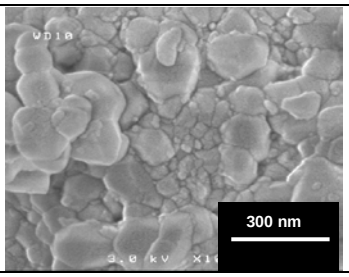
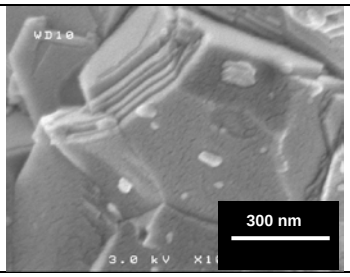
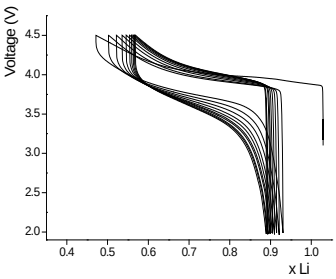
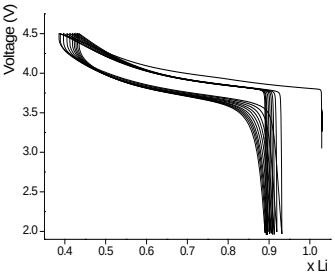
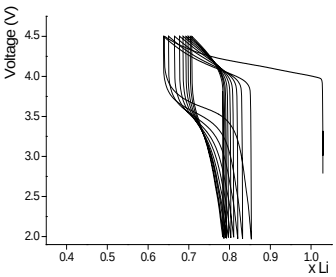
* Paramètres de maille de la phase majoritaire si un mélange de phases est obtenu

Tableau 3 : Effet de la température de calcination lors de la synthèse « longue » des matériaux $Li_{1.01}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.99}O_2$, Li / M = 1.02, sans précalcination à 500°C.

Matériau	$Li_{1.024}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.976}O_2$		
Li / M	1.05		
Précalcination	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air
Traitement thermique (2°C/min)	900°C / 12 h / air	950°C / 12 h /air	1000°C / 12 h /air
Données DRX	$FWHM_{(003)}$ = 0.14° $FWHM_{(104)}$ = 0.26° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.88	$FWHM_{(003)}$ = 0.11° $FWHM_{(104)}$ = 0.19° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.94	$FWHM_{(003)}$ = 0.11° $FWHM_{(104)}$ = 0.17° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.93
Paramètres de maille* (G.E. : R-3m)	a_{hex} = 2.8798(4) Å c_{hex} = 14.277(3) Å V = 102.59(3) Å^3 R_{wp} = 14.0 %	a_{hex} = 2.8854(3) Å c_{hex} = 14.303(3) Å V = 103.13(2) Å^3 R_{wp} = 17.7 %	a_{hex} = 2.8842(4) Å c_{hex} = 14.296(3) Å V = 102.98(3) Å^3 R_{wp} = 16.7 %
Impureté détectée au DRX	Mélange de phases lamellaires	Mélange de phases lamellaires	Phase de type spinelle (pic caractéristique vers 30° (2θ))
MEB			
Electrochimie (C/20)	 D_1 = 135 mAh.g^{-1} D_{10} = 98 mAh.g^{-1} $C_{irréversible}$ = 59 mAh.g^{-1} Polarisation : ~ 250 mV	 D_1 = 95 mAh.g^{-1} D_{10} = 57 mAh.g^{-1} $C_{irréversible}$ = 45 mAh.g^{-1} Polarisation : ~ 550 mV	 D_1 = 93 mAh.g^{-1} D_{10} = 49 mAh.g^{-1} $C_{irréversible}$ = 42 mAh.g^{-1} Polarisation : ~ 700 mV

* Paramètres de maille de la phase majoritaire si un mélange de phases est obtenu

Tableau 4 : Effet de la température de calcination lors de la synthèse « longue » des matériaux $Li_{1.024}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.976}O_2$, Li / M = 1.05, avec précalcination à 500°C.

Matériau	$Li_{1.024}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.976}O_2$		
Li / M	1.05		
Précalcination	Non	Non	Non
Traitement thermique (2°C/min)	900°C / 12 h / air	950°C / 12 h /air	1000°C / 12 h /air
Données DRX	$FWHM_{(003)}$ = 0.14° $FWHM_{(104)}$ = 0.23° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.64	$FWHM_{(003)}$ = 0.14° $FWHM_{(104)}$ = 0.31° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.85	$FWHM_{(003)}$ = 0.11° $FWHM_{(104)}$ = 0.20° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.99
Paramètres de maille* (G.E. : R-3m)	a_{hex} = 2.8819(7) Å c_{hex} = 14.289(5) Å V = 102.78(5) Å^3 R_{wp} = 20.7 %	a_{hex} = 2.8743(4) Å c_{hex} = 14.259(3) Å V = 102.02(3) Å^3 R_{wp} = 14.8 %	a_{hex} = 2.8865(4) Å c_{hex} = 14.294(3) Å V = 103.14(3) Å^3 R_{wp} = 18.2 %
Impureté détectée au DRX	Mélange de phases lamellaires	Mélange de phases lamellaires	Phase de type spinelle (pic caractéristique vers 30° (2θ))
MEB			
Electrochimie (C/20)	 D_1 = 121 mAh.g^{-1} D_{10} = 84 mAh.g^{-1} $C_{irréversible}$ = 26 mAh.g^{-1} Polarisation : ~ 450 mV	 D_1 = 144 mAh.g^{-1} D_{10} = 120 mAh.g^{-1} $C_{irréversible}$ = 26 mAh.g^{-1} Polarisation : ~ 180 mV	 D_1 = 62 mAh.g^{-1} D_{10} = 24 mAh.g^{-1} $C_{irréversible}$ = 31 mAh.g^{-1} Polarisation : ~ 600 mV

* Paramètres de maille de la phase majoritaire si un mélange de phases est obtenu

Tableau 5 : Effet de la température de calcination lors de la synthèse « longue » des matériaux $Li_{1.024}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.976}O_2$, Li / M = 1.05, sans précalcination à 500°C.

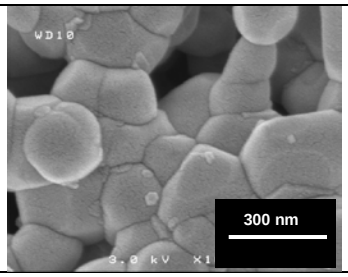
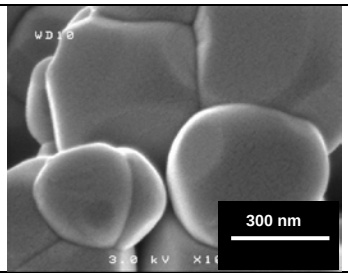
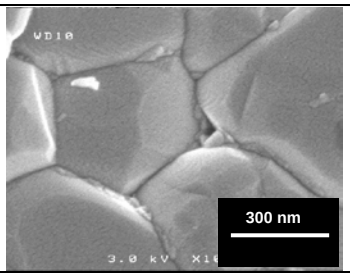
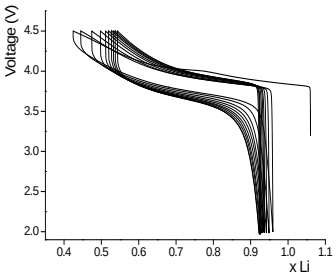
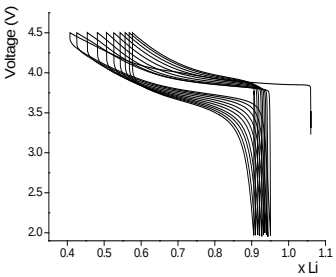
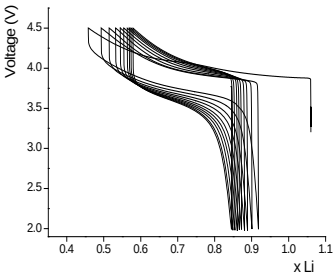
Matériau	$Li_{1.06}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.94}O_2$		
Li / M	1.13		
Précalcination	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air
Traitement thermique (2°C/min)	900°C / 12 h / air	950°C / 12 h /air	1000°C / 12 h /air
Données DRX	$FWHM_{(003)}$ = 0.16° $FWHM_{(104)}$ = 0.23° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.92	$FWHM_{(003)}$ = 0.12° $FWHM_{(104)}$ = 0.15° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.91	$FWHM_{(003)}$ = 0.12° $FWHM_{(104)}$ = 0.13° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.97
Paramètres de maille (G.E. : R-3m)	a_{hex} = 2.8724(3) Å c_{hex} = 14.264 (2) Å V = 101.93(2) $Å^3$ R_{wp} = 11.9 %	a_{hex} = 2.8746(2) Å c_{hex} = 14.275(1) Å V = 102.17(1) $Å^3$ R_{wp} = 11.8 %	a_{hex} = 2.8766(2) Å c_{hex} = 14.285(2) Å V = 102.37(2) $Å^3$ R_{wp} = 14.3 %
Impureté détectée au DRX	Non	Non	Non
MEB			
Electrochimie (C/20)	 D_1 = 130 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 92 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 24 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 250 mV	 D_1 = 132 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 80 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 27 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 400 mV	 D_1 = 112 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 65 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 34 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 450 mV

Tableau 6 : Effet de la température de calcination lors de la synthèse « longue » des matériaux $Li_{1.06}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.94}O_2$, Li / M = 1.13, avec précalcination à 500°C.

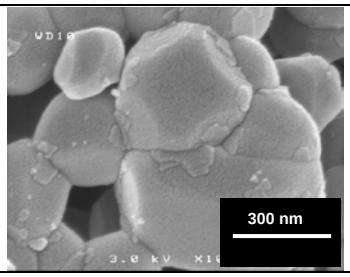
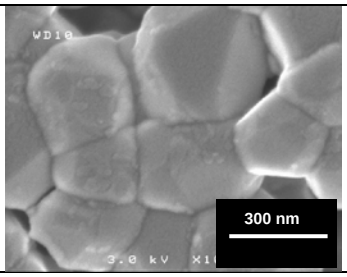
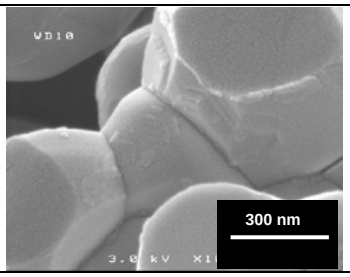
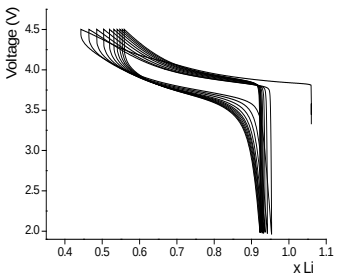
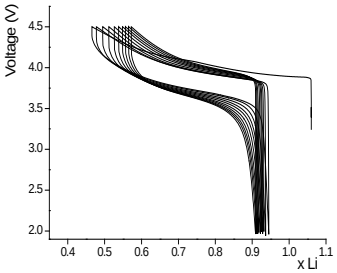
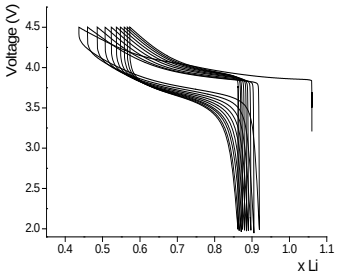
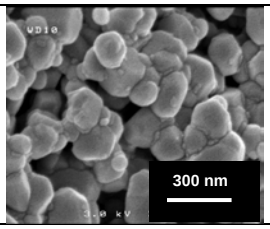
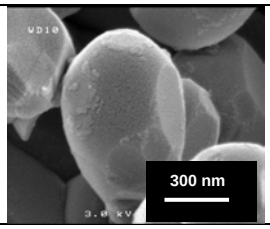
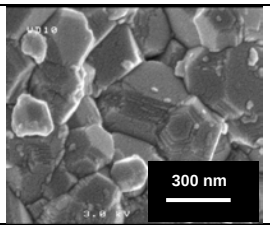
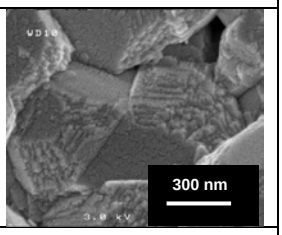
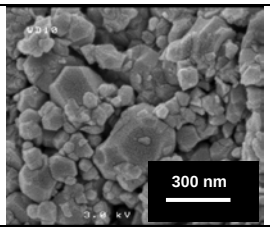
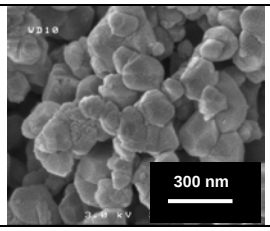
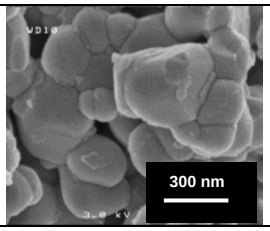
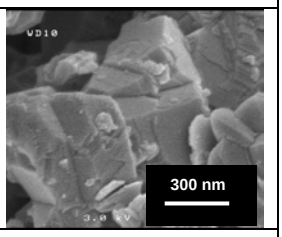
Matériau	$Li_{1.06}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.94}O_2$		
Li / M	1.13		
Précalcination	Non	Non	Non
Traitement thermique (2°C/min)	900°C / 12 h / air	950°C / 12 h /air	1000°C / 12 h /air
Données DRX	$FWHM_{(003)}$ = 0.17° $FWHM_{(104)}$ = 0.28° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.93	$FWHM_{(003)}$ = 0.14° $FWHM_{(104)}$ = 0.23° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.86	$FWHM_{(003)}$ = 0.12° $FWHM_{(104)}$ = 0.16° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.90
Paramètres de maille (G.E. : R-3m)	a_{hex} = 2.8710(3) Å c_{hex} = 14.259(2) Å V = 101.79(2) $Å^3$ R_{wp} = 11.9 %	a_{hex} = 2.8730(2) Å c_{hex} = 14.267(2) Å V = 101.98(2) $Å^3$ R_{wp} = 12.4 %	a_{hex} = 2.8754(2) Å c_{hex} = 14.276(1) Å V = 102.22(1) $Å^3$ R_{wp} = 12.0 %
Impureté détectée au DRX	Non	Non	Non
MEB			
Electrochimie (C/20)	 D_1 = 124 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 119 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 26 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 250 mV	 D_1 = 117 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 82 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 28 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 350 mV	 D_1 = 118 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 70 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 34 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 400 mV

Tableau 7 : Effet de la température de calcination lors de la synthèse « longue » des matériaux $Li_{1.06}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.94}O_2$, Li / M = 1.13, sans précalcination à 500°C.

Matériau	$Li_{1.01}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.99}O_2$			
Li / M	1.02			
Précalcination	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air
Traitement thermique (direct)	900°C 15 min / air	900°C 1 h /air	1000°C 15 min / air	1000°C 1 h /air
Données DRX	$FWHM_{(003)}$ = 0.20° $FWHM_{(104)}$ = 0.37° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.84	$FWHM_{(003)}$ = 0.17° $FWHM_{(104)}$ = 0.36° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.91	$FWHM_{(003)}$ = 0.12° $FWHM_{(104)}$ = 0.28° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.70	$FWHM_{(003)}$ = 0.12° $FWHM_{(104)}$ = 0.25° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.68
Paramètres de maille* (G.E. : R-3m)	a_{hex} = 2.8879(6) Å c_{hex} = 14.293(4) Å V = 103.24(4) Å^3 R_{wp} = 15.2 %	a_{hex} = 2.8889(5) Å c_{hex} = 14.298(4) Å V = 103.34(4) Å^3 R_{wp} = 15.7 %	a_{hex} = 2.8865(5) Å c_{hex} = 14.297(3) Å V = 103.16(3) Å^3 R_{wp} = 11.6 %	a_{hex} = 2.8891(4) Å c_{hex} = 14.307(3) Å V = 103.41(3) Å^3 R_{wp} = 13.8 %
Impureté détectée au DRX	Phase de type spinelle (pic caractéristique vers 30° (2θ))	Phase de type spinelle (pic caractéristique vers 30° (2θ))	Mélange de phases lamellaires	Mélange de phases lamellaires
MEB				
Electrochimie (C/20)	/	/	/	/

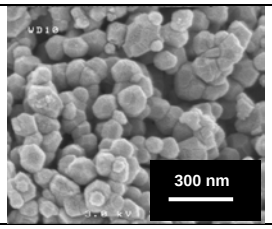
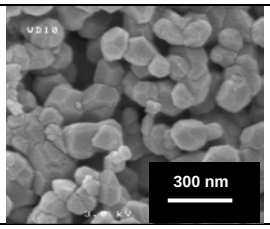
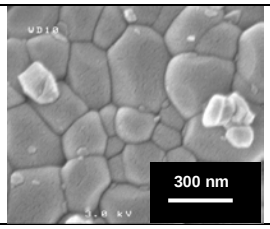
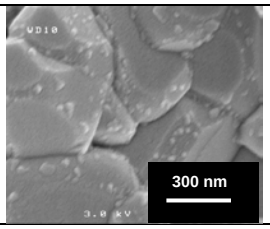
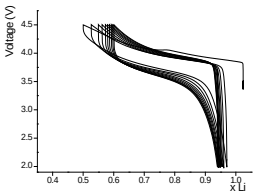
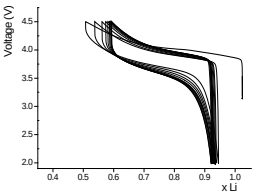
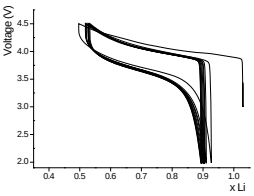
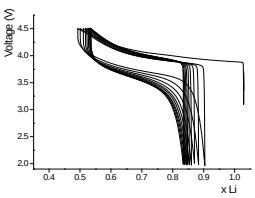
* Paramètres de maille de la phase majoritaire si un mélange de phases est obtenu

Tableau 8 : Effet de la température de calcination et de la durée du traitement thermique lors de synthèses « courtes » des matériaux $Li_{1.01}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.99}O_2$, Li / M = 1.02, avec précalcination à 500°C.

Matériau	$Li_{1.01}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.99}O_2$			
Li / M	1.02			
Précalcination	Non	Non	Non	Non
Traitement thermique (direct)	900°C 15 min / air	900°C 1 h /air	1000°C 15 min / air	1000°C 1 h /air
Données DRX	$FWHM_{(003)}$ = 0.15° $FWHM_{(104)}$ = 0.28° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.59	$FWHM_{(003)}$ = 0.14° $FWHM_{(104)}$ = 0.25° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.67	$FWHM_{(003)}$ = 0.15° $FWHM_{(104)}$ = 0.28° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.79	$FWHM_{(003)}$ = 0.13° $FWHM_{(104)}$ = 0.22° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.87
Paramètres de maille* (G.E. : R-3m)	a_{hex} = 2.8670(7) Å c_{hex} = 14.224(5) Å V = 101.25(5) Å^3 R_{wp} = 16.2 %	a_{hex} = 2.8673(6) Å c_{hex} = 14.235(4) Å V = 101.35(3) Å^3 R_{wp} = 13.9 %	a_{hex} = 2.8869(7) Å c_{hex} = 14.310(6) Å V = 103.28(6) Å^3 R_{wp} = 19.8 %	a_{hex} = 2.8924(5) Å c_{hex} = 14.319(4) Å V = 103.74(4) Å^3 R_{wp} = 16.8 %
Impureté détectée au DRX	Mélange de phases lamellaires	Mélange de phases lamellaires	Mélange de phases lamellaires	Mélange de phases lamellaires
MEB				
Electrochimie (C/20)	/	/	/	/

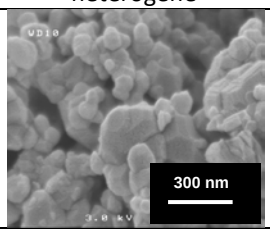
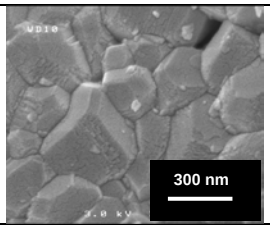
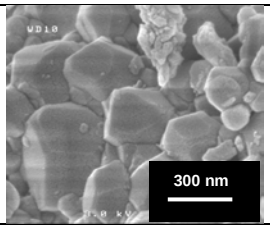
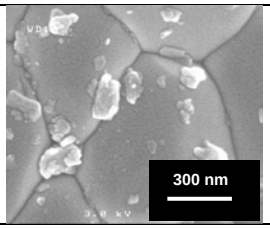
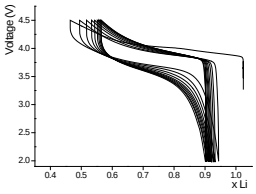
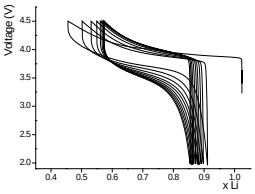
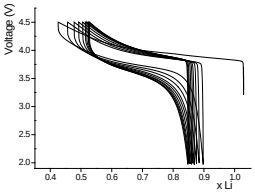
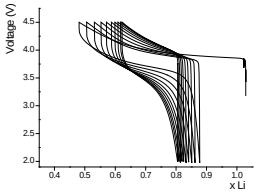
* Paramètres de maille de la phase majoritaire si un mélange de phases est obtenu

Tableau 9 : Effet de la température de calcination et de la durée du traitement thermique lors de synthèses « courtes » des matériaux $Li_{1.01}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.99}O_2$, Li / M = 1.02, sans précalcination à 500°C.

Matériau	$Li_{1.024}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.976}O_2$			
Li / M	1.05			
Précalcination	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air
Traitement thermique (direct)	900°C 15 min / air	900°C 1 h /air	1000°C 15 min / air	1000°C 1 h /air
Données DRX	$FWHM_{(003)}$ = 0.23° $FWHM_{(104)}$ = 0.37° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.74	$FWHM_{(003)}$ = 0.16° $FWHM_{(104)}$ = 0.27° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.82	$FWHM_{(003)}$ = 0.15° $FWHM_{(104)}$ = 0.39° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.79	$FWHM_{(003)}$ = 0.13° $FWHM_{(104)}$ = 0.31° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.87
Paramètres de maille* (G.E. : R-3m)	a_{hex} = 2.878(1) Å c_{hex} = 14.283(7) Å V = 102.48(7) Å^3 R_{wp} = 17.7 %	a_{hex} = 2.8814(6) Å c_{hex} = 14.297(5) Å V = 102.79(5) Å^3 R_{wp} = 16.0 %	a_{hex} = 2.8767(9) Å c_{hex} = 14.281(6) Å V = 102.35(5) Å^3 R_{wp} = 18.7 %	a_{hex} = 2.8827(4) Å c_{hex} = 14.296(3) Å V = 102.88(3) Å^3 R_{wp} = 18.4 %
Impureté détectée au DRX	Mélange de phases lamellaires	Mélange de phases lamellaires	Mélange de phases lamellaires	Mélange de phases lamellaires
MEB				
Electrochimie (C/20)	 D_1 = 125 mAh.g^{-1} D_{10} = 90 mAh.g^{-1} $C_{irréversible}$ = 14 mAh.g^{-1} Polarisation : ~ 400 mV	 D_1 = 117 mAh.g^{-1} D_{10} = 87 mAh.g^{-1} $C_{irréversible}$ = 21 mAh.g^{-1} Polarisation : ~ 400 mV	 D_1 = 113 mAh.g^{-1} D_{10} = 95 mAh.g^{-1} $C_{irréversible}$ = 27 mAh.g^{-1} Polarisation : ~ 400 mV	 D_1 = 108 mAh.g^{-1} D_{10} = 79 mAh.g^{-1} $C_{irréversible}$ = 33 mAh.g^{-1} Polarisation : ~ 400 mV

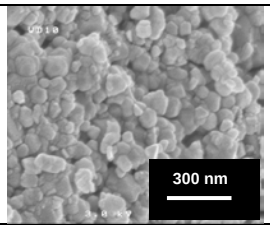
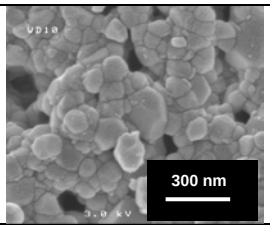
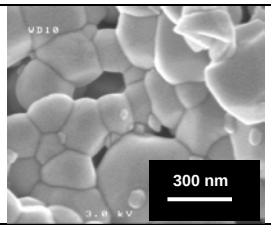
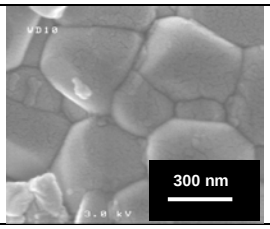
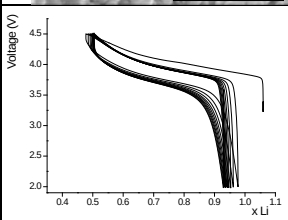
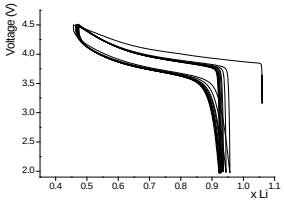
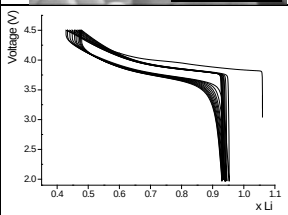
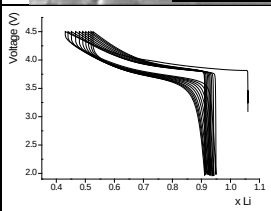
* Paramètres de maille de la phase majoritaire si un mélange de phases est obtenu

Tableau 10 : Effet de la température de calcination et de la durée du traitement thermique lors de synthèses « courtes » des matériaux $Li_{1.024}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.976}O_2$, Li / M = 1.05, avec précalcination à 500°C.

Matériau	$Li_{1.024}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.976}O_2$			
Li / M	1.05			
Précalcination	Non	Non	Non	Non
Traitement thermique (direct)	900°C 15 min / air	900°C 1 h /air	1000°C 15 min / air	1000°C 1 h /air
Données DRX	$FWHM_{(003)}$ = 0.19° $FWHM_{(104)}$ = 0.30° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.75	$FWHM_{(003)}$ = 0.14° $FWHM_{(104)}$ = 0.23° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.84	$FWHM_{(003)}$ = 0.10° $FWHM_{(104)}$ = 0.23° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.79	$FWHM_{(003)}$ = 0.10° $FWHM_{(104)}$ = 0.22° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.75
Paramètres de maille* (G.E. : R-3m)	a_{hex} = 2.8846(5) Å c_{hex} = 14.287(4) Å V = 102.96(4) Å^3 R_{wp} = 15.1 %	a_{hex} = 2.8863(3) Å c_{hex} = 14.302(2) Å V = 103.19(2) Å^3 R_{wp} = 13.7 %	a_{hex} = 2.8847(6) Å c_{hex} = 14.299(5) Å V = 103.05(5) Å^3 R_{wp} = 32.9 %	a_{hex} = 2.8856(3) Å c_{hex} = 14.302(2) Å V = 103.13(2) Å^3 R_{wp} = 15.6 %
Impureté détectée au DRX	Phase de type spinelle (pic caractéristique vers 30° (2θ)) ; Mélange hétérogène	Mélange de phases lamellaires	Mélange de phases lamellaires	Mélange de phases lamellaires
MEB				
Electrochimie (C/20)	 D_1 = 128 mAh.g^{-1} D_{10} = 90 mAh.g^{-1} $C_{irréversible}$ = 21 mAh.g^{-1} Polarisation : ~ 350 mV	 D_1 = 122 mAh.g^{-1} D_{10} = 75 mAh.g^{-1} $C_{irréversible}$ = 30 mAh.g^{-1} Polarisation : ~ 500 mV	 D_1 = 124 mAh.g^{-1} D_{10} = 84 mAh.g^{-1} $C_{irréversible}$ = 35 mAh.g^{-1} Polarisation : ~ 350 mV	 D_1 = 104 mAh.g^{-1} D_{10} = 48 mAh.g^{-1} $C_{irréversible}$ = 40 mAh.g^{-1} Polarisation : ~ 500 mV

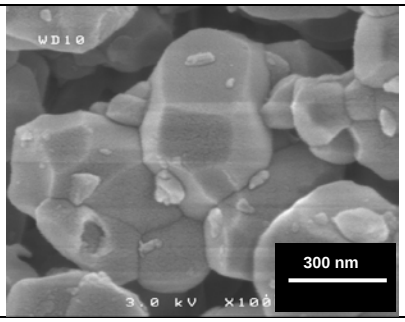
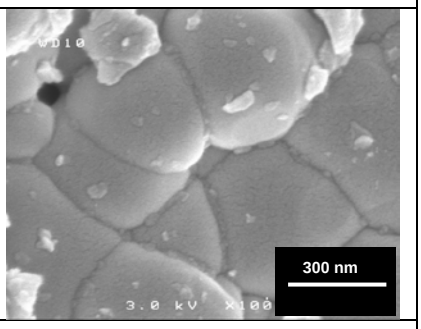
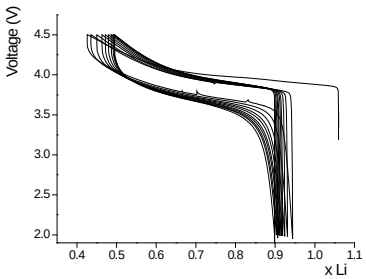
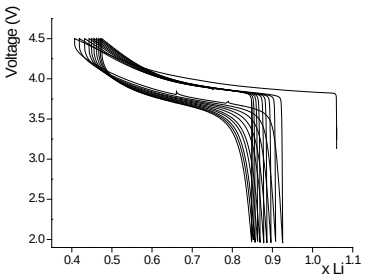
* Paramètres de maille de la phase majoritaire si un mélange de phases est obtenu

Tableau 11 : Effet de la température de calcination et de la durée du traitement thermique lors de synthèses « courtes » des matériaux $Li_{1.024}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.976}O_2$, Li / M = 1.05, sans précalcination à 500°C.

Matériau	$Li_{1.06}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.94}O_2$			
Li / M	1.13			
Précalcination	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air
Traitement thermique (direct)	900°C 15 min / air	900°C 1 h /air	1000°C 15 min / air	1000°C 1 h /air
Données DRX	$FWHM_{(003)}$ = 0.28° $FWHM_{(104)}$ = 0.41° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.75	$FWHM_{(003)}$ = 0.20° $FWHM_{(104)}$ = 0.37° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.79	$FWHM_{(003)}$ = 0.13° $FWHM_{(104)}$ = 0.23° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.81	$FWHM_{(003)}$ = 0.10° $FWHM_{(104)}$ = 0.23° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.79
Paramètres de maille* (G.E. : R-3m)	a_{hex} = 2.874(1) Å c_{hex} = 14.275(7) Å V = 102.08(8) $Å^3$ R_{wp} = 21.2 %	a_{hex} = 2.8733(6) Å c_{hex} = 14.272(4) Å V = 102.04(4) $Å^3$ R_{wp} = 18.5 %	a_{hex} = 2.8736(2) Å c_{hex} = 14.263(2) Å V = 102.00(2) $Å^3$ R_{wp} = 13.5 %	a_{hex} = 2.8744(2) Å c_{hex} = 14.275(1) Å V = 102.14(2) $Å^3$ R_{wp} = 14.1 %
Impureté détectée au DRX	Mélange de phases lamellaires	Mélange de phases lamellaires	Non	Non
MEB				
Electrochimie (C/20)	 D_1 = 122 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 103 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 20 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 250 mV	 D_1 = 122 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 109 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 25 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 200 mV	 D_1 = 128 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 110 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 26 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 150 mV	 D_1 = 112 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 65 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 34 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 450 mV

* Paramètres de maille de la phase majoritaire si un mélange de phases est obtenu

Tableau 12 : Effet de la température de calcination et de la durée du traitement thermique lors de synthèses « courtes » des matériaux $Li_{1.06}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.94}O_2$, Li / M = 1.13, avec précalcination à 500°C.

Matériau	$Li_{1.06}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.94}O_2$	
Li / M	1.13	
Précalcination	Non	Non
Traitement thermique (direct)	1000°C 15 min / air	1000°C 1 h /air
Données DRX	$FWHM_{(003)}$ = 0.12° $FWHM_{(104)}$ = 0.21° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.74	$FWHM_{(003)}$ = 0.10° $FWHM_{(104)}$ = 0.17° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.76
Paramètres de maille* (G.E. : R-3m)	a_{hex} = 2.8757(2) Å c_{hex} = 14.272(2) Å V = 102.21(2) $Å^3$ R_{wp} = 13.1 %	a_{hex} = 2.8764(2) Å c_{hex} = 14.279(1) Å V = 102.32(2) $Å^3$ R_{wp} = 14.5 %
Impureté détectée au DRX	Mélange de phases lamellaires	Mélange de phases lamellaires
MEB		
Electrochimie (C/20)	 D_1 = 126 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 98 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 28 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 250 mV	 D_1 = 126 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 91 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 33 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 250 mV

* Paramètres de maille de la phase majoritaire si un mélange de phases est obtenu

Tableau 13 : Effet de la température de calcination et de la durée du traitement thermique lors de synthèses « courtes » des matériaux $Li_{1.06}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.94}O_2$, Li / M = 1.13, sans précalcination à 500°C.

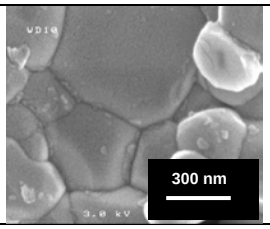
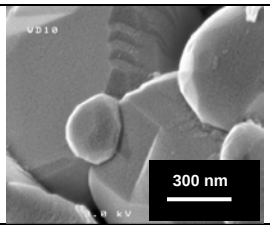
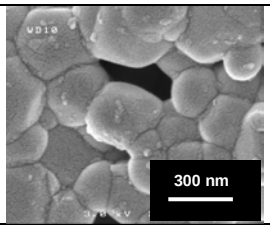
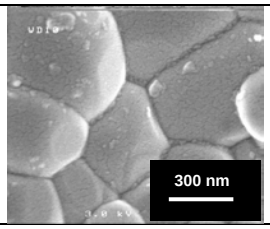
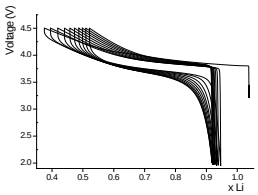
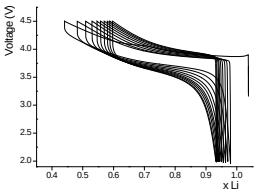
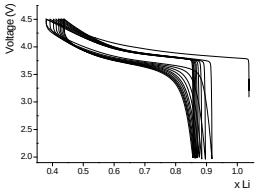
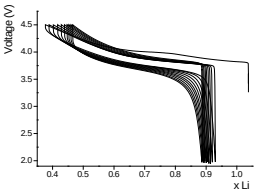
Matériau	$Li_{1.038}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{0.962}O_2$			
Li / M	1.08			
Précalcination	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air
Traitement thermique	950°C 12 h /air (2°C/min)	1000°C 12 h /air (2°C/min)	950°C 2 h /air (direct)	1000°C 2 h /air (direct)
Données DRX	$FWHM_{(003)}$ = 0.14° $FWHM_{(104)}$ = 0.19° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.92	$FWHM_{(003)}$ = 0.11° $FWHM_{(104)}$ = 0.14° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.90	$FWHM_{(003)}$ = 0.15° $FWHM_{(104)}$ = 0.23° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.72	$FWHM_{(003)}$ = 0.13° $FWHM_{(104)}$ = 0.19° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.75
Paramètres de maille (G.E. : R-3m)	a_{hex} = 2.8744(2) Å c_{hex} = 14.267(1) Å V = 102.09(1) $Å^3$ R_{wp} = 12.7 %	a_{hex} = 2.8768(6) Å c_{hex} = 14.279(4) Å V = 102.34(4) $Å^3$ R_{wp} = 29.7 %	a_{hex} = 2.8723(4) Å c_{hex} = 14.264(3) Å V = 101.91(3) $Å^3$ R_{wp} = 18.3 %	a_{hex} = 2.8739(3) Å c_{hex} = 14.265(2) Å V = 102.03(2) $Å^3$ R_{wp} = 15.5 %
Impureté détectée au DRX	Non	Non	Non	Non
MEB				
Electrochimie (C/20)	 D_1 = 146 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 102 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 23 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 200 mV	 D_1 = 138 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 86 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 15 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 350 mV	 D_1 = 138 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 107 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 31 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 180 mV	 D_1 = 142 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 108 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 28 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 250 mV

Tableau 14 : Effet de la température de calcination et de la durée du traitement thermique (12 h avec rampes de température et 2 h directement à température) lors de synthèses des matériaux $Li_{1.038}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{0.962}O_2$, Li / M = 1.08, avec précalcination à 500°C.

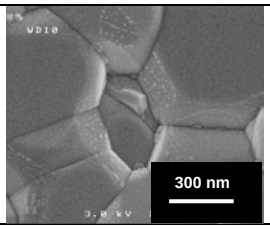
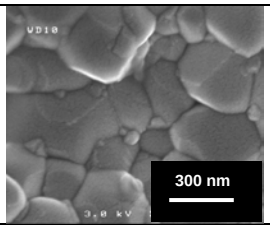
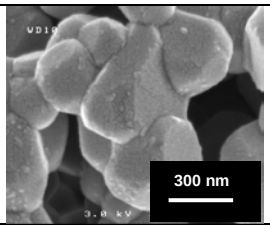
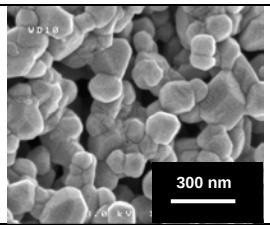
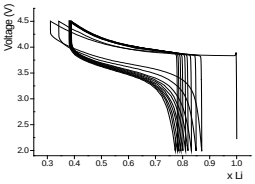
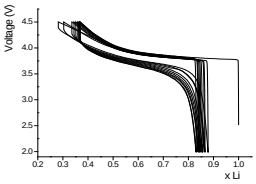
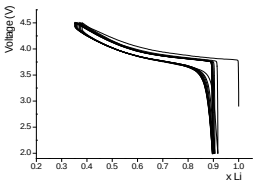
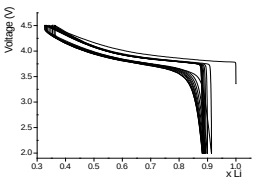
Matériau	$Li_{1.038}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.18}Al_{0.02})_{0.962}O_2$		$Li_{1.038}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{0.962}O_2$	
Li / M	1.08		1.08	
Précalcination	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air	500°C / 5h / air
Traitement thermique	950°C 12 h / air (2°C/min)	950°C 2 h /air (direct)	950°C 12 h / air (2°C/min)	950°C 2 h / air (direct)
Données DRX	$FWHM_{(003)}$ = 0.13° $FWHM_{(104)}$ = 0.14° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 1.07	$FWHM_{(003)}$ = 0.16° $FWHM_{(104)}$ = 0.19° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.98	$FWHM_{(003)}$ = 0.10° $FWHM_{(104)}$ = 0.16° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 1.13	$FWHM_{(003)}$ = 0.18° $FWHM_{(104)}$ = 0.20° $I_{(003)}/I_{(104)}$ = 0.93
Paramètres de maille (G.E. : R-3m)	a_{hex} = 2.8782(3) Å c_{hex} = 14.280(2) Å V = 102.44(2) $Å^3$ R_{wp} = 13.1 %	a_{hex} = 2.8782(3) Å c_{hex} = 14.277(2) Å V = 102.42(2) $Å^3$ R_{wp} = 13.0 %	a_{hex} = 2.8695(2) Å c_{hex} = 14.265(1) Å V = 101.72(2) $Å^3$ R_{wp} = 12.2 %	a_{hex} = 2.8693(2) Å c_{hex} = 14.257(2) Å V = 101.65(2) $Å^3$ R_{wp} = 12.0 %
Impureté détectée au DRX	Non	Non	Non	Non
MEB				
Electrochimie (C/20)	 D_1 = 142 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 100 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 33 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 500 mV	 D_1 = 151 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 117 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 31 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 250 mV	 D_1 = 156 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 145 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 23 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 100 mV	 D_1 = 163 $mAh.g^{-1}$ D_{10} = 145 $mAh.g^{-1}$ $C_{irréversible}$ = 24 $mAh.g^{-1}$ Polarisation : ~ 80 mV

Tableau 15 : Effet de la durée du traitement thermique (12 h avec rampes de température et 2 h directement à température) et du taux de substitution de l'aluminium au cobalt lors de synthèses des matériaux $Li_{1.038}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{0.962}O_2$ (z = 0.02 et 0.05), Li / M = 1.08, avec précalcination à 500°C.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse avaient pour objectifs principaux : l'optimisation des matériaux $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y})_{1-x}O_2$ tant en terme de performances (énergie / puissance) que de stabilité thermique, via une modification de surface ou une substitution cationique.

Modification de Surface avec LiF

Nous avons souhaité réaliser une substitution du fluor à l'oxygène dans les matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0, 0.10 et 0.20). Afin de synthétiser ces matériaux, deux voies de synthèses ont été utilisées : la coprécipitation combinée à une réaction solide-solide avec LiF comme précurseur de fluor et la réaction solide-solide seule en utilisant LiF et NiF_2 comme précurseurs de fluor.

L'étude structurale par diffraction des rayons X des matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$", obtenus en combinant coprécipitation et réaction solide-solide, n'avait pas permis de déterminer si la substitution du fluor à l'oxygène était effective ou non du fait de la non variation des paramètres structuraux. Seul le taux de nickel dans l'espace interfeuillet diminuait à taux de fluor croissant, lorsque l'on considérait que la substitution du fluor à l'oxygène était effective (de 7 à 5 %) ; mais il restait inchangé (~ 7 %) dans le cas contraire. Cependant, une variation des paramètres de maille a été observée par rapport au matériau non fluoré $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ pour les matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" obtenus par voie solide en utilisant LiF et NiF_2 comme précurseurs de fluor, conforme à celle observée dans la littérature. Néanmoins, une analyse fine des matériaux nous a permis de mettre en évidence que cette variation des paramètres structuraux était associée à une hétérogénéité des matériaux et donc a fortiori à une différence de composition en lithium, nickel, manganèse et cobalt.

Les analyses par spectroscopie RMN MAS du ^{7}Li et du ^{19}F, confortées par des analyses de microscopie électronique à balayage, par microsonde électronique et par spectrométrie d'électrons Auger, ont mis en évidence que les matériaux $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ étaient "coatés" par du LiF quelle que la méthode de synthèse employée. Par contre, cette couche n'est pas uniforme sur toute la surface des particules primaires mais elle se présente sous la forme de petites particules de 30 nm de diamètre environ, au niveau des joints de grains.

Nous avons aussi montré que la présence de cette couche de LiF s'accompagnait d'une diminution de la capacité réversible et d'une augmentation de la capacité irréversible à taux de LiF croissant, mais par contre, qu'elle permettait d'améliorer la cyclabilité des matériaux étudiés. Les meilleures performances électrochimiques ont été obtenues pour le matériau "0.95 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + 0.10 LiF" synthétisé en combinant coprécipitation et réaction solide-solide.

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage réalisées sur les matériaux "1-z/2 $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 et 0.10) à l'état chargé, n'ont pas montré de différence significative de stabilité thermique entre ces deux matériaux. Par conséquent, la présence de LiF au niveau des joints de grains n'a pas d'effets bénéfiques ou néfastes, sur la stabilité thermique du matériau lamellaire.

Nous avons également réalisé une étude plus détaillée de la dégradation thermique du matériau $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$, à deux taux de désintercalation (X = 0.50 et 0.35). Nous avons mis en évidence que le matériau désintercalé $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ subissait deux transitions de phase lors de l'augmentation de la température, ces transitions pouvant être associées à une perte de masse, et notamment à un dégagement d'oxygène. Par des analyses par diffraction des rayons X in situ en température, nous avons déterminé la nature de ces deux transitions de phase, la première se produit vers 400°C et correspond à la formation de la phase de type spinelle (groupe d'espace : Fd3m) et la seconde, vers 600°C (ou plus), correspond à la formation d'une phase type NaCl (groupe d'espace : Fm3m). Nous avons par cette étude pu montrer que la phase de type spinelle était bien plus stable thermiquement pour ces matériaux de type $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ que pour les matériaux $LiNiO_2$ substitués ($Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$).

Une étude plus approfondie de l'évolution de la couche de LiF au cours du cyclage, notamment par RMN MAS du ^7Li et par XPS serait intéressante à effectuer, en comparaison du matériau non modifié. En effet, nous pourrions ainsi déterminer la nature de l'interface matériau / électrolyte et comprendre ainsi l'origine de la meilleure cyclabilité de ces matériaux.

Substitution Cationique

Lors de cette étude, nous avons mis en évidence l'impact des différents paramètres de synthèse sur la pureté, la morphologie et les performances électrochimiques des matériaux de type $Li_{1+x}(Ni_{1/2-y}Mn_{1/2-y}Co_{2y-z}Al_z)_{1-x}O_2$. Il s'est avéré que les conditions suivantes étaient nécessaires afin d'obtenir des composés purs et bien cristallisés : un excès de lithium par rapport aux métaux de transition, afin de palier la perte de lithium au cours des traitements thermiques ; une étape de précalcination à 500°C afin d'obtenir une distribution de tailles de particules primaires homogène ; une calcination de 2 h à 950°C (directement dans le four suivie d'une trempe à l'air) et une composition optimale en métaux de transition (Ni : Mn : Co : Al) (40 : 40 : 20-z : z) afin d'obtenir des performances électrochimiques intéressantes.

L'étude structurale des matériaux $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$ obtenus selon cette voie de synthèse a été menée en combinant analyses ICP-OES, diffraction des rayons X et mesures magnétiques, elle a permis de montrer que l'échange Li^+ / Ni^{2+} entre le feuillet et l'espace interfeuillet était de l'ordre de 7-8 % pour les matériaux substitués à l'aluminium et de 4 % pour le matériau non substitué $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$. Nous avons également montré que la perte de lithium au cours de la synthèse des matériaux substitués à l'aluminium était plus importante et qu'ils sont donc moins surlithiés pour un taux nominal Li / M équivalent que le matériau non substitué à l'aluminium $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$. Par cette méthode de synthèse, la taille et la morphologie des particules sont bien contrôlées, les matériaux substitués à l'aluminium ont une distribution de tailles de particules primaires de l'ordre de 100 - 150 nm, plus petites que celles observées (de l'ordre de 300 nm), présentes dans des agglomérats plus denses pour le matériau $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$.

Les tests électrochimiques réalisés avec les matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" ont montré que les matériaux substitués à l'aluminium délivraient des capacités réversibles moindres pour un potentiel limite supérieur de 4.5 V vs. Li^+ / Li, mais néanmoins satisfaisantes, par rapport à celle du matériau non substitué $Li_{1.03}(Ni_{0.39}Mn_{0.41}Co_{0.20})_{0.97}O_2$. De plus, les analyses thermiques ont montré que la substitution de l'aluminium au cobalt dans ces matériaux s'accompagne d'une nette amélioration de la stabilité thermique à l'état chargé des matériaux utilisés en tant qu'électrode positive. En effet, les matériaux substitués à l'aluminium "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" ont un taux de surlithiation moindre et par conséquent un taux de Ni^{2+} plus important dans l'espace interfeuillet par rapport au matériau non substitué ; au cours de la charge, ces ions Ni^{2+} présents au sein de l'espace interfeuillet vont s'oxyder en ions Ni^{3+} qui vont ensuite servir de piliers stabilisateurs de la structure du matériau désintercalé lors de l'augmentation de la

température. Les ions Al^{3+}, quant à eux, sont stables en site tétraédrique ralentissant ainsi les transitions structurales (stabilisant fortement la phase de type spinelle) au cours de la dégradation thermique.

Suite à ces différents résultats, le matériau $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$ s'est révélé présenter de bonnes caractéristiques électrochimiques et thermiques à l'état chargé. Cette composition a donc été étudiée plus en détail, notamment par des tests électrochimiques de type "Puissance".

Suite à quelques soucis de mise en œuvre, nous avons opté pour la synthèse d'un matériau de même composition en utilisant la voie "hydroxyde" (dite VH). Le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH ainsi synthétisé présentait un fort taux de surlithiation et par conséquent un faible taux d'échange Li^+ / Ni^{2+} entre le feuillet et l'espace interfeuillet ainsi qu'une distribution de tailles de particules hétérogènes dans des agglomérats denses.

Ce matériau a été comparé au matériau industriel $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ comme électrode positive dans des batteries de type 4/5A CEC lors de tests de type Puissance. Le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH a montré de bonnes caractéristiques initiales en termes de Puissance, à 30°C comme à - 20°C. Après plusieurs séries de cycles à un régime de 10 C, le matériau étudié accusait néanmoins une perte de puissance plus prononcée que celle du matériau industriel. Toutefois, le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH peut être considéré prometteur pour cette application véhicules électriques ou hybrides, étant donné les conditions non optimisées de synthèse et de fabrication des électrodes (en comparaison de celles développées pour le matériau $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$).

Concernant la stabilité thermique à l'état chargé, notamment mesurée après les tests de type Puissance, le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH s'avère bien plus stable thermiquement (de 50°C) que le matériau $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$. De plus, le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH est stable en composition après plusieurs milliers de cycles, contrairement au matériau industriel pour lequel des traces de cobalt ont été décelées au niveau de l'électrode négative.

En définitive, le matériau de formulation $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{1-x}O_2$ a présenté de bonnes caractéristiques tant en termes de performances élecrochimiques en Puissance que de stabilité thermique à l'état chargé. Pour une application réelle dans des batteries pour véhicules électriques et/ou hybrides, une optimisation des conditions de synthèse (production industrielle) et de fabrication d'électrode serait bien sûre nécessaire.

Légende des Figures

Introduction générale

Figure I-1 : Diagramme de Ragone : Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la puissance spécifique.

Figure I-2 : Représentations schématiques des structures : (a) lamellaire de $LiCoO_2$ et de $Li(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$, (b) spinelle de $LiMn_2O_4$, et (c) olivine de $LiFePO_4$.

Généralités

Figure G.1 : Représentation schématique de la structure $LiNiO_2$ à partir d'une structure de type NaCl.

Figure G.2 : Représentation de la maille hexagonale de $LiNiO_2$ idéale.

Figure G.3 : Représentation schématique de la distribution cationique dans "$LiNiO_2$", dans le cas de la structure idéale (a) et réelle (b).

Figure G.4 : Représentation schématique de la répartition cationique au niveau du feuillet pour les matériaux $Li_{1+x}(Ni_{1/2-z}Mn_{1/2-z}Co_{2z})_{1-x}O_2$. Les sites α et β correspondent aux deux sites cationiques du feuillet $(Li,M)O_2$, α étant préférentiellement occupé par les cations les plus gros, β par les cations les plus petits.

Figure G.5 : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion.

Méthodes et techniques expérimentales

Figure M-1 : Tableau périodique des éléments que l'on peut analyser par ICP-OES.

Figure M-2 : Diagramme représentant l'émission d'un électron Auger et la fluorescence X. La particule incidente cause l'éjection d'un électron de la couche de cœur K.

Figure M-3 : Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques magnétiques.

Figure M-4 : Schéma d'une batterie Li-ion de type swagelock.

Partie A

Chapitre 1

Figure AI-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20).

Figure AI-2 : Analyses par microsonde électronique des matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" : a) z = 0, b) z = 0.10 et c) z = 0.20.

Figure AI-3 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimentaux (•) et calculés (-) en considérant (a) l'hypothèse 1 soit la formation du matériau $Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$ (z = 0.20) et (b) l'hypothèse 2 soit la formation du mélange "0.90 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + 0.20 LiF". La différence (I_{obs} - I_{calc}) est également donnée. Le domaine 80 - 120° (2θ) n'est pas donné afin d'agrandir la figure.

Figure AI-4 : Spectres de RMN MAS du ^7Li pour les matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) (116 MHz, rotation à 30 kHz ; les spectres sont tracés en intensité absolue, qui tient compte de la masse de l'échantillon et du nombre d'acquisitions effectuées, excepté pour LiF pur). Le faible signal à 0 ppm pour le matériau sans fluor correspond à des traces de carbonate de lithium.

Figure AI-5 : Spectres de RMN MAS du ^{19}F pour les matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) (282.4 MHz, rotation à 30 kHz ; les spectres sont tracés en intensité absolue, qui tient compte de la masse de l'échantillon et du nombre d'acquisitions effectuées, excepté pour LiF pur).

Figure AI-6 : Représentation schématique de l'évolution de la forme du signal du lithium de LiF, par RMN MAS du ^7Li, selon la proximité des noyaux de lithium avec les ions paramagnétiques du matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$. L'enveloppe rouge correspond au signal du lithium présent au sein du matériau paramagnétique.

Figure AI-7 : Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les matériaux $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ présentant LiF à leur surface.

Figure AI-8 : Profils de composition réalisés par spectrométrie d'électrons Auger, c.à.d. de la surface vers le cœur, pour le matériau "0.90 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + 0.20 LiF", a) sur un agglomérat et b) sur une seule particule primaire, au niveau de la croix rouge.

Chapitre 2

Figure AII-1 : Variation du potentiel en fonction du taux de lithium pour des batteries Li // "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) dans les gammes de potentiel : a) 2 – 4.5 V, b) 2 – 4.6 V et c) 2 – 4.7 V (vs Li^+/Li). Cyclages réalisés en mode galvanostatique à un régime constant (C/20).

Figure AII-2 : Evolution du potentiel en fonction du taux de lithium (ΔX) au cours du 2ème cycle (charge / décharge) des batteries Li // "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) (mode galvanostatique, à un régime constant de C/20, dans la gamme de potentiel 2 – 4.5 V).

Figure AII-3 : Variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel – dX/dV = f(V) au cours du 2ème cycle pour les batteries Li // "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 ; 0.10 et 0.20), en mode galvanostatique, à un régime constant de C/20 et entre 2 – 4.5 V.

Figure AII-4 : Evolution de la capacité relative en fonction du nombre de cycles pour les matériaux "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 et 0.10), en mode galvanostatique, à un régime constant de C/20, entre 2 et 4.5 V.

Figure AII-5 : Profils DSC pour les matériaux $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ coatés avec LiF (z = 0 et 0.10) obtenus après 50 cycles et une charge entre 2 et 4.5 V, à un régime constant de C/20. Profils DSC enregistrés à 10°C/min sur les électrodes non lavées (~ 2 à 3 mg).

Chapitre 3

Figure AIII-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" préparés par voie solide (ss), en utilisant LiF ou NiF_2 comme précurseurs de fluor, et comparés à celui du matériau étudié en détail au Chapitre 1 de cette partie (a). Un élargissement des domaines angulaires 36-38.5° et 42.5-45.5° (2θ) est également donné en (b).

Figure AIII-2 : Analyses par microsonde électronique des matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" : (a) par voie solide avec LiF comme précurseur de fluor (ss), (b) par voie solide avec NiF_2 comme précurseur de fluor (ss) ou (c) synthétisé en combinant coprécipitation-réaction solide-solide avec LiF comme précurseur de fluor (cop).

Figure AIII-3 : Spectres de RMN MAS du ^7Li (116 MHz, rotation à 30 kHz ; les spectres sont tracés en intensité absolue, qui tient compte de la masse de l'échantillon et du nombre d'acquisitions effectuées, excepté pour LiF pur) pour les matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" synthétisés en combinant la coprécipitation et la réaction solide-solide (cop) avec LiF comme précurseur de fluor, par voie solide en utilisant LiF (ss-LiF) ou NiF_2 (ss-NiF_2) comme précurseurs de fluor.

Figure AIII-4 : Spectres de RMN MAS du ^{19}F (282.4 MHz, rotation à 30 kHz ; les spectres sont tracés en intensité absolue, qui tient compte de la masse de l'échantillon et du nombre d'acquisitions effectuées, excepté pour LiF pur) pour les matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" synthétisés en combinant la coprécipitation et la réaction solide-solide (cop) avec LiF comme précurseur de fluor, par voie solide en utilisant LiF (ss-LiF) ou NiF_2 (ss-NiF_2) comme précurseurs de fluor.

Figure AIII-5 : Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour le matériau "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" synthétisés par voie solide (ss), en utilisant (a) LiF ou (b) NiF_2 comme précurseurs de fluor. Comparaison avec ceux obtenus pour "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$-cop" synthétisé en combinant coprécipitation et réaction solide-solide avec LiF comme précurseur de fluor (c).

Figure AIII-6 : Evolution du potentiel en fonction de la capacité au cours des dix premiers cycles de charge / décharge (en mode galvanostatique) des batteries Li // "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$", entre 2 et 4.5 V (versus Li^+ / Li) à régime constant C/20. Les capacités réversibles du premier et du dixième cycle sont indiquées pour chaque batterie. Les résultats obtenus pour le matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ sont également donnés à titre de comparaison.

Chapitre traitant du Mécanisme de dégradation thermique du matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$

Figure C-1 : Courbes de charge galvanostatique obtenues en mode OCV jusqu'aux compositions $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ pour le matériau d'électrode positive (a). Les analyses thermogravimétriques (b) couplées à la spectrométrie de masse (c) (masse de l'échantillon : ~ 30 mg, vitesse de montée en température : 5°C/min sous argon) sont également données pour ces matériaux. Les rapports molaires (Li + M) / O sont reportés sur le graphe dm / dT = f (Temperature) (dérivée de la courbe thermogravimétrique donnée en (b)) avant et après chaque perte de masse associée à un dégagement d'oxygène (d).

Figure C-2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux désintercalés $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ (a) et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ (b) obtenus après des analyses thermogravimétriques réalisées jusqu'à 600°C et 800°C, sous argon et suivies d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante. Comparaison avec les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux initiaux.

Figure C-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X in situ en température des matériaux désintercalés $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ (vitesse de montée en température : 5°C/min, durée de stabilisation avant chaque acquisition : 10 min, durée de l'acquisition 1 h).

Figure C-4 : Evolution du rapport $c_{hex.}$ / $a_{hex.}$ de la phase lamellaire en fonction de la température pour les matériaux désintercalés $Li_{0.50}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et $Li_{0.35}Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$. Les paramètres $a_{hex.}$ et $c_{hex.}$ ont été déterminés à partir de l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés in situ en fonction de la température.

Figure C-5 : Représentation schématique des modifications structurales observées pour $Li_{0.50}NiO_2$ au cours du processus de dégradation thermique.

Partie B

Chapitre 1

Figure BI-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.038, z = 0 ; 0.05 et 0.10), synthétisés à 950°C durant 2 h.

Figure BI-2 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (○) et calculé (-) pour le matériau $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$.

Figure BI-3 : Représentation schématique des interactions magnétiques dans $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ à basse température. La présence d'ions nickel en excès dans l'espace interfeuillet, couplés antiferromagnétiquement aux ions nickel des deux feuillets adjacents, conduit à l'existence de micro-domaines ferrimagnétiques.

Figure BI-4 : (a) Courbes d'aimantation enregistrées à 5K en fonction du champ appliqué pour les matériaux $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ et "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10) ; (b) Evolution thermique du rapport H/M (H le champ appliqué et M l'aimantation mesurée) pour les matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10) ainsi que pour le matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$.

Figure BI-5 : Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10).

Figure BI-6 : Evolution du potentiel en fonction du taux de lithium (X) au cours des dix premiers cycles (charges / décharges) des batteries Li // "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10) (mode galvanostatique, à un régime constant de C/20, dans la gamme de potentiel 2 – 4.5 V). La capacité irréversible et les capacités réversibles observées au premier cycle et au dixième cycle, ainsi que la polarisation, sont spécifiées pour chaque batterie.

Figure BI-7 : Evolution du potentiel en fonction du taux de lithium (ΔX) au cours du 2ème cycle (charge / décharge) des batteries Li // "$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0 ; 0.06 et 0.10) (mode galvanostatique, à régime constant C/20, dans la gamme de potentiel 2 – 4.5 V).

Figure BI-8 : Variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel f(V) = – dX/dV au cours du 2ème cycle pour les batteries Li // "$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0 ; 0.06 et 0.10).

Figure BI-9 : Profils DSC enregistrés pour les matériaux "$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10) après un cycle de formation et une charge entre 2 et 4.5 V à régime C/20. Profils DSC enregistrés sur les électrodes non lavées (~ 2 à 3 mg) à une vitesse de montée en température de 10°C/min. Le profil DSC du matériau $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ est donné à titre de comparaison.

Figure BI-10 : Représentation schématique des mécanismes de migration cationique lors de la transition de la phase lamellaire à la phase spinelle.

Chapitre 2

Figure BII-1 : Diagramme de diffraction des rayons X du matériau "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{1-x}O_2$".

Figure BII-2 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (○) et calculé (-) pour le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH. La différence ($I_{obs}$-$I_{calc}$) est également donnée. Le domaine 80 - 120° (2θ) n'est pas donné afin d'agrandir la figure.

Figure BII-3 : Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique enregistrées à 5K (a) et évolution thermique du rapport H/M (b), pour les matériaux $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH et $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$-cop.

Figure BII-4 : Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour le matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH.

Figure BII-5 : Evolution du potentiel en fonction du taux de lithium (X) au cours des dix premiers cycles (charges / décharges) d'une batterie Li // $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH (mode galvanostatique, à un régime constant de C/20, dans la gamme de potentiel 2 – 4.5 V). La capacité irréversible et les capacités réversibles observées au premier cycle et au dixième cycle, ainsi que la polarisation, sont spécifiées.

Figure BII-6 : Evolution de la capacité relative de décharge (●) en fonction du nombre de cycles, pour la batterie Li // $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH cyclée entre 2.7 et 4.5 V (versus Li^+ / Li) à 60°C, à un régime de C/4 en charge et de C/2 en décharge, avec une période de floating de 5 h à 4.5 V.

Figure BII-7 : Schéma d'un accumulateur 4/5A CEC.

Figure BII-8 : Evolution du potentiel en fonction de la capacité au cours du 1er cycle de formation pour les batteries C // $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH (-) et C // $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ (-) à un régime constant de C/10 dans la gamme de potentiel 2.7 - 4.1 V (respectivement 4 V).

Figure BII-9 : Evolution du potentiel en fonction de la capacité lors d'une série de pulses de 20 s à un régime de 10 C effectuée pendant une décharge à C/10 à 30°C.

Figure BII-10 : Représentation schématique de l'évolution du potentiel en décharge à un régime de C/10 avec une séquence de pulse de 20 s à un régime de 10 C (a) et Evolution de l'intensité en fonction du potentiel (b).

Figure BII-11 : Schéma représentant l'évolution de la Puissance en charge et en décharge à 30°C.

Figure BII-12 : Evolution du potentiel en fonction du temps lors d'une série de pulses de 20 s à un régime de 10 C effectuée en décharge et d'une série de pulses de 10 s à un régime de 4.5 C effectuée en charge, à 30°C.

Figure BII-13 : Résultats des tests PPT réalisés à 30°C, en décharge, à C/5 avec des pulses de 10 s et en charge à C/5 avec des pulses de 2 s pour les batteries C // $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH (nommé NMCA) et C // $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ (nommé NCA).

Figure BII-14 : Résultats des tests PPT réalisés à - 20°C, à C/10 en décharge avec des pulses de 2 s pour les batteries C // $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH (nommé NMCA) et C // $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ (nommé NCA).

Figure BII-15 : Evolution au cours du temps du potentiel et de l'intensité du courant lors d'une série de cycles à 10 C à 40°C pour une batterie C // $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH.

Figure BII-16 : Evolution des tests PPT pour les batteries C // $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH (nommé NMCA) et C // $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ (nommé NCA) : a) en décharge à 30°C, à C/10 avec des pulses de 10 s, b) en charge à 30°C, à C/10 avec des pulses de 2 s et c) en décharge à - 20°C, à C/10 avec des pulses de 2 s.

Figure BII-17 : Diagramme de diffraction des rayons X du matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$ - VH issu de l'électrode déchargée et lavée après avoir réalisé les tests de type Puissance. Comparaison avec le diagramme de diffraction des rayons X du matériau initial.

Figure BII-18: Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH issu de l'électrode lavée après avoir réalisé les tests de type Puissance à différents grossissements : a) x 25 000, b) x 50 000 et c) x 100 000. A titre indicatif, un cliché du matériau initial est donné en insert.

Figure BII-19 : Profils DSC pour les matériaux $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH et $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$ (a) après un cycle de formation et une charge entre 2 et 4.5 V (respectivement 4.4 V) à régime C/20 et (b) après cyclage et tests PPT et un cycle de formation et une charge entre 2 et 4.5 V (respectivement 4.4 V) à régime C/20. Profils DSC enregistrés à 10°C/min sur les électrodes non lavées (~ 2 à 3 mg).

Légende des Tableaux

Partie A

Chapitre 1

Tableau AI-1 : Résultats des analyses chimiques et redox pour les matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) obtenus par dosages iodométriques, ICP et par analyses par microsonde électronique.

Tableau AI-2 : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X des matériaux "$Li_{1+z/2}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-z/2}O_{2-z}F_z$" (z = 0 ; 0.10 et 0.20).

Tableau AI-3 : Mécanismes de transfert de densité de spin des orbitales t_{2g} et e_g^* du métal de transition vers le noyau du lithium lorsque tous deux occupent des sites octaédriques à arêtes communes.

Chapitre 2

Tableau AII-1 : Performances électrochimiques des matériaux "1-z/2 $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0 ; 0.10 et 0.20) dans différentes fenêtres de potentiel (2 – 4.5 V / 2 – 4.6 V / 2 – 4.7 V). Les capacités réversibles obtenues au 1er et au 10 ^{ème} cycles, la capacité irréversible, la polarisation et la perte de capacité sont données.

Tableau AII-2 : Résultats DSC (température d'emballement T_{onset}, température de réaction T_{peak} et énergie) obtenus pour les matériaux "1-z/2 $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$ + z LiF" (z = 0, 0.10 et 0.20) obtenus après 50 cycles, en mode galvanostatique, à un régime constant de C/20, entre 2 et 4.5 V.

Chapitre 3

Tableau AIII-1 : Résultats des analyses chimiques et redox pour les matériaux de composition nominale "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$" obtenues par des dosages iodométriques, par ICP et par des analyses par microsonde électronique.

Tableau AIII-2 : Paramètres de maille déterminés par l'affinement par la méthode de Le Bail des données de diffraction des rayons X des matériaux "$Li_{1.1}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.9}O_{1.8}F_{0.2}$".

Chapitre traitant du Mécanisme de dégradation thermique du matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$

Tableau C-1 : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Le Bail des données de diffraction des rayons X des matériaux $Li_XNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ (X = 1 ; 0.50 et 0.35).

Partie B

Chapitre 1

Tableau BI-1 : Résultats des analyses chimiques pour les matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (x = 0.038, z = 0 ; 0.05 et 0.10) obtenus par dosages ICP-OES.

Tableau BI-2 : Distribution cationique déterminée par l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0, 0.06 et 0.10).

Tableau BI-3 : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X des matériaux "$Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z =0, 0.06 et 0.10).

Tableau BI-4 : Comparaison entre les constantes de Curie expérimentales et théoriques pour les matériaux $Li_{1+x}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$ (z = 0, 0.06 et 0.10) et pour le matériau $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$. La température de Curie est également donnée ainsi que θ_p.

Tableau BI-5 : Résultats DSC (température d'emballement T_{onset}, température de réaction T_{peak} et énergie) obtenus pour les matériaux "$Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{1-x}O_2$" (z = 0 ; 0.06 et 0.10). Comparaison avec les résultats obtenus pour le matériau $Li_X(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})O_2$. Le rapport ($Ni^{4+}$ + Co^{4+}) / M et le taux de nickel présent initialement dans l'espace interfeuillet sont également donnés.

Chapitre 2

Tableau BII-1 : Résultats des analyses chimiques pour le matériau "$Li_{1.038}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{0.962}O_2$" obtenus par dosages ICP-OES.

Tableau BII-2 : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X du matériau $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH, comparés à ceux déterminés précédemment pour le matériau $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$-cop.

Tableau BII-3 : Comparaison entre les constantes de Curie expérimentales et théoriques pour les matériaux $Li_{1.11}(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH et $Li_{1.01}(Ni_{0.39}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.06})_{0.99}O_2$-cop.

Tableau BII-4 : Récapitulatif des intensités de courants utilisés lors des tests de type Puissance pour le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH.

Tableau BII-5 : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Le Bail des données de diffraction des rayons X du matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$ – VH issu de l'électrode déchargée et lavée après avoir réalisé les tests de type Puissance. Comparaison avec ceux déterminés pour le matériau initial.

Tableau BII-6 : Concentration, déterminée par Fluorescence X, des métaux de transition présents au niveau de l'électrode négative selon qu'elle a été utilisée dans une batterie avec le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH ou $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$.

Tableau BII-7: Résultats DSC (température d'emballement T_{onset}, température de réaction T_{peak} et énergie) obtenus pour le matériau $Li_X(Ni_{0.40}Mn_{0.39}Co_{0.16}Al_{0.05})_{0.89}O_2$-VH, comparés aux résultats obtenus pour le matériau industriel $Li_X(Ni_{1-y-z}Co_yAl_z)O_2$, après un cycle ou 60 000 cycles. Le rapport $(Ni^{4+} + Co^{4+})$ / M et le taux de nickel présent initialement dans l'espace interfeuillet sont également donnés.

Annexe de la Partie B

Tableau 1 : Effet du taux de substitution de l'aluminium au cobalt dans les matériaux $Li(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15-z}Al_z)O_2$ (z = 0, 0.05, 0.10 et 0.15), Li / M = 1.05, avec précalcination à 500°C.

Tableau 2 : Effet de la température de calcination lors de la synthèse « longue » des matériaux $Li_{1.01}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.99}O_2$, Li / M = 1.02, avec précalcination à 500°C.

Tableau 3 : Effet de la température de calcination lors de la synthèse « longue » des matériaux $Li_{1.01}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.99}O_2$, Li / M = 1.02, sans précalcination à 500°C.

Tableau 4 : Effet de la température de calcination lors de la synthèse « longue » des matériaux $Li_{1.024}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.976}O_2$, Li / M = 1.05, avec précalcination à 500°C.

Tableau 5 : Effet de la température de calcination lors de la synthèse « longue » des matériaux $Li_{1.024}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.976}O_2$, Li / M = 1.05, sans précalcination à 500°C.

Tableau 6 : Effet de la température de calcination lors de la synthèse « longue » des matériaux $Li_{1.06}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.94}O_2$, Li / M = 1.13, avec précalcination à 500°C.

Tableau 7 : Effet de la température de calcination lors de la synthèse « longue » des matériaux $Li_{1.06}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.94}O_2$, Li / M = 1.13, sans précalcination à 500°C.

Tableau 8 : Effet de la température de calcination et de la durée du traitement thermique lors de synthèses « courtes » des matériaux $Li_{1.01}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.99}O_2$, Li / M = 1.02, avec précalcination à 500°C.

Tableau 9 : Effet de la température de calcination et de la durée du traitement thermique lors de synthèses « courtes » des matériaux $Li_{1.01}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.99}O_2$, Li / M = 1.02, sans précalcination à 500°C.
Tableau 10 : Effet de la température de calcination et de la durée du traitement thermique lors de synthèses « courtes » des matériaux $Li_{1.024}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.976}O_2$, Li / M = 1.05, avec précalcination à 500°C.

Tableau 11 : Effet de la température de calcination et de la durée du traitement thermique lors de synthèses « courtes » des matériaux $Li_{1.024}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.10}Al_{0.05})_{0.976}O_2$, Li / M = 1.05, sans précalcination à 500°C.

Tableau 12 : Effet de la température de calcination et de la durée du traitement thermique lors de synthèses « courtes » des matériaux $Li_{1.06}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.94}O_2$, Li / M = 1.13, avec précalcination à 500°C.

Tableau 13 : Effet de la température de calcination et de la durée du traitement thermique lors de synthèses « courtes » des matériaux $Li_{1.06}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.10}Al_{0.10})_{0.94}O_2$, Li / M = 1.13, sans précalcination à 500°C.

Tableau 14 : Effet de la température de calcination et de la durée du traitement thermique (12 h avec rampes de température et 2 h directement à température) lors de synthèses des matériaux $Li_{1.038}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.15}Al_{0.05})_{0.962}O_2$, Li / M = 1.08, avec précalcination à 500°C.

Tableau 15 : Effet de la durée du traitement thermique (12 h avec rampes de température et 2 h directement à température) et du taux de substitution de l'aluminium au cobalt lors de synthèses des matériaux $Li_{1.038}(Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20-z}Al_z)_{0.962}O_2$ (z = 0.02 et 0.05), Li / M = 1.08, avec précalcination à 500°C.