



**HAL**  
open science

# Analyse de la microstructure des matériaux actifs d'électrode positive de batteries Lithium-ion

Pierre-Etienne Cabelguen

► **To cite this version:**

Pierre-Etienne Cabelguen. Analyse de la microstructure des matériaux actifs d'électrode positive de batteries Lithium-ion. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT: 2016GREAI069 . tel-01689791

**HAL Id: tel-01689791**

**<https://theses.hal.science/tel-01689791>**

Submitted on 22 Jan 2018

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie (2MGE)

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Pierre-Etienne CABELGUEN**

Thèse dirigée par **Pascal Mailley**

préparée au sein du **Laboratoire de stockage électrochimique (CEA-LITEN)**

dans l'**École Doctorale d'Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production de Grenoble (IMEP-2)**

# **Analyse de la microstructure des matériaux actifs d'électrode positive de batteries lithium-ion.**

Thèse soutenue publiquement le **06 Décembre 2016** devant le jury composé de :

**M. Alexandre Chagnes**

*Professeur des Universités, ENSG (Uni. de Nancy), Rapporteur*

**M. Bernard Lestriez**

*Maître de Conférences, IMN (Uni. de Nantes), Rapporteur*

**M. Rémi Dedryvère**

*Professeur des Universités, Uni. de Pau, Président du Jury*

**M. Laurent Dessemond**

*Professeur des Universités, Uni. de Grenoble, Examineur*

**M<sup>me</sup> Anne de Guibert**

*Directrice de la recherche, SAFT, Examinatrice*

**M. Pascal Mailley**

*Directeur de recherche, CEA Grenoble, Directeur de Thèse*

Et des membres invités :

**M. Jean-Claude Badot**

*Ingénieur de recherche, Chimie ParisTech, Invité*

**M. Mikael Cugnet**

*Ingénieur-chercheur, CEA Grenoble, Invité*

**M. Claude Delmas**

*Directeur de recherche émérite, Uni. de Bordeaux, Invité*

**M. David Peralta**

*Ingénieur-chercheur, CEA Grenoble, Invité*









# Table des matières

Remerciements .....	1
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques de l'introduction générale.....	3
<b>CHAPITRE 1.</b> Contexte bibliographique et positionnement du travail de doctorat.....	5
I Historique et technique des dispositifs électrochimiques Li-ion.....	6
<b>I.1.</b> Systèmes de stockage électrochimiques, introduction aux matériaux d'insertion et batteries lithium ion.....	6
<b>I.1.</b> Batteries Li-ion : constituants et enjeux liés à mon travail doctoral.....	9
II Méthodologies d'étude des matériaux actifs de batterie Li-ion et exploration des liens entre microstructure et performances électrochimiques.....	17
<b>II.1.</b> Méthodologie d'évaluation d'une nouvelle composition chimique comme matériau actif d'électrode : exemple de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC).....	18
<b>II.2.</b> Méthodologie et enjeux de l'étude du lien entre la morphologie du matériau actif d'électrode et ses performances électrochimiques.....	22
<b>II.3.</b> Positionnement des travaux doctoraux.....	32
Références bibliographiques du premier chapitre.....	34
<b>CHAPITRE 2.</b> Synthèse et caractérisation microstructurale d'oxyde lamellaires <i>modèles</i>	45
I Mise en place et optimisation de la voie de synthèse pour l'obtention du précurseur hydroxyde $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ .....	46
<b>I.1.</b> Montage de co-précipitation.....	46
<b>I.2.</b> Méthodologie d' <i>essai-erreur</i> pour obtention d'une morphologie sphérique.....	48
<b>I.3.</b> Comparaison des performances avec une référence commerciale après calcination à $900^\circ\text{C}$ .....	57
II Etape de calcination : contrôle du frittage des cristallites.....	62
<b>II.1.</b> Changement de la température de calcination.....	62
<b>II.2.</b> Etude par adsorption azote, porosimétrie mercure et pycnométrie hélium.....	67
III Conclusion du premier chapitre.....	72
Références bibliographiques du deuxième chapitre.....	75
<b>CHAPITRE 3.</b> Analyse de l'étape cinétique limitante du processus électrochimique.....	79
I Performances électrochimiques en régime galvanostatique.....	81
<b>I.1.</b> Tenue en cyclage.....	81
<b>I.2.</b> Potentiel en circuit ouvert.....	81
<b>I.3.</b> Polarisation sous régime galvanostatique.....	88
<b>I.4.</b> Performances en puissance.....	91

II	Etude la conductivité électronique par spectroscopie diélectrique large bande.....	101
II.1.	Technique de spectroscopie diélectrique large bande : quelques bases théoriques, intérêt de la technique sur nos matériaux et montage expérimental. ....	101
II.2.	Résultats sur NMC850 et NMC1000. ....	105
III	Etude par voltampérométrie cyclique.....	115
III.1.	Comportement en voltampérométrie cyclique : exemple de NMC950.....	115
III.2.	Comparaison de NMC850-900-950-1000.....	123
III.3.	Etude de l'étape cinétique limitante par suivi de courant de pic.....	125
IV	Conclusions .....	132
	Références bibliographiques du troisième chapitre. ....	134
<b>CHAPITRE 4.</b>	<b>Analyse du processus électrochimique par simulation numérique. ....</b>	<b>139</b>
I	Formules analytiques utilisées pour étudier par électrochimie le transport ionique dans les matériaux d'insertion. ....	140
I.1.	Définition du système étudié. ....	140
I.2.	Formules analytiques dérivées des techniques de titrage potentiostatique et coulométrique (PITT/GITT) et de voltampérométrie cyclique.....	143
I.3.	Discussion sur l'applicabilité des formules analytiques dérivées pour mesurer le coefficient de diffusion.....	148
I.4.	Conclusions.....	155
II	Modélisation de la réponse électrochimique.....	156
II.1.	Equation aux dérivées partielles, schéma de discrétisation et choix de paramètres. 156	
II.2.	Optimisation des paramètres $r$ , $D$ , $i_0$ et $\beta_s$ pour simuler la réponse anodique..	163
II.3.	Introduction d'une distribution de tailles de particules.....	173
II.4.	Simulation de la réponse anodique.....	189
III	Conclusions. ....	190
	Références du quatrième chapitre. ....	192
	Conclusion générale. ....	197
<b>Annexe</b>	.....	<b>203</b>

# Remerciements

Le travail de doctorat consiste avant tout en un travail personnel, mais il n'aurait pas pu se réaliser sans l'apport de nombreuses personnes qui ont pu m'entourer durant ces trois années. Je tiens à les remercier ici.

Tout d'abord, je tiens à remercier Pascal Mailley et Mikael Cugnet qui ont proposé et porté ce projet de thèse au sein du CEA avant mon arrivée, puis m'ont choisi pour le concrétiser. C'est grâce à eux que j'ai pu réaliser ce travail de doctorat. Tout au long de ma thèse, ils ont pu m'aider à avancer et à diriger mon projet, notamment Mikael pour toute l'étude de modélisation et la rigueur nécessaire à la démarche scientifique. Ils ont également bien été épaulés par David Peralta, qui a accepté d'encadrer mes travaux de thèse sur le centre de Grenoble, et sans qui les activités de synthèse n'auraient pas pu être menées.

Mes travaux de doctorat ont impliqué de nombreuses personnes, du fait de la diversité des domaines que j'ai pu aborder. De ce fait, mon projet n'aurait pas pu avancer sans la compétence et la disponibilité de nombreuses personnes (Frédéric Favre, Alexandre Montani, Adrien Boulineau, Marion Chandesris...) que je remercie aujourd'hui. Je remercie Lionel Blanc pour son aide et sa disponibilité dans la conception de cellules électrochimiques – et également pour m'avoir supporté dans son bureau. Je suis également reconnaissant envers Olivier Dubrunfaut et Jean-Claude Badot, qui m'ont permis de réaliser les expériences de spectroscopie diélectrique large bande au sein de leur laboratoire à Paris. Enfin, je tiens également à remercier Nicolas Guillet pour le regard constructif, critique et pertinent qu'il a toujours eu lors de nos conversations sur mon sujet de thèse.

J'ai réalisé ma thèse sur deux sites CEA : l'INES, au Bourget-du-Lac, et le site de Grenoble. Ces deux sites se retrouvent par leur ambiance positive et saine, assurée par l'ensemble des personnes que j'ai pu y côtoyer. Cela multiplie les remerciements nécessaires, et je pense avoir aujourd'hui plus d'appréhension à commencer – et ne pas finir – leur liste que j'en avais lorsque j'ai commencé ce manuscrit. Je remercie tout particulièrement Marlène Chapuis, qui a rendu possible mon travail sur le site de Grenoble. Mon intégration s'y est ensuite particulièrement bien déroulée, notamment grâce aux excellentes Kim Jean et Laura Boutafa. Je vous remercie de vous être, un peu, occupées de moi.

Je me dois également de remercier mes amis, qui m'ont permis de sortir du monde des batteries, qu'ils soient à Grenoble, Chambéry, de mon école d'ingénieur ou d'ailleurs. Arnaud, Max, Erwan, François, Ludo, Amandine, Bonhomme, Mousse, Jerem... Je suis convaincu qu'ils se reconnaîtront. Certains sont des collègues que je vois aujourd'hui volontiers hors de monde des batteries : Annaïg, Céline, Laura, Adriana, Ségolène, Lionel, Alice, Nikita... Je finis ces remerciements par ceux adressés à ma famille, mes parents et ma sœur, qui m'ont toujours entouré et laissé libre de faire ce que je souhaitais au cours de ce doctorat, mais aussi bien avant également.







# Introduction générale.

Les batteries sont des sources autonomes d'énergie électrique dont l'usage est extrêmement répandu. Les applications existantes sont variées ; citons les fonctions de démarrage et d'éclairage de véhicules à moteur thermiques et les systèmes d'électroniques portatives comme les plus répandues. Les évolutions des besoins en stockage consécutives aux technologies, à l'économie et à la prise en considération des enjeux environnementaux nécessitent un développement continu des batteries. Elles doivent en effet répondre à des caractéristiques diverses. Les domaines qui portent le plus le développement des batteries lithium-ion (Li-ion) sont ceux du transport et du stockage réseau. Ils conduisent à des investissements massifs en recherche et développement de la part de l'industrie et des institutions ; les plus importants dans le domaine du stockage électrochimique[1]. Par exemple, 83 M\$ ont ainsi été accordés par le ministère de l'énergie américain (DoE) au développement des matériaux, électrodes, cellules et packs de batteries en 2015[2].

En ce sens, la technologie des batteries Li-ion est assez mature pour attirer de nombreux investissements. Elle est à la base du succès actuel de l'électronique portative et de celui naissant des véhicules électriques. La technologie Li-ion est ainsi vue aujourd'hui comme la réussite majeure de l'électrochimie moderne, tant elle repose sur des interactions complexes entre matériaux actifs, structuration d'électrodes et composition d'électrolyte[5]. La recherche est toutefois toujours très active, tant les enjeux restent importants. Une augmentation de densités d'énergie significative et une baisse des coûts sont en effet nécessaires pour déployer le véhicule électrique. La Figure.1.a illustre un diagramme comparant en pourcentage les valeurs cibles fixées par le DoE pour l'horizon 2020 comparées aux valeurs atteintes en 2015[3]. Hormis la cyclabilité, toutes les performances actuelles sont nettement inférieures aux attentes. Il faudrait en effet doubler la densité d'énergie volumique des packs batterie actuelles (de 200 à 400 Wh/L) et diviser les coûts par cinq, pour passer sous 125 \$/kWh contre 600 \$/kWh actuellement. Cette baisse du prix du kWh ne peut se faire sans un travail sur les

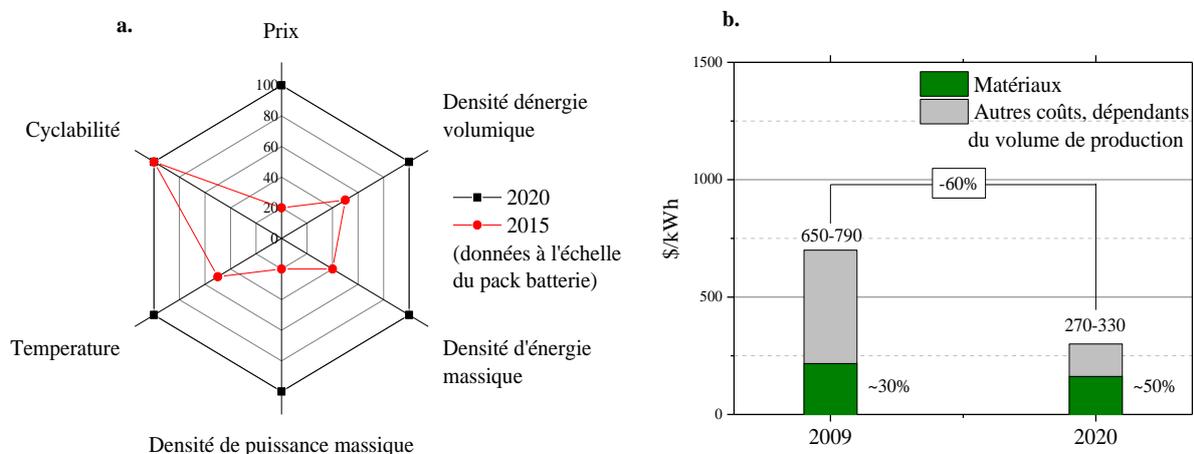


Figure.1 : a. Diagramme illustrant les objectifs (carré, noir) fixés pour 2020 par le département d'énergie américain et les performances actuelles (cercle, rouge) en pourcentage de l'objectif à atteindre[3]. b. Coût d'une cellule Li-ion en 2009 et prévisions pour 2020, la part des matériaux ne bénéficiera pas de l'économie d'échelle liée à la production massive[4].

matériaux. En effet, l'économie d'échelle attendue dans les prochaines années, du fait de la maturité et de l'augmentation des moyens de production, fera chuter de 60 % les coûts selon une étude du *Boston Consulting Group*. Cela ne sera toutefois pas suffisant du fait de la part importante des matériaux dans le prix du kWh. En 2020, les matériaux devraient représenter 50 % du prix d'une cellule Li-ion et sans innovation dans les matériaux les prix resteront au-dessus des objectifs du DoE.

Les travaux sur les matériaux motivent ainsi la recherche académique et industrielle. En ce qui concerne les matériaux actifs d'électrodes positives, de nombreuses compositions dérivées des oxydes lamellaires de formule générale  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$  sont testées et optimisées pour une application batterie. L'identification de ce qui limite le processus électrochimique, et donc les performances, se heurte toutefois à la complexité du système. Les électrodes sont des milieux composites comportant un réseau poreux, assurant l'apport ionique dans l'épaisseur, et un réseau percolant pour la conductivité électronique. Les processus de transport et de transfert ont lieu au sein d'une géométrie complexe, ce qui rend l'analyse ardue. Cette complexification est d'autant plus marquée pour les *nouveaux* matériaux, qui doivent être micro ou nanostructurés afin de surmonter leurs limitations cinétiques. Travailler sur la morphologie est en effet un des leviers nécessaires pour le développement des nouveaux matériaux d'électrode positive. Des travaux sur la microstructure sont ainsi prévus dans 8 des 16 projets financés par le DoE sur le développement des performances des batteries lithium[3]. Il a largement été mentionné dans la littérature qu'ouvrir les porosités ou augmenter les surfaces développées permettent de faciliter le processus d'insertion, et donc augmenter les performances gravimétriques. Ceci ne se fait toutefois pas sans un compromis nécessaire avec la cyclabilité et la stabilité en température. On peut également ajouter que l'ouverture des porosités impacte négativement les performances volumiques. Ces derniers points sont tout aussi importants dans le cadre d'une utilisation industrielle d'un matériau actif. Il est donc nécessaire d'obtenir le meilleur compromis, ce qui suppose la compréhension fine du lien entre morphologie et performances électrochimiques.

Son étude est ainsi au centre d'intenses travaux de recherche. La méthodologie *essai-erreur*, largement employée dans un premier temps pour trouver des tendances, n'apparaît pas satisfaisante aujourd'hui. Du fait de la complexité du système, l'étude doit utiliser en effet la combinaison de multiples techniques et expertises scientifiques. Elles nécessitent ensuite une méthodologie d'analyse du lien avec les performances en configuration batterie. Le mémoire de thèse proposé ici se place totalement dans ce contexte, en proposant une méthodologie globale visant à rationaliser l'analyse des liens entre la morphologie des matériaux actifs et leurs performances.

## **Références bibliographiques de l'introduction générale.**

- [1] C. Pillot (Avicenne energy), The rechargeable battery market and main trends 2014-2025, (n.d.).
- [2] J. Miller, Lithium-Ion Battery R&D: Recent Highlights and Future Directions from the US Department of Energy, (2015).
- [3] U.S. Department of Energy, Fiscal Year 2014 Annual Progress Report for Energy Storage R&D, 2015.
- [4] The Boston Consulting Group, Batteries for electric cars : challenges, opportunities, and the outlook to 2020., 2015.
- [5] E.M. Erickson, C. Ghanty, D. Aurbach, New Horizons for Conventional Lithium Ion Battery Technology, J. Phys. Chem. Lett. (2014) 3313–3324. doi:10.1021/jz501387m.



# CHAPITRE 1. Contexte bibliographique et positionnement du travail de doctorat.

Ce chapitre est consacré à une étude de la bibliographie introduisant mes travaux doctoraux. Il se place dans le contexte du développement des accumulateurs *lithium-ion* (Li-ion), dont nous verrons la définition et les spécificités. Le terme *accumulateur* désigne un générateur électrochimique, c'est-à-dire un dispositif qui transforme de l'énergie chimique en énergie électrique. Il est aujourd'hui confondu avec le terme *batterie*, qui originellement désignait un ensemble d'accumulateurs reliés en série et/ou en parallèle afin de former un générateur électrique de tension ou de courant. Nous avons choisi d'utiliser le terme batterie dans la suite de ce document.

Nous verrons dans ce chapitre que le développement des batteries Li-ion s'est accompagné d'une complexification sévère du système électrochimique. De pastilles denses de matériau actif, les électrodes sont maintenant des milieux composites comportant un réseau poreux, assurant l'apport ionique dans l'épaisseur, et un réseau percolant pour la conductivité électronique. Cette complexification est d'autant plus marquée pour les *nouveaux* matériaux, qui doivent être micro ou nanostructurés afin de surmonter les limitations de transport et de transfert.

Ceci a amené les chercheurs à utiliser la combinaison de multiples techniques et expertises scientifiques, qui nécessitent ensuite une méthodologie d'analyse du lien avec les performances en configuration batterie. Nous avons choisi d'exposer dans cette partie les méthodologies et les outils qui sont utilisés pour lier les performances électrochimiques à la morphologie des matériaux actifs, car ce sont les limitations des connaissances actuelles sur ce sujet qui ont initié ce travail de doctorat.

## I Historique et technique des dispositifs électrochimiques Li-ion.

### I.1. Systèmes de stockage électrochimiques, introduction aux matériaux d'insertion et batteries lithium ion.

Les batteries lithium constituent la dernière branche des technologies de dispositifs électrochimiques capables de transformer de l'énergie chimique en énergie électrique. Ces systèmes nécessitent de faire intervenir au moins un couple d'espèces redox et présentent donc une très grande variété. Wadia et al. ont répertorié 26 couples électrochimiques se rapprochant des spécifications émises par le ministère de l'énergie américain pour des applications de transport[1]. Chaque système a ses particularités, mais les grands principes de fonctionnement sont les mêmes : un système électrochimique consiste en l'assemblage de deux électrodes séparées par un milieu conducteur ionique et isolant électronique. Une des électrodes, l'anode, est faite d'un matériau qui tend à céder des électrons alors que l'autre, la cathode les attire. Pour effectivement réaliser des réactions redox, ces électrodes doivent être en contact électriquement et doivent être capables d'échanger des ions pour maintenir la conservation de charge lors du transfert d'électrons. Le milieu les séparant, l'électrolyte, transporte les ions entre les deux électrodes alors que les électrons circulent dans le circuit extérieur, permettant ainsi de récupérer leur travail lors de la décharge ou d'imposer un courant lors de la charge. L'électrolyte est couramment un sel en solution, mais il peut également être un polymère ou un matériau solide. Si les réactions électrochimiques d'un système déchargé peuvent être inversées en changeant le sens du courant, et si les électrodes et l'électrolyte retrouvent leur état originel par ce processus, alors le système peut être utilisé comme batterie. Si le principe global n'a pas changé, seule la recherche constante de nouveaux matériaux a permis d'améliorer les systèmes pour aboutir aujourd'hui à une très grande diversité de caractéristiques, c'est-à-dire une très grande diversité d'applications possibles.

Les caractéristiques premières des batteries sont les densités d'énergie ou de puissance par unité de masse (Wh ou W par kg, respectivement) ou par unité de volume (Wh ou W par L). L'énergie récupérée ou stockée au cours d'une charge/décharge vaut le produit du nombre de charges électriques échangées avec la différence de potentiel entre les deux électrodes. On peut également inclure les paramètres de réversibilité possible du processus et son rendement énergétique. Il est important de comprendre que toutes les activités de développement de batteries sont motivées par une application industrielle future. L'une des premières publications sur une batterie à base de lithium de M. S. Whittingham en 1976 se place déjà dans le contexte du véhicule électrique et du stockage stationnaire lié aux énergies intermittentes : « *The recent work on high-energy batteries, which are required for electric vehicle propulsion and for the storage of off-peak and solar power* »[2]. Ce contexte est toujours d'actualité, et il est rappelé au début de la majorité des publications liées au stockage électrochimique. Ce premier article précise également que les matériaux ont été choisis par soucis de coût. Se rapprocher de l'application industrielle induit ainsi nécessairement d'autres critères d'importance : cyclabilité, température de fonctionnement, coût de fabrication et de maintenance, sureté,

toxicité et processabilité des matériaux[3,4]. Tout le *jeu* consistant donc à travailler sur les matériaux – que ce soit au niveau des compositions chimiques, des phases obtenues, des morphologies ou des procédés de synthèse employés – pour travailler sur une ou plusieurs de ces caractéristiques. Notons qu'un même système est rarement performant dans tous les domaines, si bien que des compromis doivent être faits. Prenons par exemple une application de vélo à assistance électrique. Elle nécessite des batteries d'environ 300 Wh, ce qui correspond à un poids de batterie d'environ 13 kg pour un système au plomb et de 3 kg pour un système Li-ion[5]. On voit ici tout l'avantage de la haute densité d'énergie du Li-ion. Ces batteries se trouvent dans le commerce autour de 30 € pour la technologie plomb et autour de 150 € pour la technologie lithium. Il faut donc faire un choix, ici entre le confort (poids) et le prix. Aujourd'hui environ 20 millions de vélo à assistance électrique sont fabriqués, principalement en Chine, dont plus de 90 % utilisent la technologie au plomb[6].

Les batteries lithium ont donc tout d'abord attiré l'attention car elles se présentaient comme une option pour remplacer les solutions de stockage haute température (type sodium-soufre ou lithium/ $\text{Cl}_2$ ) proposées jusqu'à présent pour le stockage stationnaire. Elles fonctionnent alors à température ambiante en proposant des densités d'énergie supérieures ou équivalentes aux systèmes existants. Le lithium est de plus un élément attractif pour une utilisation en batterie : il est le plus léger des métaux et l'élément le plus électronégatif, ce qui conduit à des densités d'énergie théoriques élevées. Les premiers systèmes sont composés de lithium métallique comme électrode négative et d'un composé d'intercalation comme électrode positive ( $\text{TiS}_2$  ou  $\text{MoS}_2$ ). Au cours de la décharge, les ions lithium sont transférés de l'électrode négative à l'électrode positive. Le processus est inversé en charge. Les électrolytes utilisés sont des solutions de sels de lithium dans des solvants organiques ou des polymères.

Le processus d'intercalation est au centre du développement des batteries lithium. Il est défini par McKinnon comme l'accommodation d'un atome ou d'une molécule (les cations lithium dans notre cas) dans la matrice solide d'un matériau hôte[7]. Son principe est schématisé sur la Figure 1.1. L'espèce présente dans l'électrolyte s'introduit dans la structure du matériau hôte, qui agit comme une éponge. Il y a alors une compensation de charge par la structure cristalline du matériau hôte. Cette dernière varie peu au cours du processus, résultant dans un processus réversible. Le processus d'intercalation présente trois particularités vis-à-vis de l'électrochimie en solution[8] :

- L'espèce s'introduit dans le matériau hôte le plus souvent sur des plans cristallographiques bien déterminés. Le transfert de charge est ainsi confiné à des surfaces particulières.
- L'espèce occupe des sites précis dans la matrice hôte, dont le nombre est fixé. Le nombre de sites occupés peut être modifié en faisant varier le potentiel du matériau hôte. L'espèce est mobile, se déplaçant d'un site à l'autre. Le terme d'*électrode en solution solide* a notamment été introduit pour identifier ce phénomène[9]. Il y a donc un processus de diffusion solide.

- L'équilibre s'effectue par la redistribution de l'espèce intercalée et de celle des électrons dans la matrice hôte. Pour des courants très faibles, les ions lithium sont à l'équilibre lors de leur transfert d'une électrode à l'autre. Ce sont les électrons qui réalisent le travail. Pour chacun d'entre eux, il est égal à  $eV$  où  $e$  est la charge élémentaire ( $1,60 \times 10^{-19}$  C) et  $V$  le voltage de la batterie.  $eV$  vaut la différence de potentiel chimique des ions lithium dans les matériaux d'anode et de cathode,  $\mu^a - \mu^c$ . Un point intéressant est que la configuration batterie permet de mesurer la charge passant dans les matériaux, et donc les variations de potentiel chimique. Il s'agit d'un outil permettant d'étudier le processus d'intercalation en plus de son intérêt technologique.

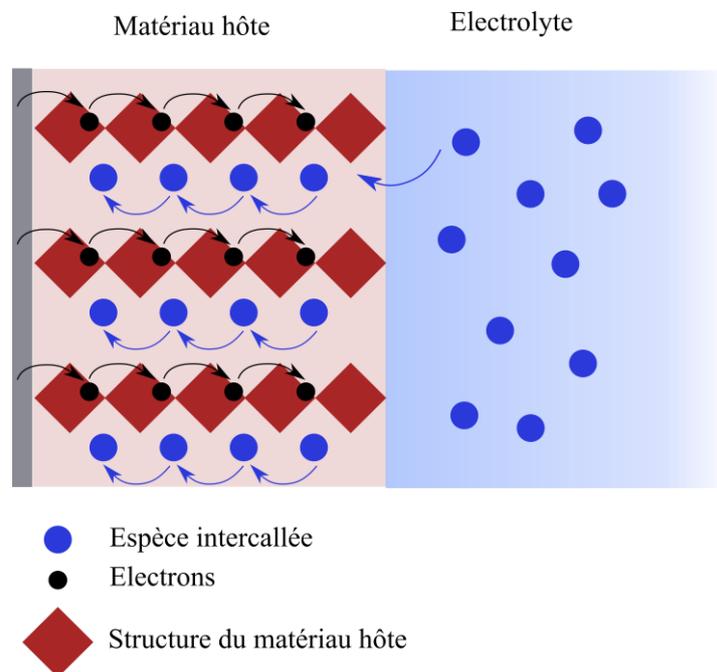


Figure 1.1 : Schéma du processus d'intercalation électrochimique.

Les batteries  $\text{Li}^0/\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  ou  $\text{V}_4\text{O}_{10}$  ont été commercialisées dans les années 70 par Exxon, MoliEnergy et At&T. Des problèmes de sûreté liés à l'utilisation du lithium métallique ont conduit à leur retrait du marché. Au cours des cycles successifs, le lithium métallique est extrait/déposé sur l'électrode négative. Dans un électrolyte liquide, ceci ne se fait pas de façon homogène mais conduit à la formation de dendrites comme illustré sur la Figure 1.2. Sur les Figure 1.2.e, f. et g. on peut clairement voir la structure dendritique du dépôt de lithium métal. Elle conduit à un court-circuit, entraînant un emballement thermique et une explosion. De plus, aucun électrolyte n'est thermodynamiquement stable sur le lithium métallique. Les solvants et sels s'y réduisent, ce qui induit une faible efficacité coulombique et, à terme, à la fin de vie de la batterie, soit par dessèchement de l'électrolyte, soit par passivation de l'électrode.

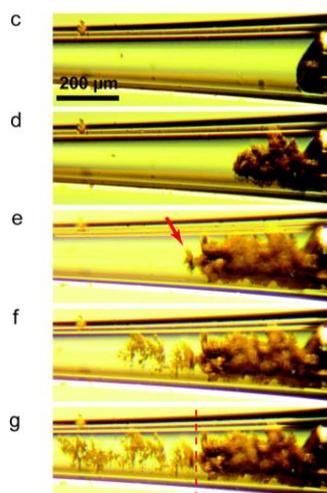


Figure 1.2 : Les clichés de c. à g. sont pris au cours d'un dépôt électrochimique de lithium métallique. La déposition du lithium métallique dans un électrolyte liquide se fait sous la forme de dendrite, comme observée sur les clichés de e. à g. (à gauche de la ligne pointillée sur g). Reproduite de Bai et al.[10].

Le développement des batteries lithium a donc été interrompu à cause de l'interface entre l'électrode négative et l'électrolyte. L'existence et le succès des batteries lithium que l'on connaît aujourd'hui sont principalement dus aux travaux sur cette interface. Les chercheurs, stimulés par l'intérêt du lithium, ont proposé deux solutions principales : l'utilisation d'un électrolyte polymère empêchant la formation de dendrites (citons M. Armand parmi les investigateurs principaux), et la technologie lithium-ion utilisant le graphite comme électrode négative (citons D. W. Murphy et B. Scrosati). La seconde solution nous intéresse ici, car elle a conduit aux matériaux et au système que nous étudierons dans ce manuscrit.

### **I.1. Batteries Li-ion : constituants et enjeux liés à mon travail doctoral.**

Les batteries Li-ion tirent leur nom du fait que le lithium n'y est jamais sous forme métallique. Elles utilisent pour chaque électrode des matériaux d'insertion : des matériaux d'électrode positive qui insèrent les ions lithium à des potentiels supérieurs à 3 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , par la suite tous les potentiels sont exprimés en considérant le couple  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  comme référence) et des matériaux d'insertion le plus proche possible de 0 V pour la négative. Le mécanisme a été décrit comme un mécanisme *rocking-chair* dès la fin des années 70 par D.W. Murphy, à savoir que les cations lithium se *balancent* entre les deux matériaux d'insertion[11].

La recherche d'un matériau d'insertion pour remplacer le lithium métallique a été le plus gros objectif lié au développement des batteries Li-ion. Elle est intimement liée aux travaux réalisés sur l'électrolyte, du fait de la formation d'un film de passivation sur l'électrode lorsque le potentiel approche 0 V. Aucun solvant ou polymère n'y est en effet stable thermodynamiquement. L'idée est de former un film de passivation sur le matériau actif qui soit stable cinétiquement et mécaniquement. Il a les propriétés d'un électrolyte solide, c'est-à-dire qu'il permet le transfert des ions mais ne permet pas aux électrons de le traverser par effet tunnel, du fait de son épaisseur. Peled lui a donné le nom de *solid-electrolyte interphase* (SEI)[12].

L'électrolyte d'une batterie Li-ion est constitué de carbonates d'alkyles comme solvants avec l'hexafluorophosphate de lithium,  $\text{LiPF}_6$ , comme sel de lithium.  $\text{LiPF}_6$  est choisi du fait de la couche de passivation qu'il forme sur l'aluminium, utilisé comme collecteur de courant pour l'électrode positive[13]. Les solvants possèdent une stabilité anodique haute, limitant leur oxydation sur l'électrode positive à des potentiels inférieurs à 4.5 V. Les batteries Li-ion doivent leur succès à la formation d'une SEI stable au cours du cyclage sur le graphite dans ces électrolytes. Ce matériau insère les ions lithium à des potentiels inférieurs à 1 V et constitue toujours le matériau de choix pour l'électrode négative parmi d'autres matériaux commercialisés ou étudiés, citons le silicium (entre 0 et 0.5 V)[14,15],  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (1.5 V) ou les alliages d'étain avec le fer ou le cobalt (0.5 V)[16,17]. Les faibles changements volumiques du graphite lors de l'insertion du lithium et la relative élasticité de la couche permettent une stabilité sur des cycles répétés. La SEI se forme par la compétition entre de nombreuses réactions de réductions des solvants, du sel ou des impuretés. Fong et al. ont notamment montré que ces dégradations de l'électrolyte ont lieu jusqu'au recouvrement total de la surface développée du graphite[18]. La SEI est le sujet de nombreux travaux de recherche de la communauté, dont une description exhaustive est hors du cadre de cette introduction. Des revues présentant les nombreux travaux d'études spectroscopiques, électrochimiques, ou de modélisations sont disponibles dans la littérature[19–22]. Peled a été le premier à proposer le concept de SEI sur les métaux alcalins en 1979[12], tout d'abord sous la forme d'une couche unique, puis de deux couches en 1983[23], une couche poreuse se superposant à une plus dense. Au cours des décennies suivantes, la compréhension de la SEI a bénéficié du développement de multiples techniques spectroscopiques donnant des informations sur la composition chimique des produits de dégradation. Nazri et Muller montrent qu'elle est formée par la décomposition des solvants en  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  par FTIR, XPS et DRX *in situ*[24,25]. Aurbach et al. trouvent eux principalement des semi-carbonates[26]. Kanamura et al montrent la présence de LiF, produits de dégradation de  $\text{LiPF}_6$ , proche de la surface du lithium métallique[27,28]. Cette variété de composés de dégradation a amené Peled à proposer en 1997 un modèle dit en *mosaïque*[29]. La SEI est composée de multiples agrégats de produits de décomposition, avec préférentiellement du LiF proche de la surface de l'électrode et des composés de dégradation des solvants à l'autre extrémité. Il s'agit du modèle admis aujourd'hui. Sa vérification et sa compréhension sont encore l'objet de multiples études, utilisant des techniques *in situ* ou de synchrotron de plus en plus poussées[30–35]. La SEI était par exemple le sujet de 60 présentations orales au 229<sup>ème</sup> meeting de l'*Electrochemical Society* fin Mai 2016. Peu de changements fondamentaux de formulation d'électrolyte sont toutefois proposés dans la littérature, du fait des nombreuses attentes sur les caractéristiques d'un bon électrolyte : stabilité de la SEI, mais aussi faible viscosité, bonne mouillabilité, haute conductivité ionique et point de congélation bas. Aujourd'hui, les électrolytes standards sont des mélanges binaires ou ternaires de carbonates à base de carbonate d'éthyle avec  $\text{LiPF}_6$  comme sel de lithium, citons celui utilisé dans notre étude : un mélange de carbonate d'éthyle (EC), de polycarbonate (PC) et de carbonate de diméthyle (DMC) en proportion volumique 1:1:3 avec  $\text{LiPF}_6$  à 1 M comme sel (conductivité de 6.3 mS/cm à 25 °C).

Un travail tout aussi conséquent est mené par la communauté scientifique et industrielle sur la recherche des matériaux d'insertion pour l'électrode positive. Pratiquement toutes les recherches se sont centrées sur deux familles de matériau : les oxydes lamellaires et les olivines. Nous étudions au cours de ce travail doctoral un oxyde lamellaire. Cette famille est dérivée des premiers succès de  $\text{TiS}_2$  qui présente une structure lamellaire, ce qui a amené Goodenough à étudier l'utilisation d'oxyde de métaux de transition de formule générale  $\text{Li}_x\text{MO}_2$ , où M est un métal de transition, pour une application batterie. Son groupe propose  $\text{LiCoO}_2$  comme matériau de positive en 1980[36]. Complètement lithié, ce matériau adopte une structure cristalline de type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . Les feuillets d'oxygène suivent un empilement de type ABCABC séparés alternativement par des ions cobalt et lithium comme représentés sur la Figure 1.3.a. La différence de taille entre les cations induit une distorsion rhomboédrique du réseau. Il existe de nombreuses façons de représenter cette structure cristalline : maille rhomboédrique, monoclinique ou hexagonale. Cette dernière permet de visualiser la structure comme un empilement de feuillets  $\text{CoO}_2$  composés par des octaèdres  $\text{CoO}_6$  partageant leurs arêtes. Les ions lithium viennent occuper les sites octaédriques vacants entre ceux-ci. Les liaisons Co-O ont un caractère covalent marqué et forment la structure hôte pour les ions lithium, qui forment une liaison plus faible, à caractère ionique, avec l'oxygène. Les ions lithium peuvent ainsi s'insérer/se désinsérer de la structure qui conserve son intégrité jusqu'à une stœchiométrie de  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ . D'un point de vue électrochimique, cette structure induit deux particularités fondamentales :

- Le transfert de charge conduisant au processus d'insertion a lieu sur les plans  $\{010\}$ , perpendiculaires aux feuillets  $\text{CoO}_2$ .
- Les mécanismes de transport ont lieu le long des plans  $\{001\}$  et sont donc bidimensionnels.

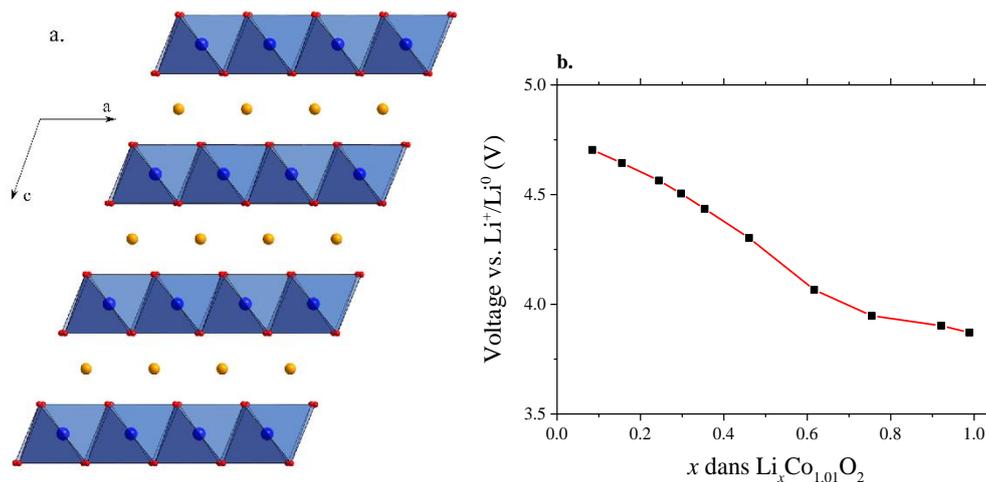


Figure 1.3 : a. Représentation de la structure cristalline de  $\text{LiCoO}_2$  (maille hexagonale). Les atomes d'oxygène adoptent une structure cubique face centrée (rouge) qui laisse vacants des sites octaédriques pour le lithium (orange) et pour le cobalt (bleu). b. Potentiel en circuit ouvert mesuré par Mizushima et al. en configuration à trois électrodes, reproduit de [36].

La Figure 1.3.b reproduit le potentiel en circuit ouvert en charge mesuré par Mizushima et al.[36]. Des stœchiométries en lithium élevées aux faibles, il est composé d'une première

montée en potentiel jusqu'à  $x = 0.6$  puis d'un changement de pente. Jusqu'à  $x = 0.5$ , la charge a lieu sous la forme d'une solution solide qui entraîne une expansion le long de l'axe cristallographique  $c$  (maille hexagonale) de seulement 4 % [37]. Ce processus est réversible. Ce matériau a les avantages d'un voltage élevé ( $\geq 3.8$  V) et d'une capacité décente ( $\sim 140$  mAh/g de réversible). Il est également peu sensible à l'air et, du fait qu'il est obtenu lithié, permet de monter des batteries déchargées. SONY acquiert la licence et commercialise des batteries Li-ion composées de graphite à la négative et de  $\text{LiCoO}_2$  à la positive en 1991. Ce matériau a dominé les matériaux d'électrode positive jusqu'aux années 2007-2010 [38]. Il a ainsi contribué à l'essor de l'électronique portable et des batteries Li-ion.

Un souci fondamental lié à l'utilisation de  $\text{LiCoO}_2$  en batterie – et de tous les oxydes lamellaires en dérivant – provient de leurs faibles conductivités électronique et ionique.  $\text{TiS}_2$  était utilisé en électrode sous forme de pastilles denses couplées à du Teflon pour la cohésion mécanique. Dudney et al. montrent, sur des matériaux en couche mince, que la capacité de  $\text{LiCoO}_2$  déchargée chute sévèrement au-delà de  $2 \mu\text{m}$  d'épaisseur [40]. De ce fait, il est nécessaire d'utiliser  $\text{LiCoO}_2$  dans une électrode poreuse comportant un additif carboné. Cela assure une bonne accessibilité des ions lithium et une bonne conductivité électronique dans l'épaisseur de l'électrode. Le matériau est sous forme de poudre d'agglomérats denses mis en électrode. Elle est aujourd'hui composée du matériau actif, d'un additif carboné et d'un liant polymère qui assure l'intégrité mécanique. Dans notre étude les proportions massiques sont de 92 % de matériau actif, 4 % de carbone (Super P) et 4 % de polymère PVdF. Ces matériaux sont dispersés dans un solvant par un mélangeur pour former une encre qui est appliquée sur un feuillard d'aluminium. Après séchage, on obtient l'électrode qui peut, soit être utilisée tel quel en batterie, soit être calandree pour une meilleure tenue mécanique et un contrôle de la porosité. L'enjeu est d'obtenir une bonne dispersion des matériaux, afin d'assurer l'accessibilité de la matière active. Des exemples schématiques d'une bonne électrode (a.) et d'une mauvaise (b.) sont illustrés par la Figure 1.4. En a., on peut voir que les particules de matériau actif (*active material*) ne sont pas agrégées, de telle sorte que chacune est entourée d'additif conducteur (*carbon black*) et proche d'un pore pour l'accès de l'électrolyte. En b. en revanche, les

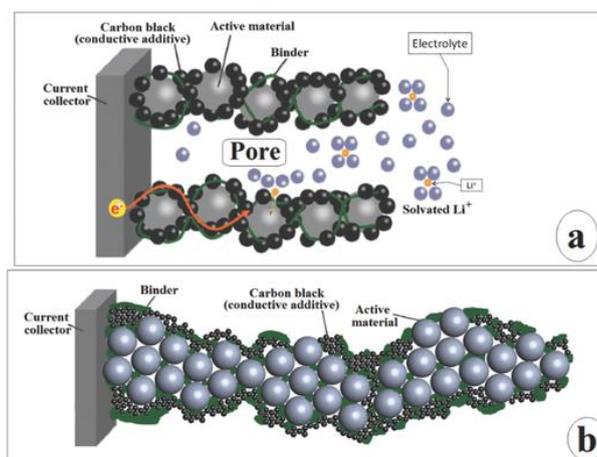


Figure 1.4 : Schémas d'une a. « bonne » et b. « mauvaise » structuration d'électrode, reproduit de [39]. Légende : collecteur de courant (current collector), additif carboné (billes noires, carbon black), matériau actif (billes grises, active matériel), liant polymère (vert, binder).

particules de matériau actif forment des agrégats compacts, non accessible par le réseau percolant et par l'électrolyte. La structuration de l'électrode est le sujet de travaux intensifs[39]. Elle nécessite d'être optimisée car elle impacte la cyclabilité et les densités d'énergie volumiques et massiques[41,42]. Les densités d'énergie atteintes à l'échelle de l'électrode atteignent ainsi moins de 30 % des valeurs théoriques des matériaux actifs[38]. Un autre point et que, comparée à des matériaux utilisés sous la forme de pastilles denses, la structuration d'électrode conduit à des géométries de transports ionique et électronique complexes dans l'épaisseur de l'électrode. Nous verrons que cela pose des soucis de compréhension du processus électrochimique et est l'objet d'un travail étendu ces dernières années.

La toxicité et surtout le prix du cobalt ont poussé les chercheurs à étudier des oxydes lamellaires comprenant d'autres métaux de transition. Pour une application de transport type véhicule hybride, le coût du matériau d'électrode positive est en effet estimé à 20 % du coût du pack batterie final[43]. Les coûts des matériaux sont volatils, mais celui du cobalt est à 27 \$/kg sur ces derniers 12 mois, là où ceux du nickel et du manganèse sont à 10 \$/kg et 3.6 \$/kg, respectivement[44]. Le nickel et le manganèse ont donc été substitués au cobalt dans la structure  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, donnant des composés de formule générale LiNi<sub>1-y-z</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub> qui promettent des performances similaires ou meilleures pour un coût plus faible. MacNeil et al. ont également montré qu'ils présentent une meilleure stabilité thermique comparés à LiCoO<sub>2</sub>[45]. Il est également possible d'ajouter d'autres éléments, comme de l'aluminium[46], du chrome, du fer[47] ou encore du magnésium[48]. De très nombreuses compositions ont été rapportées dans la littérature et une revue exhaustive a été donnée par Whittingham[49]. L'exploration de ces composés a commencé dans les années 90, et a explosé dans les années 2000. Ils ont ainsi bénéficié de la standardisation et du développement de nombreuses techniques de spectroscopie et de microscopie. Des études très détaillées des différences structurales sont disponibles dans la littérature[45,50–52]. Les questions centrales sont celles de la qualité de la structure lamellaire obtenue et de sa stabilité au cours de la déintercalation du lithium. Les métaux de transition peuvent en effet migrer dans les feuillets de lithium, ce qui conduit à une perte de la structure et une baisse des performances électrochimiques. C'est notamment largement le cas dans le composé LiNiO<sub>2</sub>. La tendance générale observée dans la littérature montre que la substitution du cobalt conduit à une baisse de la qualité structurale[49]. Le groupe de Delmas a notamment montré que la structure cristalline est d'autant plus ordonnée que la stœchiométrie en cobalt est élevée dans les composés LiNi<sub>1-z</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub>[53–55]. De la même façon, Ngala et al.[50] ont montré que moins il y a de cobalt dans la composition LiNi<sub>1-2y</sub>Mn<sub>1-2y</sub>Co<sub>2y</sub>, plus il y a un échange cationique Ni<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup>: de 10% pour la composition LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> à moins de 2 % pour  $2y \geq 0.5$ . Au final, les travaux intensifs sur les matériaux lamellaires ont conduit à identifier plusieurs compositions qui remplacent petit à petit LiCoO<sub>2</sub> comme matériau d'électrode positive. Citons LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (NMC, 160 mAh/g autour de 4 V) et LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> (NCA, 180 mAh/g autour de 4 V). Ces deux matériaux sont aujourd'hui utilisés dans les applications de transport. Ils présentent un effet de bonnes caractéristiques de densité d'énergie et de puissance, sûreté, performances en température, cyclabilité et coût. Le *Boston Consulting*

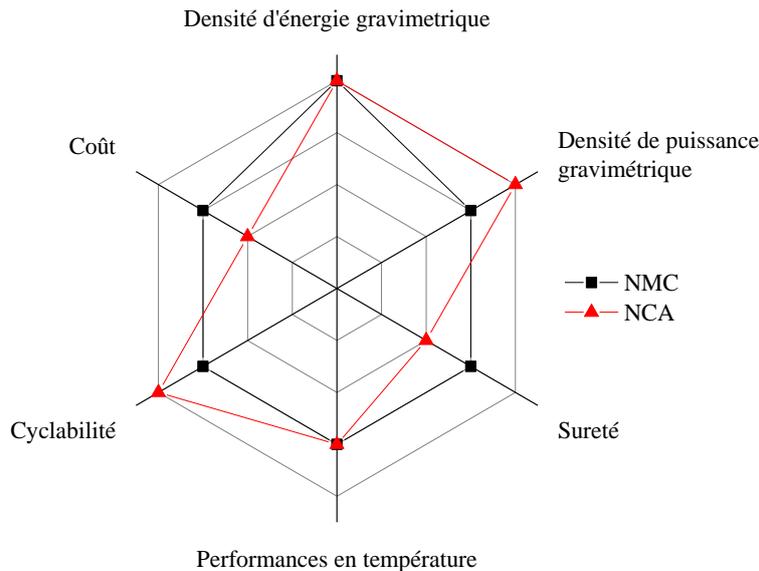


Figure 1.5 : Notes données à NMC (carré, noir) et NCA (triangle, rouge) par le Boston Consulting Group pour une application de voiture électrique[56].

group a ainsi noté ses matériaux pour une application de véhicules électriques[56]. Les résultats sont illustrés par la Figure 1.5. NMC est un bon compromis pour tous les marqueurs, alors que NCA présente des caractéristiques de densité de puissance et de cyclabilité élevées, au détriment du coût et de la sûreté. Notons que les matériaux pressentis pour la prochaine génération de positives sont des oxydes lamellaires avec des stœchiométries de nickel ou de manganèse encore plus élevées (appelés *nickel-rich* et *lithium/manganese-rich*, respectivement)[57].

Il a également été observé que la substitution du cobalt par le nickel ou le manganèse ralentit les phénomènes de transport ioniques et électroniques dans le matériau actif, ce qui pose un souci évident pour garantir les performances en puissance. Ménétrier et al.[58] ont montré que la conductivité électronique de  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  varie avec la stœchiométrie en lithium par mesure quatre pointes sur des pastilles denses de matériau. Elle est supérieure à  $10^{-1}$  S/cm pour  $x \leq 0.96$  et atteint 10 S/cm à  $x = 0.6$ . En comparaison, la conductivité de  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  a été mesurée à  $6.2 \times 10^{-5}$  S/cm. Elle augmente d'un ordre de grandeur avec l'augmentation de la stœchiométrie en cobalt, dans  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ [50]. La conductivité de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  a été mesurée par impédance entre  $10^{-6}$  et  $10^{-4}$  S/cm[59]. De la même façon, Li et al. montrent que le coefficient de diffusion du lithium en phase solide augmente avec la quantité de cobalt[60]. Ils attribuent le phénomène au plus faible échange  $\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^+$ . Nous discuterons de la quantification des phénomènes de transport dans la suite de ce manuscrit, mais il est communément observé que les performances en puissance décroissent avec la substitution du cobalt[52,60,61]. La Figure 1.6 montre en exemple les courbes de décharge obtenues par Li et al.[61] à plusieurs régimes sur  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  et  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , c'est-à-dire avec une stœchiométrie en cobalt de plus en plus élevée de a. à d. Les matériaux étudiés présentent la même morphologie, de nanoparticules agrégées. Lorsque le régime est augmenté, on observe pour tous les matériaux une déformation de la signature, lorsque l'on compare à celle obtenue à bas régime (noire), à cause des phénomènes de transport et de

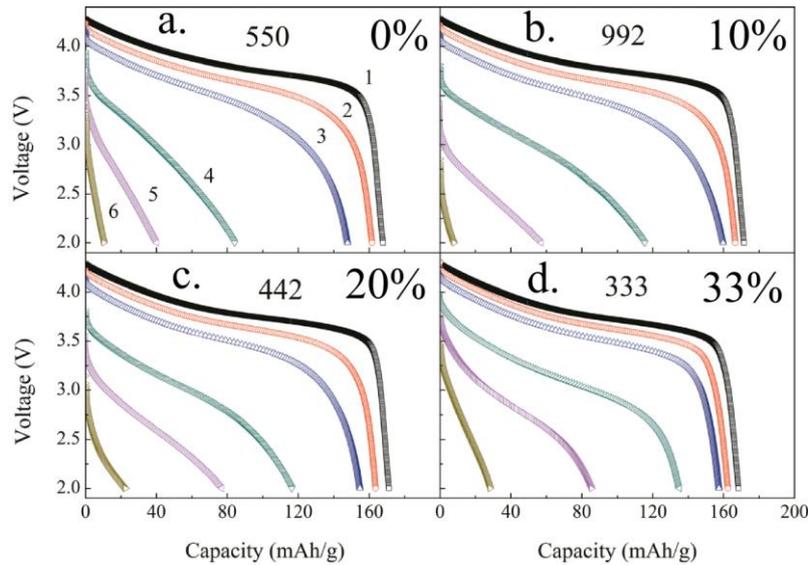


Figure 1.6 : Courbes de décharges obtenues sur des nanoparticules de **a.**  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ , **b.**  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ , **c.**  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  et **d.**  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  à 0.1 (1), 0.5 (2), 1 (3), 3 (4), 5 (5) et 8 (6)  $\text{mA}/\text{cm}^2$  pour un chargement de  $17 \text{ mg}/\text{cm}^2$ . Les pourcentages molaires de cobalt vis-à-vis des métaux de transition sont indiqués. Reproduit de [61]

transfert. Elle est nettement plus marquée pour les faibles stœchiométries en cobalt (a. et b.), ce qui entraîne des performances en puissance plus faibles dans ces matériaux.

Cette baisse des performances en puissance a amené les chercheurs à travailler sur la morphologie des oxydes lamellaires. A défaut de pouvoir augmenter le coefficient de diffusion, le courant d'échange ou la conduction électronique, la solution a été trouvée en travaillant sur la géométrie : réduire les distances de diffusion/conduction et augmenter les surfaces actives. En travaillant sur les méthodes de synthèse, une multitude de morphologies sont proposées: des nanofils[62,63], des nanoparticules de quelques dizaines de nanomètres[61,64,65] ou encore des structures poreuses (voir la Figure 1.7.b pour quelques exemples[66]). Parmi les morphologies, on peut discerner deux familles : les matériaux microstructurés et les matériaux nanostructurés. Le terme *microstructure* est employé dans la littérature à propos des matériaux dont la structure est hiérarchisée, avec des motifs reliés par des joints de grain qui agissent collectivement ou de façon indépendante[67]. Ceci peut entraîner une confusion avec la classification des pores de l'International Union of Pure and Applied Chemistry : microporosité (< 2nm), mésoporosité (2 à 50 nm) et macroporosité (> 50 nm). Ils sont le plus souvent sous la forme d'agglomérats, plus ou moins poreux, de particules primaires (voir Figure 1.7 pour des illustrations). La taille caractéristique est le micromètre. La seconde famille comprend les matériaux faits d'un seul motif qui a au moins une dimension nanométrique. Ces motifs – nanofils, nanosheet, ou nanoparticules – agissent indépendamment les uns des autres.

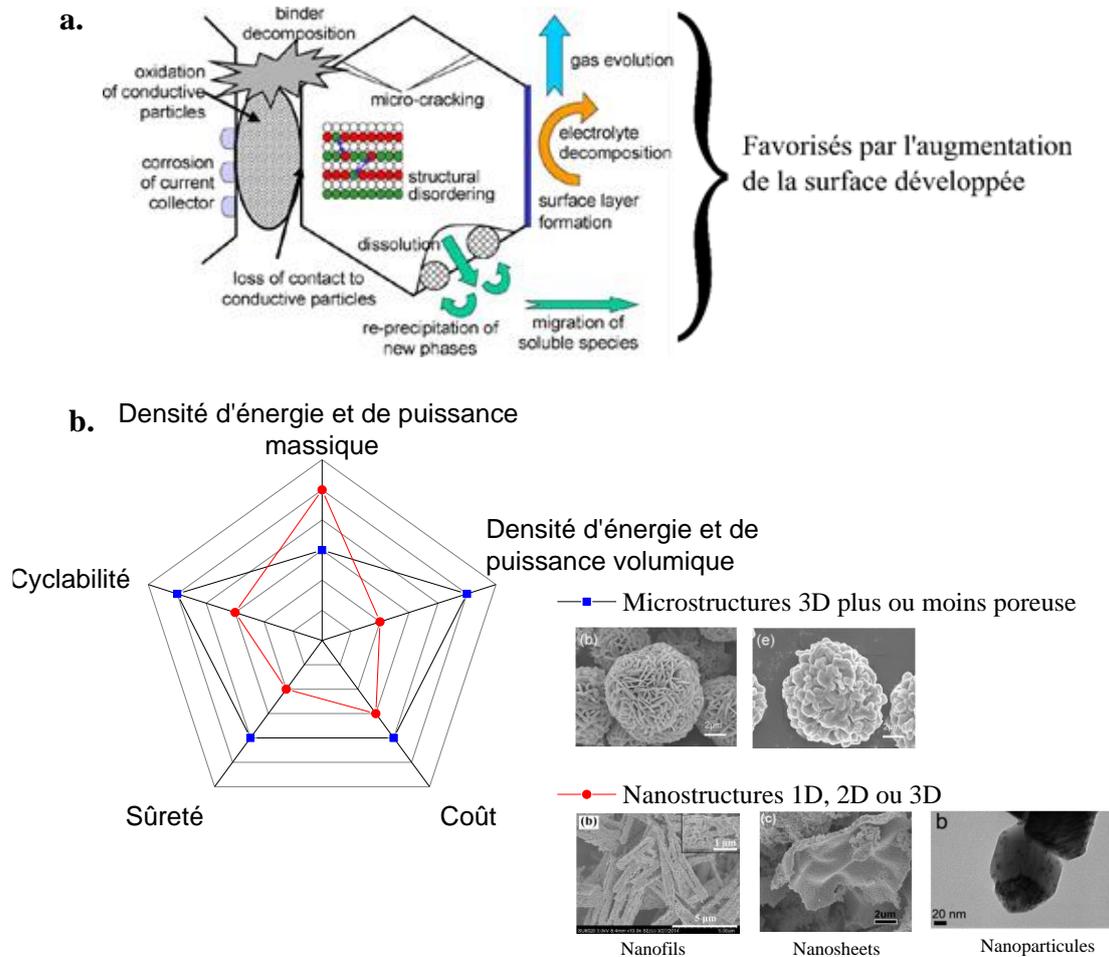


Figure 1.7 : **a** Schéma récapitulatif des phénomènes de dégradation ayant lieu à l'électrode positive d'après Vetter et al.[68]. **b.** Comparaison des structures nanostructurées (cercle, rouge) et microstructurées (carré, bleu) pour différents paramètres inspirés de [67]. Exemples d'images MEB issus de la littérature[63,69–71].

L'ouverture de la porosité permet d'augmenter la surface développée, et donc le contact électrolyte-matériau actif, et de diminuer la longueur de diffusion. Ceci résulte dans l'augmentation des performances en puissance gravimétriques des matériaux actifs, mais résulte en une baisse de densité d'énergie volumique. Cette dernière est déjà de l'ordre de 30 % de la valeur *théorique* du fait de la structuration de l'électrode pour  $\text{LiCoO}_2$ , alors que le matériau est utilisé sous la forme de particules denses de 10-15  $\mu\text{m}$  de diamètre[38]. Il y a ainsi toujours un choix à faire entre électrode orientée *puissance* – c'est-à-dire avec des configurations d'électrode et de matériaux actifs poreux, choisis pour fonctionner à haute puissance – ou *énergie*. De plus, Jiang et Dahn[72,73] ont montré que des particules plus petites ont une moins bonne stabilité thermique du fait de l'augmentation de surface développée. Les phénomènes de dégradation sont aussi exacerbés par l'augmentation des surfaces développées[74]. Vetter et al.[68] ont proposé une revue détaillée des phénomènes de dégradation pour les matériaux de négative et de positive. Ils sont nombreux, un schéma récapitulatif des phénomènes ayant lieu à l'électrode positive est reproduit sur la Figure 1.17.a. Les phénomènes d'évolution de gaz issu du matériau (notamment le dioxygène relâché lors d'une surcharge), de décomposition d'électrolyte, de formation de couche de produits de dégradation à la surface du matériau actif ou de dissolution des métaux de transition sont tous

favorisés par une surface développée plus importante. Il a été rapporté dans la littérature que les dégradations dans les batteries orientées *puissance* proviennent majoritairement de l'électrode positive[75–80], alors qu'elles proviennent de l'électrode négative dans les batteries orientées *énergie*[81]. La Figure 1.7.b montre les caractéristiques de densités d'énergie et de puissance massiques et volumiques, de coût, de sûreté et de cyclabilité de ces deux familles. Les caractéristiques peuvent changer, notamment pour les microstructures 3D dont il est possible d'ouvrir plus ou moins les porosités.

Au final, nous venons de voir que le développement des batteries Li-ion s'est caractérisé par une complexification marquée du dispositif électrochimique. En ce qui concerne les matériaux d'électrode positive, les premiers lamellaires ont été remplacés par  $\text{LiCoO}_2$ , suivis d'autres compositions d'oxydes lamellaires dont  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , la composition utilisée pour ce travail. Les faibles conductivités électroniques et ioniques de ces matériaux ont conduit à structurer les électrodes – en ajoutant des additifs conducteurs et polymères – et à travailler sur les morphologies des matériaux actifs. Ils se présentent sous la forme de poudres, nanostructurées ou non et plus ou moins denses. L'ouverture de la porosité conduit nécessairement à un compromis à faire entre les performances en puissance et les pertes en densités volumiques, stabilité thermique et cyclabilité. Trouver ce compromis sous-entend la compréhension du lien entre la géométrie de l'électrode ou du matériau actif et le processus électrochimique. Ses trois composantes, transport ionique et électronique et transfert de charge, sont toutes impactées par un changement de géométrie ou de structuration (contacts, joints de grain...). Il en résulte que les électrodes utilisées sont des systèmes complexes, dont l'étude n'est pas évidente. Nous allons dans la prochaine partie présenter les méthodologies employées dans la littérature pour lier la microstructure avec le processus électrochimique.

## **II Méthodologies d'étude des matériaux actifs de batterie Li-ion et exploration des liens entre microstructure et performances électrochimiques.**

Nous venons de montrer qu'au fur et à mesure de leur développement les batteries Li-ion se sont complexifiées, aussi bien au niveau de la structure des matériaux utilisés (composition, stabilité cristalline) que du contrôle de leur morphologie et de leur mise en électrode. A cette complexification s'est associée la nécessité de mettre en place des méthodologies d'étude pour identifier les paramètres limitant les performances des batteries. La méthodologie la plus établie paraît celle de l'identification d'une composition comme un bon candidat pour une application batterie. Nous la détaillerons dans la première partie à partir de l'exemple de NMC. Cela nous permet par la même occasion de montrer les caractéristiques principales de ce matériau, étudié par la suite. Ensuite nous nous intéressons plus particulièrement aux techniques et outils mis-en-œuvre pour comprendre la relation entre morphologie et performances.

## II.1. Méthodologie d'évaluation d'une nouvelle composition chimique comme matériau actif d'électrode : exemple de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC).

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, de nombreuses compositions d'oxydes lamellaires ont été évaluées pour une utilisation *batterie*. Il en va de même pour les autres familles de matériaux actifs où des substitutions atomiques sont également régulièrement testées. La composition  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  a été proposée en 2002 par Shaju et al.[82] puis en 2003 par Yabuuchi et Ohzuku[83]. Le second groupe a notamment présenté dans une série de trois publications la méthodologie qui conduit à proposer une composition pour une application batterie. Puisque ce travail de doctorat utilise NMC comme matériau modèle, il est doublement intéressant d'utiliser cet exemple pour illustrer la méthodologie.

La première publication de Yabuuchi et Ohzuku[84] se fonde sur des simulations numériques pour étudier les structures cristallographique et électronique de la composition. Les calculs suggèrent que la stœchiométrie (1/3:1/3:1/3) sont stables dans une configuration de type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  et forment une solution solide de  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$  et  $\text{LiCoO}_2$ . De par l'expérience de  $\text{LiCoO}_2$  qui adopte la même structure, ce résultat encourage l'exploration de cette composition pour une application batterie. L'étude de la densité d'états électroniques montre que les ions nickel, manganèse et cobalt sont divalents, tétravalents et trivalents, respectivement. Ils n'ont donc pas le même degré d'oxydation que dans leurs composés  $\text{LiMO}_2$  respectifs : le nickel a un degré d'oxydation +2, le manganèse +4 et le cobalt +3. Il y a une séparation de charges entre le nickel et le manganèse. Les auteurs étudient ensuite les possibles changements de la structure électronique dus à l'extraction du lithium. Ils montrent que pour une stœchiométrie de lithium,  $x$ , entre 1 et 2/3, la compensation de charge se fait par le couple  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ . Entre 2/3 et 1/3, elle se fait par  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$  puis c'est le couple  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  qui est actif. Le manganèse est donc inactif dans la structure. Notons que dans leurs calculs, la configuration électronique de l'oxygène est fixée. Cette étude leur permet d'évaluer les potentiels redox des différentes étapes de l'extraction du lithium dans la structure : 2.99 V pour  $1 \leq x \leq 2/3$ , 3.30 V pour  $2/3 \leq x \leq 1/3$  et 4.50 V pour  $2/3 \leq x \leq 0$ . Ils notent que leurs calculs sous-estiment les potentiels redox expérimentaux, mais montrent l'intérêt en termes de potentiel et de capacité du matériau NMC en comparant avec des calculs sur  $\text{LiNiO}_2$  et  $\text{LiCoO}_2$  dont les potentiels expérimentaux sont connus. Les calculs *ab initio* sont ainsi un outil puissant pour étudier, *a priori*, l'intérêt d'une structure pour une application batterie. Le groupe de Ceder a notamment montré qu'elles permettent de calculer les potentiels redox, aujourd'hui avec précision, qui donnent ensuite une idée de l'énergie possiblement stockée[85]. Ils permettent également d'évaluer l'intérêt de l'utilisation de dopants pour stabiliser la structure. Reed J. S. a par exemple montré dans ses travaux doctoraux l'intérêt du dopage en aluminium dans les structures de type  $\text{LiMO}_2$  afin de réduire la migration des métaux de transition dans les feuillets de lithium[86]. Approche qui est validée expérimentalement par l'étude des composés  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$  la même année par le groupe de Delmas[87], et par le matériau NCA par la suite. Les calculs *ab initio* sont aujourd'hui une base de l'exploration de nouveaux matériaux d'électrode. En ce sens, le *Lawrence Berkeley National Laboratory*, sous l'impulsion de Ceder et Persson, a rendu public un site internet permettant d'explorer une large banque de données de résultats

de calculs sur les structures électroniques et cristallographiques de nombreux matériaux et aussi d'effectuer ses propres calculs en ligne (67 189 matériaux inorganiques y sont répertoriés à cette date, dont 3 628 matériaux d'intercalation)[88].

La seconde publication du groupe d'Ohzuku est consacrée à la préparation et la caractérisation du matériau NMC[89]. Il est préparé par co-précipitation de l'hydroxyde triple  $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$  calciné à 1 000 °C en présence de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Le matériau obtenu est ensuite caractérisé par diffraction X (DRX) et microscopie électronique à balayage et en transmission (MEB et TEM, respectivement). La DRX permet de contrôler la phase cristalline obtenue par la synthèse et d'en mesurer les paramètres de maille. Elle est ici couplée avec une étude par diffraction électronique et absorption X. La Figure 1.8 illustre l'image obtenue par microscopie électronique en transmission (TEM) de leur matériau. On peut y discerner les plans de métaux de transitions perpendiculaires à l'axe  $c$  (maille hexagonale). Ils montrent que leur matériau présente une structure de type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , mais l'arrangement cationique n'est obtenu que sur une courte distance (les atomes de cobalt, nickel et manganèse ne sont pas parfaitement alignés dans la structure). L'étude par absorption X permet de confirmer les degrés d'oxydation des métaux prédits pas les calculs *ab initio*. Cette publication est représentative de nombreuses autres dans la littérature. Un matériau d'électrode est obtenu par une voie de synthèse, l'optimisation de celle-ci étant plus ou moins détaillée. Dans le cas de NMC, citons les voies sol-gel[90], par émulsion[91], les synthèses assistées par plasma[92], nanoetching template[93], le frittage isotherme[94], spray drying et la co-précipitation[95]. Il est ensuite caractérisé par DRX et TEM. Les techniques de caractérisation se sont multipliées par la suite. Elles permettent de contrôler ou de caractériser la structure obtenue, qui sera l'hôte des ions lithium.

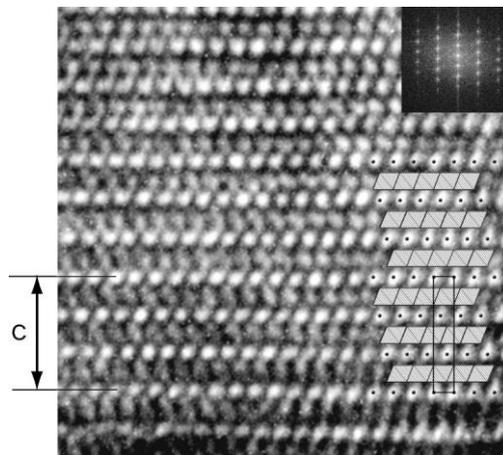


Figure 1.8 : Image de microscopie en transmission de NMC reproduite de [89].

Le matériau est ensuite testé en configuration batterie[96]. Il est préparé en électrode qui est utilisée en tant que positive, le plus souvent dans une pile bouton, face au lithium métal. Ce dernier est choisi car, sur peu de cycles, il a un potentiel stable à 0 V. La mesure du voltage de la batterie est donc la mesure du potentiel du matériau synthétisé. Sur peu de cycles, il est également stable en capacité car utilisé en excès. La première étude consiste à examiner les courbes de charge/décharge de la batterie. Pour une nouvelle composition, il est difficile de prédire qu'elle sera la capacité utilisable selon la plage de potentiel. Les calculs *ab initio* permettent d'en avoir une idée, mais il est nécessaire d'effectuer le test en batterie. Yabuuchi et Ohzuku ont étudié la capacité réversible en fonction de la borne haute de charge, autrement dit en fonction du nombre de lithium extraits de la structure. La stabilité structurelle du matériau est étudiée par DRX *ex-situ* en mesurant la variation des paramètres de maille. Ils montrent qu'il n'y a pas d'expansion volumique jusqu'à une stœchiométrie de  $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . La Figure 1.9.a illustre les mesures du volume de la maille cristalline en fonction de la stœchiométrie. Pour  $x \geq 1/3$ , aucun changement n'est observé. Ceci résulte en fait de la baisse de  $a$  couplée à l'augmentation de  $c$ , qui maintiennent le volume de la maille hexagonale ( $0.886a^2c$ ) constant. A des stœchiométries plus faibles,  $a$  est constant alors que  $c$  décroît fortement, ce qui conduit à une baisse du volume, jusqu'à 5 % en fin de charge. L'étude de stabilité structurelle est accompagnée d'une étude de stabilité de la capacité déchargée sur plusieurs cycles. La Figure 1.9.b illustre la capacité déchargée en fonction du nombre de cycles, pour différents potentiels de fin de charge. Le matériau démontre une stabilité (200 mAh/g) sur 15 cycles pour des potentiels de fin de charge inférieurs ou égaux à 4.6 V. Au-delà, une perte de stabilité significative est observée. Cette borne de charge correspond à  $\text{Li}_{0.24}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . La structure connaît une diminution volumique significative à des stœchiométries plus faibles ce qui entraîne une instabilité du matériau. Aujourd'hui, les matériaux sont utilisés jusqu'à 4.3 V pour assurer la stabilité sur des centaines de cycles.

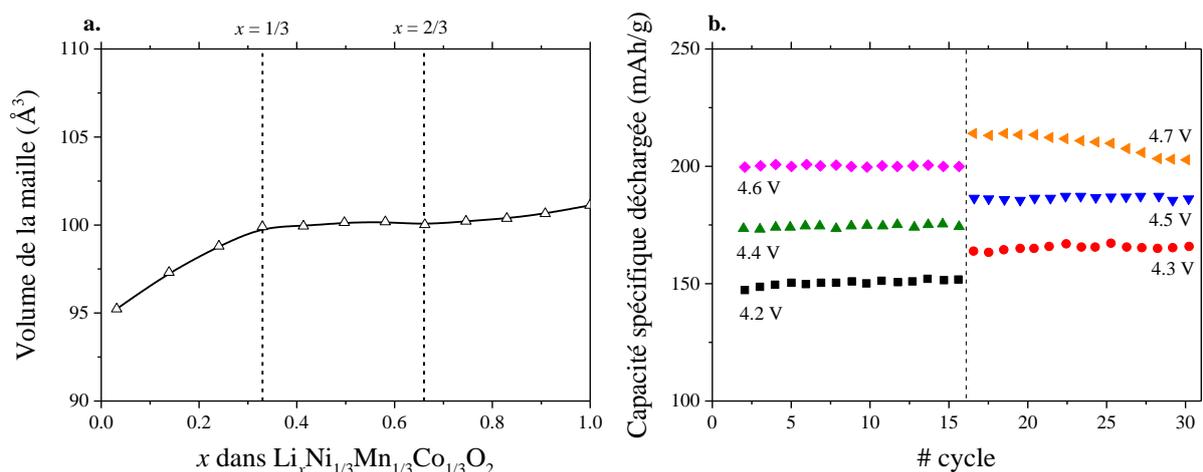


Figure 1.9 : **a.** Variations du volume de la maille cristalline hexagonale en fonction de la stœchiométrie en lithium et **b.** stabilité des capacités déchargées après une charge à différents potentiels (indiquées sur la figure) mesurées par Yabuuchi et al.[96]. 15 cycles sont montrés sur chaque batterie, les points des batteries chargées à 4.3, 4.5 et 4.7 V sont décalés pour une meilleure lisibilité.

De nombreuses publications utilisent ce schéma de travail, ou au moins les deux dernières parties : synthèse d'un matériau actif, caractérisation structurale puis performances en batterie. Soit une nouvelle composition[45,97–100] soit une nouvelle voie de synthèse sont proposées[90,92,94,101,102]. La caractérisation structurale a bénéficié du développement important des techniques d'analyse de ces dernières décennies, qui peuvent être aujourd'hui utilisées *in situ*, *ex situ* ou encore *operando*. Il n'y a pas de consensus sur la structure de la phase lithiée  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , qui semble dépendre de la voie de synthèse utilisée. Une *superstructure*, avec un ordre étendu des cations qui est représenté sur la Figure 1.10, a initialement été proposée par le groupe de Ohzuku[83,89,103]. Elle consiste en des feuillets *parfaits* de  $[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]$ . Certains ont toutefois montré par diffractométrie de neutrons que la structure adopte un désordre parfait des ions nickel, manganèse, cobalt dans les feuillets de métaux de transition[104,105]. Au final, la structure adopte certainement un ordre local des métaux de transition. Cela a été montré par RMN du lithium[106], absorption X *in situ*[107], fonction de distribution de paires[108] ou encore résonance paramagnétique électronique[109].

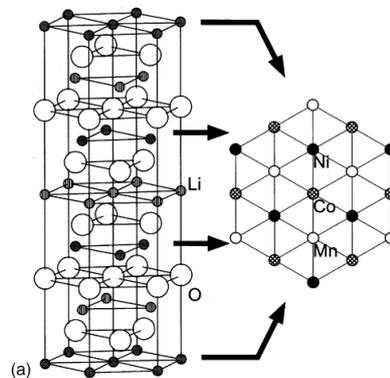


Figure 1.10 : Modèle d'ordre cationique proposé par Koyama et al.. La structure consiste de feuillets  $[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]$ . Reproduit de [103].

De la même façon, la compensation de charges nécessaire à l'extraction/l'insertion des cations lithium a été largement étudiée par spectroscopie. Il est le plus couramment admis qu'elle se fait par le couple redox  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$  sur la plage de composition  $1 \leq x \leq 2/3$ , alors que  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  conservent leur degré d'oxydation originel. Tsai et al. ont notamment montré par mesures d'absorption X *in situ* qu'il s'agit d'une réaction d'oxydation/réduction en deux étapes successives impliquant les couples  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ [107]. Le couple redox associé au processus à plus faible stœchiométrie fait l'objet de débats. Le cobalt,  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ , a été décrit comme actif sur toute la plage de stœchiométrie par le groupe d'Ohzuku[103] alors que d'autres ont montré par spectroscopie d'absorption des rayons X[110,111] que l'oxygène est associé à la compensation de charges à hauts potentiels. Les étapes du processus ne sont pas clairement discernables par électrochimie. La Figure 1.11 illustre le courant mesuré lors d'un balayage en potentiel entre 2.7 et 5.0 V sur un de nos matériaux NMC. La vitesse de balayage est de 2 mV/s, ce qui est rapide. Cela entraîne une polarisation importante mais permet de ne pas dégrader l'électrolyte au cours du balayage. Un pic d'intercalation est clairement visible ; il est associé au couple  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ . Du fait de son étalement, il est certainement la somme de plusieurs réactions redox, notamment celle associée à  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ . Aux stœchiométries plus faibles, aucun pic n'est discernable mais le courant n'est jamais nul. Il se peut que l'ensemble des couples

observés dans la littérature soient actifs, et qu'une redistribution des charges ait lieu entre eux selon leur constante cinétique et la stabilité thermodynamique des espèces oxydées.

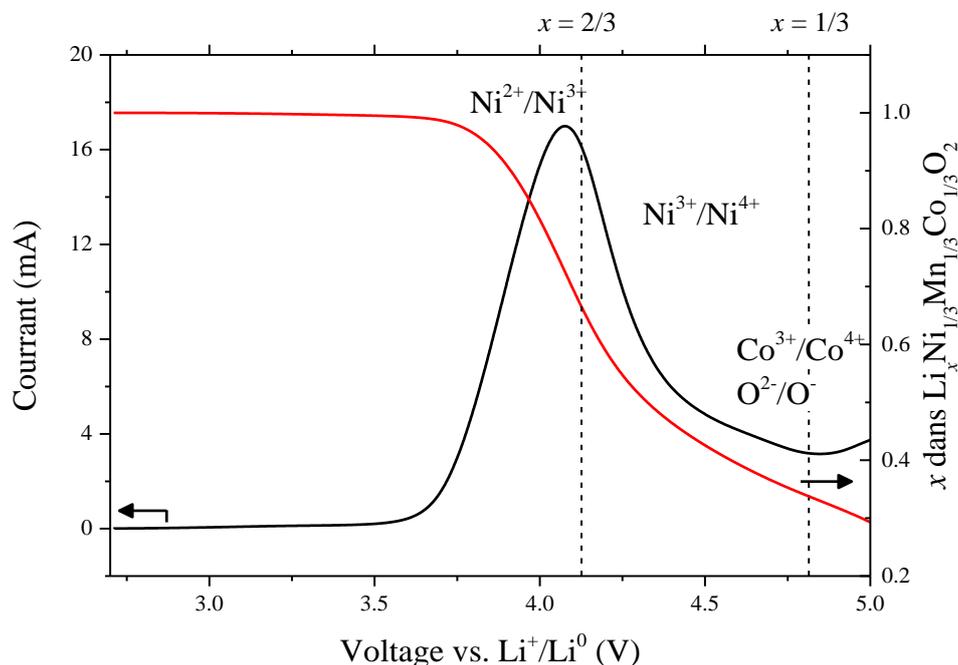


Figure 1.11 : Courant (noir, axe des ordonnées de gauche) et stœchiométrie en lithium (rouge, axe des ordonnées de droite) obtenus lors d'un balayage en potentiel entre 2.7 et 5.0 V à 2 mV/s sur NMC. Les possibles couples électrochimiques sont indiqués.

Cette sous-partie a pour but de montrer la méthodologie de travail associée à l'exploration d'une nouvelle composition chimique pour une application batterie. Les calculs *ab initio* permettent d'identifier des compositions qui adopteront la phase cristalline souhaitée. Il y a ensuite tout un travail de synthèse couplé à la caractérisation fine de la structure obtenue. Elle a bénéficié de la multiplication et de la standardisation des techniques d'analyse, de spectroscopie et de microscopie. Aujourd'hui, l'innovation se place principalement sur les voies de synthèses employées, le dopage des phases existantes ou l'enrobage des matériaux par des couches nanométriques pour leur stabilisation. Un autre axe majeur du développement des matériaux est le travail sur leur morphologie. Tout l'enjeu vise alors à lier la géométrie obtenue avec le processus électrochimique ou les phénomènes de dégradation.

## II.2. Méthodologie et enjeux de l'étude du lien entre la morphologie du matériau actif d'électrode et ses performances électrochimiques.

Travailler sur la morphologie est une des approches principales utilisées dans la littérature pour jouer sur les performances des matériaux actifs. Il est évident que la géométrie impacte directement les trois composantes de l'insertion/l'extraction du lithium : le transfert de charge a lieu à l'interface entre l'électrolyte et les plans d'insertion du lithium et les phénomènes de transport se déroulent dans le volume du matériau actif, le long des chemins de diffusion. Pour une composition donnée, changer la morphologie change ainsi les performances en puissance. Faciliter le processus électrochimique se fait en augmentant la surface de contact électrolyte/matériau actif ou en réduisant la longueur de diffusion des ions lithium. Ces deux

aspects sont souvent liés – ouvrir les porosités entraîne les deux par exemple – et il est difficile d’identifier sans ambiguïté le paramètre clé qui pourrait, s’il existe, prédire les performances. Ceci est fait en étudiant le matériau en électrode poreuse, dont la structure peut être plus déterminante que le matériau actif. Ceci est d’autant plus problématique que changer la microstructure ne peut se faire sans impacter les densités d’énergie volumique, la stabilité thermique et la cyclabilité. Une compréhension fine du lien entre morphologie et processus électrochimique est donc nécessaire pour obtenir le meilleur compromis, en fonction de l’application. Des articles de revues présentent les nombreuses morphologies proposées dans la littérature[67,69]. Nous avons choisi d’axer cette partie sur les techniques et méthodologies employées dans la littérature pour lier morphologie et performances électrochimiques.

La méthodologie classique d’étude des liens entre performances électrochimiques et morphologies prologue celle pour l’exploration de nouvelles compositions ou synthèses présentée dans la partie précédente. Un matériau est synthétisé et sa structure contrôlée par DRX (couplée possiblement à d’autres techniques d’analyse de structures et de composition). La morphologie est visualisée par microscopie électronique à balayage ou à transmission selon la taille des motifs à visualiser. On ajoute aux études de stabilité en cyclage une étude des performances en puissance, le plus souvent en décharge. La capacité déchargée est mesurée en fonction du courant appliqué. De nombreuses publications adoptent cette démarche[63,66,71,73,93,112–118]. Elle présente l’intérêt de tester le matériau en condition batterie, c’est-à-dire dans un milieu proche d’une application possible. Le paramètre géométrique qui pourrait expliquer les performances – porosité, surface développée, forme des cristallites... – est ensuite discuté vis-à-vis des processus de transport et de transfert.

La discussion s’appuie sur deux techniques principales : la microscopie électronique et la mesure de surface développée par utilisation de la théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET) sur les isothermes d’adsorption d’azote. Elles ne donnent pas d’information sur le processus électrochimique directement, mais demande une interprétation de l’impact de ce qui est observé sur l’utilisation en batterie. Certaines sont illustrées sur la Figure 1.12. Il y a peu de consensus dans la littérature sur le paramètre géométrique déterminant pour les oxydes lamellaires. Zhang et al. ont identifié la surface BET comme bon indicateur des performances sur des nanoparticules de matériaux Li-rich[71]. C’est également le cas pour Noh et Cho[119] sur des agglomérats micrométriques de  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ . Le diamètre des agglomérats a été identifié comme paramètre clé par Wu et al.[73] et Lee et al.[113] sur des compositions (1/3:1/3:1/3). L’augmentation de porosité a aussi été évoquée pour expliquer une augmentation des performances par de nombreux groupes[66,93,116]. Elle conduit à une meilleure imprégnation de l’électrolyte, comme reproduit de [93] sur la Figure 1.12.a, ce qui réduit la longueur de diffusion en phase solide pour les ions lithium. La surface BET est assimilée à la surface électroactive, son augmentation conduirait à la facilitation des phénomènes de transfert. Oh et al.[42] ont également proposé que la morphologie pouvait impacter la conductivité électronique, permettant ainsi des performances en puissance plus élevées. Leur matériau est sous la forme d’agglomérats de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre formés par des particules primaires qui plongent vers le cœur des agglomérats, facilitant ainsi le transport électronique (voir Figure 1.12.b). Leur approche est validée par le fait qu’ils proposent une architecture d’électrode

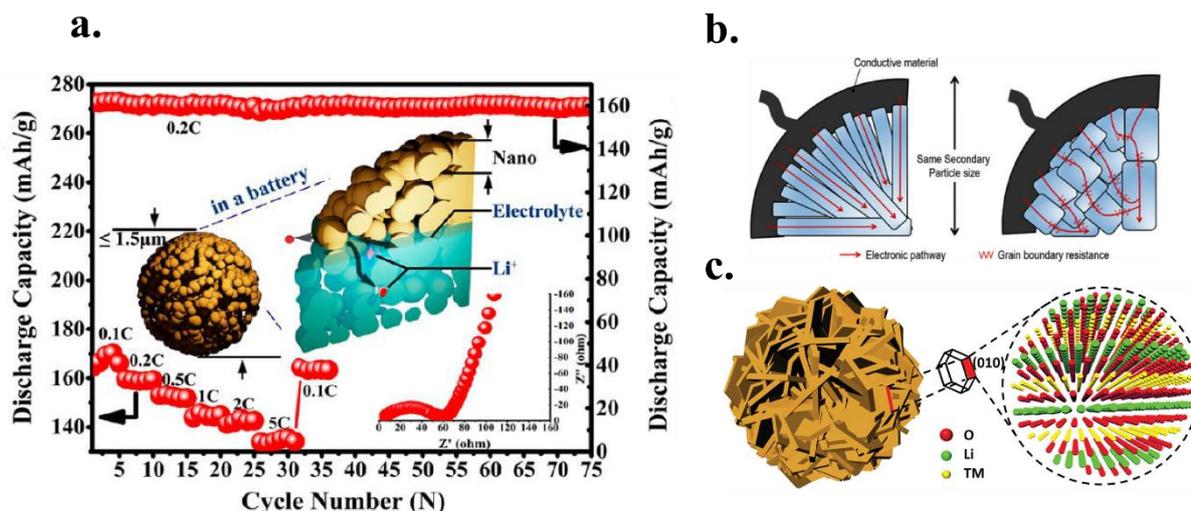


Figure 1.12 : Exemple d'interprétations proposées dans la littérature : a. l'augmentation de la porosité conduit à une meilleure imprégnation de l'électrolyte[93], b. le facteur de forme des cristallites et leur agglomération joue sur la conductivité électronique[42], c. les plans (010) exposés permettent de favoriser le transfert de charge[120].

comportant moins d'additifs conducteurs, mais des performances supérieures. La conduction électronique est toutefois rarement considérée comme limitante dans la littérature.

La dissonance des observations expérimentales peut venir de plusieurs facteurs. Tout d'abord, il est possible qu'il n'existe pas de paramètre géométrique rendant compte des performances de l'ensemble des oxydes lamellaires. Les morphologies rapportées dans la littérature sont en effet très différentes, et il n'est peut-être pas possible de rapprocher le comportement de nanofils avec celui de larges agglomérats. Il y a cependant également des problèmes fondamentaux de compréhension.

L'un des soucis d'interprétation provient de la pertinence des paramètres géométriques discutés. L'ouverture des porosités conduit à l'augmentation de la surface spécifique. Inversement, les surfaces développées sont augmentées en ouvrant la porosité du matériau dans le cas des agglomérats microstructurés. Il y a donc une ambiguïté entre les deux paramètres, d'autant plus que les volumes poreux ne sont jamais mesurés. Nous n'avons en effet pas la connaissance de publication utilisant une technique de porosimétrie pour quantifier ce paramètre sur les oxydes lamellaires pour application Li-ion. Le lien avec la porosité reste ainsi assez évasif, puisque non quantifié, mais seulement visuel. Ce qui importe au final est la longueur de diffusion, et certains auteurs utilisent des images MEB de matériaux découpés à la sonde ionique focalisée (FIB) pour mesurer les particules primaires comme cela est illustré sur la Figure 1.13.a[121]. On a ainsi un accès direct cette longueur (ici la moitié d'une cristallite de  $2 \mu\text{m}$ , soit  $1 \mu\text{m}$ ). Cette technique reste toutefois peu employée dans la littérature, du fait de l'utilisation d'un microscope équipé d'un FIB. La surface spécifique est mesurée à partir des isothermes d'adsorption d'azote. Il s'agit d'une mesure de toute la surface accessible du matériau. Comme nous l'avons déjà mentionné, les matériaux lamellaires sont orientés et l'insertion du lithium ne se fait que sur les plans cristallographiques {010}. La surface BET surestime donc la surface réellement électroactive. Il y a dans la littérature un caractère systématique de la mesure de sa surface qui perd de sa pertinence lorsqu'elle est supposée égale

à la surface électroactive. Il a été montré que les cristaux d'oxyde lamellaire croissent préférentiellement perpendiculairement à la direction [001], de telle sorte que les faces {010} sont minoritaires[122]. Ce constat a tout d'abord été utilisé pour la fabrication d'électrodes en couche mince de  $\text{LiCoO}_2$  pour des micro-batteries[123]. Il est aujourd'hui à la base de stratégies d'augmentation des performances. Les chercheurs favorisent la croissance des plans {010} pour augmenter la surface d'échange ou exposent volontairement ces plans à l'extérieur des agglomérats comme illustré sur la Figure 1.12.c[120,124,125]. Li et al.[124] préparent la composition de stœchiométrie (1/3:1/3:1/3) par méthode sol-gel en présence d'éthylène glycol, qui joue le rôle d'agent chélatant qui permet d'exposer les plans {010} à l'extérieur des agglomérats. La Figure 1.13.b montre les images TEM de leur matériau, on peut voir que les plans de métaux de transition parallèles à la face étendue de la particule. Comparé à un matériau préparé par co-précipitation, ils obtiennent de meilleures performances en puissance. Ils ne sont toutefois pas capable d'identifier le paramètre géométrique pertinent pour expliquer les meilleures performances en puissance et proposent trois explications : l'imprégnation de l'électrolyte dans la structure poreuse, l'exposition des plans {010} qui facilite le transfert de charge, et la cristallinité plus élevée du matériau.

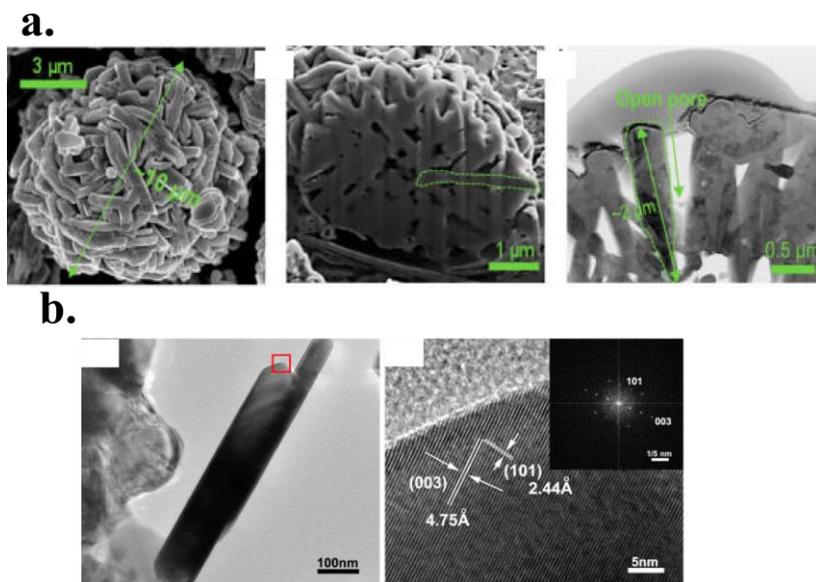


Figure 1.13 : a) Clichés MEB reproduites de [42]. b) Clichés TEM du matériau proposé par Li et al.[124].

La porosité impacte intuitivement le processus de diffusion par le biais de la longueur de diffusion alors que la surface développée joue sur le processus de transfert. Etudier ces deux processus permettrait donc de mieux comprendre comment la géométrie change les performances. Les trois composantes du processus électrochimique sont toutefois intimement liées, si bien que l'on peut rapidement conclure qu'un phénomène est favorisé alors qu'il s'agit en réalité d'un autre. Un bon exemple a été donné par Garbeseck et al. [126]. Ils ont montré, à partir des données de neuf publications sur  $\text{LiFePO}_4$ , que l'effet de l'enrobage de carbone est minimal face à la taille des particules. Toutes ces publications présentent la conduction électronique comme le processus limitant les performances, et donc concluent que l'enrobage de carbone est le paramètre clé.

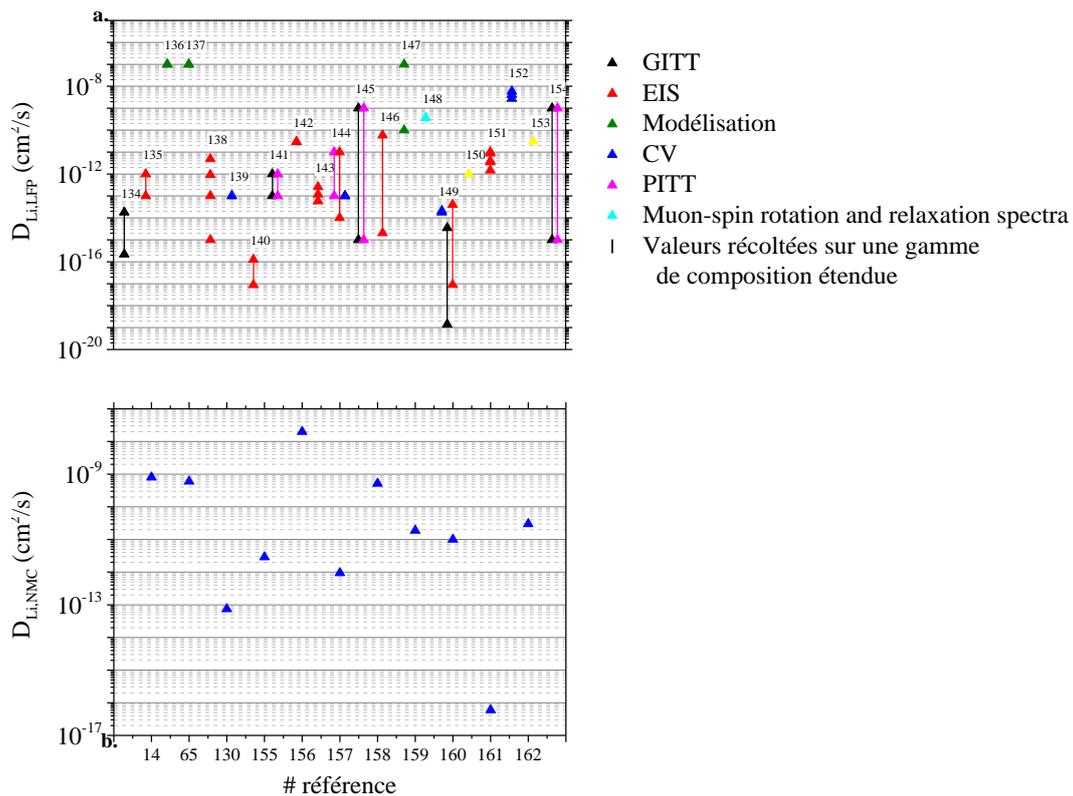


Figure 1.14 : Coefficients de diffusion mesurés sur a.  $\text{LiFePO}_4$  et b.  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  par GITT (noir, triangle), EIS (rouge), modélisation (vert), CV (bleu) et PITT (rose) dans la littérature.

L'utilisation de techniques électrochimiques paraît adéquate dans ce contexte. Le titrage galvanostatique intermittent (GITT), la voltampérométrie cyclique (CV) et la spectroscopie d'impédance (EIS) sont largement employés[112,127–132]. Nous discuterons en détail dans ce manuscrit de leur utilisation quantitative sur les matériaux d'insertion. Brièvement, leur interprétation se fonde sur des hypothèses fortes. Notamment que le processus électrochimique est limité par la diffusion en phase solide pour les techniques de CV et les GITT. L'EIS permet toutefois à Zhang et al.[71] de montrer que le processus électrochimique dans des nanoparticules de  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  est limité par le transfert de charge, ce qui explique l'augmentation des performances entre des matériaux agrégés et d'autres totalement dispersés. Nous verrons au cours de ce manuscrit que la limitation par diffusion en phase solide ne se vérifie pas sur une large plage de régimes de charge/décharge, même pour des matériaux microniques. L'application des formules analytiques d'électrochimie aux matériaux d'insertion, notamment pour la détermination du coefficient de diffusion, fait aujourd'hui débat[133]. Les difficultés des chercheurs sont bien illustrées par les valeurs de coefficient de diffusion rapportées dans la littérature. Les mesures de coefficient de diffusion sont effet très étalées pour tous les composés d'insertion. Churikov et al.[134] ont répertorié des valeurs de  $10^{-5}$  à  $10^{-15}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  pour le graphite et de  $10^{-7}$  à  $10^{-17}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  pour  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . La Figure 1.14 illustre ce problème pour  $\text{LiFePO}_4$  (a.)[134–154] et  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (b.)[14,70,130,155–162]. Les valeurs de coefficient de diffusion pour le premier s'étalent de  $10^{-8}$  à  $10^{-19}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Pour les oxydes lamellaires, les valeurs mesurées par CV s'étendent entre  $10^{-8}$  et  $10^{-16}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . D'autres mesures par GITT ou EIS se trouvent également dans cet intervalle[129,163–166].

Outre les problèmes théoriques, les chercheurs font face à des problèmes pratiques lors de l'utilisation des formules analytiques pour déterminer le coefficient de diffusion. Nous discuterons de ces soucis en détails plus tard dans ce document, mais toutes les formules pour calculer le coefficient de diffusion ( $D$ ) ou le courant d'échange ( $i_0$ ) font intervenir la surface électroactive. On mesure en effet  $DS^2$  ou  $i_0S$ . Certains utilisent la surface d'électrode[14,159–161] – disque de rayon  $r$ , de surface  $\pi r^2$  –, d'autres la surface BET du matériau actif[130,155], et enfin certains choisissent une surface sphérique *idéale* à partir du rayon déterminé par granulométrie[162]. Liu et al.[112] déterminent par GITT le coefficient de diffusion de trois matériaux  $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  dont les clichés MEB sont illustrés sur la Figure 1.15. Le matériau le plus dense (g-h) présente un coefficient de diffusion 14 fois plus élevé que le plus poreux (c-d). Ces auteurs associent ce résultat à la cristallinité du matériau. Ils utilisent la surface BET de l'électrode pour le calcul :  $0.055 \text{ m}^2$  (c-d),  $0.035 \text{ m}^2$  (e-f) et  $0.016 \text{ m}^2$  (g-h). Nous avons pu récupérer les données, et calculé le produit  $DS^2$ . Il est illustré par la Figure 1.15.b. Il est identique pour les trois matériaux, si bien que les différences de coefficient de diffusion ne viennent que des différences de surfaces électroactives. Nous venons d'expliquer qu'elles ne sont pas quantifiables dans les oxydes lamellaires. Il y a donc un biais conséquent à l'utilisation des formules analytiques d'électrochimie pour quantifier les phénomènes de transport et transfert. Dans une analyse très complète de l'interprétation des voltampérométries cycliques, Vassiliev et al.[167] montrent ainsi qu'il est nécessaire d'utiliser la modélisation pour exploiter les données d'électrochimie.

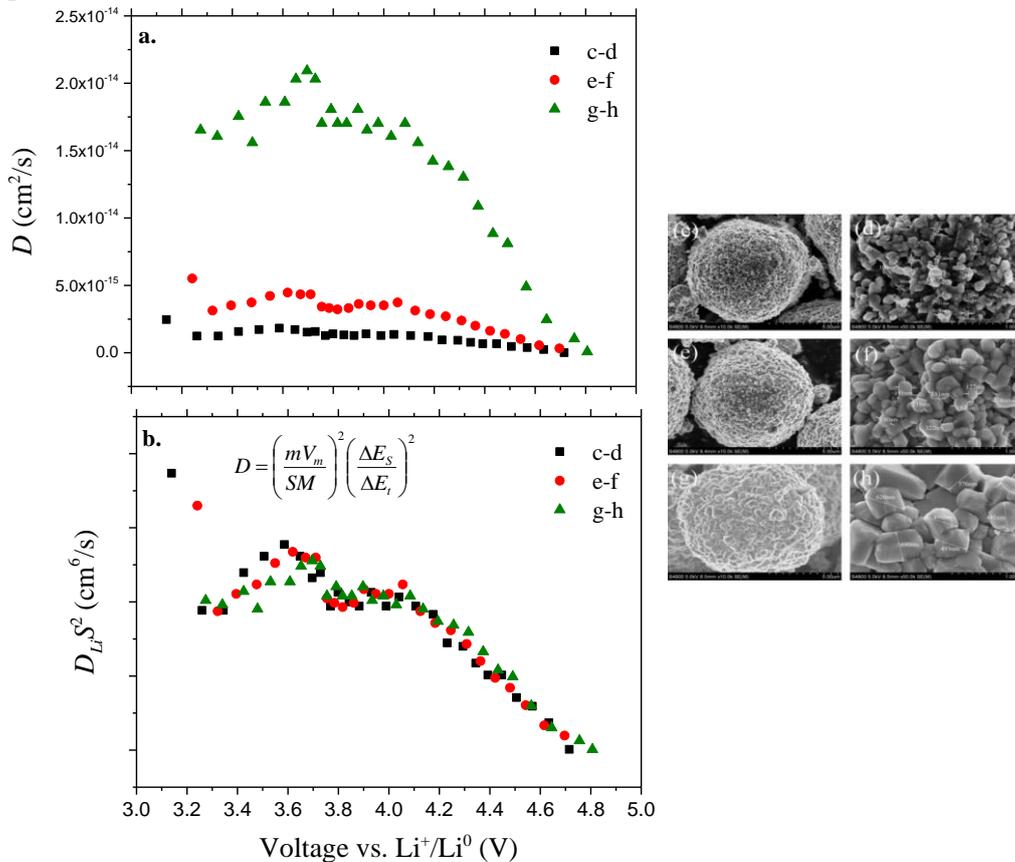


Figure 1.15 : **a.** Coefficient de diffusion mesuré par Liu et al.[112]. **b.** Produit  $DS^2$  calculé à partir des données expérimentales. Les clichés MEB des trois matériaux utilisés dans leur étude sont illustrés à droite.

La modélisation des électrodes poreuses a été initiée par Newman et Tobias[168] dans les années 60, puis largement appliquée aux batteries Li-ion dans les années 90 par le même groupe notamment au cours des travaux doctoraux de Doyle[169–172]. Le modèle lie la diffusion de Fick dans le matériau actif et la diffusion en milieu concentré dans l'électrolyte. Il décrit le fonctionnement d'une batterie constituée de deux électrodes poreuses sur des collecteurs de courant et espacées par un séparateur. Il y a ainsi 5 domaines, qui peuvent être réduits à 3 dans le cas de l'étude d'une seule électrode. Le comportement de la batterie est décrit en *deux fois une dimension* : de la diffusion en solution concentrée 1D dans l'électrolyte à l'échelle de la batterie, et de la diffusion fickienne 1D dans la phase solide à l'échelle des matériaux actifs. Les deux échelles sont liées par les conditions de flux aux interfaces, décrits typiquement par la loi de Butler-Volmer. Il est appelé modèle *pseudo-two-dimensional* (P2D) ou théorie de l'électrode poreuse. Ce dernier nom rend compte du fait qu'il a été développé pour les électrodes poreuses[173]. Le détail de la géométrie des pores n'est pas pris en compte. L'électrode est traitée comme la superposition des phases solides et liquides, dans lesquelles les potentiels sont supposés être des fonctions continues de l'espace. Les grandeurs (surface spécifique, concentration, flux) sont moyennées par unité volume. La condition d'électroneutralité est également vérifiée dans chaque volume élémentaire. Un code Fortran de ce modèle est disponible sur le site du groupe de Newman[174]. Les matériaux actifs sont considérés comme des sphères pleines dont on peut faire varier le rayon. Des extensions de ce modèle sont régulièrement proposées dans la littérature, citons la prise en compte de la distribution de tailles de particules[170] et des résistances de contacts particules-particules[175,176]. Un des soucis principaux de la modélisation vient du grand nombre de paramètres d'entrée. Abraham et al.[177] ont par exemple 35 paramètres pour la simulation de l'impédance de batteries NCA, si bien qu'il est parfois compliqué de mettre en exergue un phénomène plutôt qu'un autre. Aussi, les chercheurs utilisent souvent les données expérimentales d'autres groupes, du fait de la multitude de techniques à employer pour paramétrer le modèle. Ecker et al.[178,179] ont présenté ainsi récemment une série de deux articles visant à paramétrer leurs simulations numériques de batteries graphite/NMC. Le plus souvent, les paramètres fixés sont les paramètres géométriques, la conductivité et la concentration de l'électrolyte, le coefficient de tortuosité dans l'électrode poreuse, les fractions volumiques de matière active et d'électrolyte, la conductivité électronique de la phase solide et le potentiel à l'équilibre du matériau. Le coefficient de diffusion du lithium en phase solide et le courant d'échange sont utilisés comme paramètres d'optimisation pour reproduire la signature expérimentale. Du fait de sa description macroscopique, la théorie de l'électrode poreuse est utilisée principalement pour des études de l'effet de structuration (épaisseur, porosité) d'électrode ou de changement d'électrolyte.

Le modèle P2D peut être réduit à un modèle dit de *particule unique* qui a été introduit par Haran et al.[180]. La physique est la même, mais l'échelle de l'électrode n'est pas pris en compte. La géométrie de la matière active peut être supposée plane, cylindrique ou sphérique. On fait l'hypothèse que la réponse électrochimique est due aux propriétés des matériaux actifs seulement. Cette formulation permet ainsi de mieux rendre compte des changements de

morphologies. Il a été toutefois montré pour  $\text{LiFePO}_4$  que l'échelle de l'électrode prévaut sur celle du matériau actif[151]. A partir d'une certaine épaisseur, les phénomènes de transport dans l'électrolyte sont tout aussi limitants que ceux en phase solide. Ceci est dû à la longueur de diffusion effective qui est augmentée, mais aussi à la différence des courants appliqués dans les deux cas. La production d'électrode épaisse pose aussi des soucis d'homogénéité. Des expériences sur particules uniques montrent ainsi que les agglomérats de matériaux actifs  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) et  $\text{LiCoO}_2$  sont capables de délivrer des capacités élevées à très forts régimes[181,182]. La Figure 1.16.a reproduit les capacités déchargées obtenues par Dokko et al.[181] sur une particule unique de  $\text{LiCoO}_2$ . Le cliché MEB du matériau est montré. Les capacités déchargées sont très élevées ( $> 90\%$  de la capacité théorique jusqu'à 60C). Les auteurs identifient une plage de régime allant jusqu'à 30C sur laquelle le matériau est exclusivement limité par le processus de transfert alors que la diffusion en phase solide n'est majoritairement limitante qu'à des régimes supérieurs à 300C.

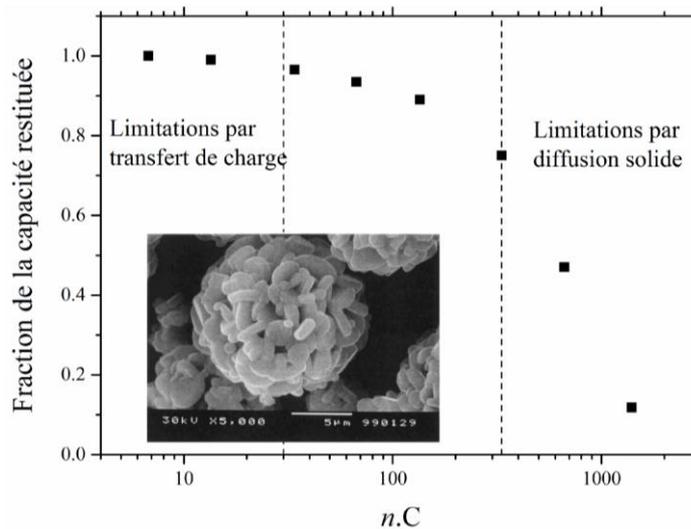


Figure 1.16 : Fractions de la capacité théorique obtenues en décharge à différents régimes sur une particule unique de  $\text{LiCoO}_2$ . Reproduite de Dokko et al. [181]

Cette expérience montre que la mise en électrode conduit nécessairement à la perte de performance, comparée aux capacités intrinsèques du matériau. Elles montrent également que les matériaux actifs ne sont pas nécessairement limités par la diffusion en phase solide sur une large plage de régimes. Nous avons envisagé travailler sur particule unique pour ce travail de doctorat. Plusieurs montages existent. Le premier est un système « particule unique » qui est constitué d'une pointe collée à une particule secondaire de matériau actif qui sert de contact électronique[181–185]. Le point crucial d'un tel montage est le contact pointe/matériau actif, qui est réalisé avec une colle dont la composition n'est pas précisée. Ce montage permet notamment d'atteindre des régimes de charge/décharge très élevés, ou de réaliser des expériences de microscopie *operando*. Une seule publication[178,179] l'utilise pour une étude plus fine en électrochimie par impédance et voltampérométrie. Le second type de montage que l'on retrouve dans la littérature est celui de l'électrode à microcavité[186–188]. Il a notamment été utilisé pour l'étude de  $\text{LiFePO}_4$  en voltampérométrie cyclique[189]. Il est toutefois nécessaire d'ajouter une grande proportion d'additifs carbonés pour assurer la conductivité

électronique (50 % en masse) ce qui réduit l'intérêt d'une telle technique. Enfin, nous avons envisagé mettre en place un système qui utilise une grille utilisée en microscopie électronique à transmission comme collecteur de courant sur laquelle on vient déposer de la poudre de matériau actif. De tels montages ont par le passé été utilisés pour des expériences d'*identical location* TEM (IL-TEM) pour l'étude de la corrosion des catalyseurs de platine[190]. Une cellule a été réalisée afin de cycler sur des grilles TEM. Les résultats sont présentés en annexe. La corrosion des grilles TEM n'a toutefois pas permis de continuer dans cette voie.

Les expériences sur particules uniques montrent qu'un soin particulier doit être accordé à la réalisation des électrodes. Pour étudier les matériaux actifs, des électrodes relativement fines sont ainsi nécessaires. Notons toutefois que les hétérogénéités d'état de charge dans l'épaisseur de l'électrode sont principalement observées sur LFP et semblent moins marquées pour la famille des oxydes lamellaires que nous étudions. LFP se présente sous la forme de nanoparticules enrobées de carbone, si bien que la conductivité électronique est assurée jusqu'au cœur des agrégats de matériau actif. Les oxydes lamellaires ne sont pas enrobés de carbone et ont des tailles caractéristiques de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres. Liu et al.[191] ont ainsi montré par spectroscopie d'absorption des rayons X *in situ* et *operando* que la dynamique d'insertion du lithium dans des électrodes de LFP est différente de celle dans des électrodes de NMC. Un front de phase est observé dans les électrodes de LFP comme illustré sur la Figure 1.17.a. L'état de charge n'est homogène qu'après relaxation en circuit ouvert. Les auteurs n'observent en revanche pas ce phénomène pour NMC : l'état de charge est constant sur l'épaisseur d'électrode. L'épaisseur des électrodes correspond aux standards de notre étude ( $< 50 \mu\text{m}$ ). Ceci a été confirmé par modélisation. Hutzenlaub et al.[192] ont simulé la charge/décharge d'une électrode de  $\text{LiCoO}_2$  reconstruite par FIB-MEB ( $\sim 20 \mu\text{m}$  d'épaisseur). Ils identifient deux possibilités principales

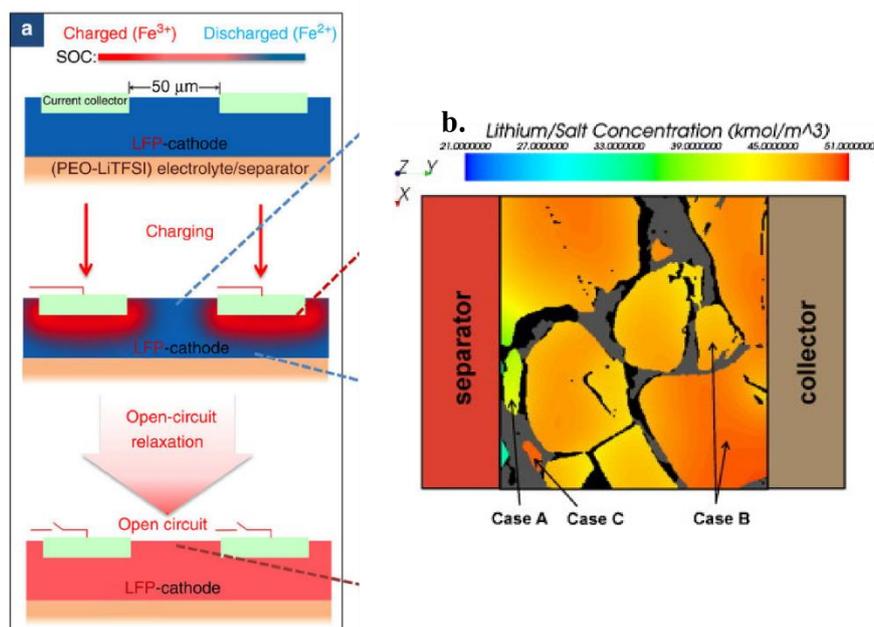


Figure 1.17 :a. Schéma illustrant le processus de charge observé par Liu et al. [191]. b. Concentration en lithium en décharge dans l'épaisseur d'une électrode de  $\text{LiCoO}_2$  simulée par Hutzenlaub et al. [192]

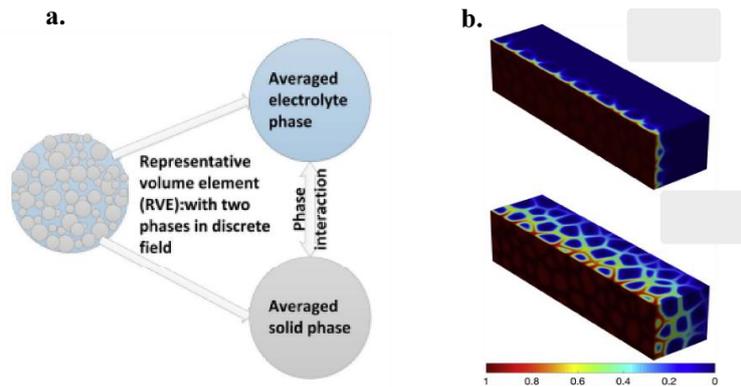


Figure 1.18 : a. Modèle de superposition de phases utilisé pour simuler l'échelle des agglomérats par Huang et al.[202]. Le milieu représentant le joint de grain est en beige. b. Simulation de concentration à travers une microstructure avec un coefficient de diffusion dans les joints de grains de 100 (haut) et 10 000 (bas).

d'inhomogénéité dans l'électrode : des particules de matériau actif plus petites que d'autres (cas A et B sur la Figure 1.17) et des particules complètement isolées par le liant (cas C). Pour le cas A, ils ne peuvent pas conclure si la position dans l'électrode est déterminante ou non. Les outils de modélisation sont ainsi de plus en plus déployés pour aider à la compréhension du processus électrochimique. Ils s'intéressent au comportement de l'électrode, du fait du développement des outils de reconstruction 3D à cette échelle[193–199]. Les particules de matériau actif y sont considérées comme des sphères pleines. L'intérêt de cette approche comparée au modèle P2D tient au fait que la tortuosité et la surface développée réelles de l'électrode sont prises en compte. Les hétérogénéités dans l'épaisseur de l'électrode ont principalement été étudiées. Certains auteurs s'intéressent toutefois à reproduire le comportement des microstructures hiérarchisées[200–208]. Un numéro de 2014 publié par la *Journal of Electrochemical Society* est ainsi dédié à la modélisation multi-échelles[209]. Deux approches sont à distinguer. La première reprend la méthodologie de la théorie de l'électrode poreuse, c'est-à-dire ne reproduit pas la microstructure mais traduit son impact par l'utilisation de valeurs de coefficient de diffusion et de conductivité effectives. Les phases solides et liquides sont considérées superposées en chaque point, comme illustré sur la Figure 1.18.a. Le groupe de Zhang[201,202] a ainsi développé un modèle sur trois échelles simulant l'impédance des cristallites, puis des agglomérats et enfin de l'électrode poreuse. Ils montrent qu'il est nécessaire de découpler les deux plus basses échelles pour bien rendre compte du comportement du matériau actif, notamment pour l'application de la loi de Butler-Volmer. De façon générale, ces études montrent que la porosité intra-agglomérat ne peut être négligée pour reproduire les données expérimentales obtenue sur électrode poreuse.

La seconde approche vise à reproduire la microstructure et à simuler le transport et le transfert sur la géométrie vraie. Il se pose nécessairement la question des joints de grain. La diffusion le long des grains est généralement considérée comme plus simple que celle dans le cœur du matériau, du fait de la présence de nombreux cristallins aux jonctions entre cristallites[210]. Balke et al.[211] ont notamment montré par microscope à force atomique que la diffusion est favorisée pour certains joints de grain dans des matériaux  $\text{LiCoO}_2$ . Yu H.-C. et al. explorent l'impact des joints de grain sur l'impédance. Ces auteurs utilisent la description de la diffusion dans les joints de grain donnée par Fisher. Elle la schématise comme un transport

de matière dans une tranche d'épaisseur non nulle. Il s'agit donc d'un milieu supplémentaire, qui est caractérisé par son épaisseur et son coefficient de diffusion. Ce modèle est considéré comme un modèle statique, dans le sens où il ne donne pas d'information sur le mécanisme de transport dans les joints[212]. Il est toutefois adapté pour des simulations numériques. Yu H.-C. et al. génèrent une structure 3D qui contient 418 grains et simulent l'impédance d'une particule unique, reproduite. Malgré l'absence de données expérimentales, leur travail permet de se rendre compte de l'impact de la diffusion par les joints de grain dans l'épaisseur d'un agglomérat, comme reproduit sur la Figure 1.18.b. On peut constater que la diffusion d'une espèce dans un matériau microstructuré peut se faire préférentiellement via les joints de grains.

Au final nous avons voulu montrer dans cette partie comment la microstructure des matériaux actifs de batterie Li-ion est étudiée. Une approche très fréquente consiste en la visualisation de la microstructure et la mesure de la surface développée de plusieurs matériaux, puis de l'étude des performances en puissance en configuration batterie. Cette approche connaît de nombreuses limites, notamment car les techniques et leurs interprétations sont utilisées de manière systématique, sans prendre en compte les spécificités des matériaux d'insertion. Les techniques d'électrochimie sont employées pour quantifier les phénomènes de transport et de transfert. Toutefois, elles se heurtent à un souci de modélisation de la réponse électrochimique, qui ne peut pas se faire dans le cadre d'hypothèses simplificatrices trop restrictives. De nombreux groupes travaillent à une meilleure compréhension des liens entre microstructure et performances électrochimiques. Des études sur particule unique montrent par exemple que les limitations des matériaux actifs ne peuvent pas être présumées. Les spécificités de l'insertion sont ainsi prises en compte dans de nouvelles stratégies de synthèse et dans l'interprétation des données expérimentales. La compréhension des effets d'échelle entre l'électrode et le matériau est de mieux en mieux documentée, et sont confortés aujourd'hui par de nombreux travaux de modélisation.

### **II.3. Positionnement des travaux doctoraux.**

Le travail de doctorat présenté dans ce manuscrit se positionne dans le contexte présenté dans la partie précédente. Il apparaît nécessaire d'apporter une méthodologie rationalisant l'impact de la morphologie des matériaux actifs sur leur utilisation batterie. Nous avons noté plusieurs points :

- Une quantification complète de la microstructure apparaît nécessaire pour explorer correctement des effets de la porosité, des surfaces développées et de la forme des particules primaires. Le pourcentage de surface BET réellement électroactif paraît compliqué à mesurer expérimentalement, la modélisation peut apporter des éléments de compréhension.
- La limitation par le transport en phase solide du processus électrochimique ne peut pas être postulée. Les expériences sur particules uniques montrent que les matériaux actifs peuvent subir des courants élevés. Une étude du processus limitant est donc nécessaire.

- L'interprétation des signatures électrochimiques doit s'appuyer sur des outils de simulation numérique pour étudier les phénomènes de transport et de transfert.
- La détermination des nombreux paramètres d'entrée des modèles nécessite une approche globale, du contrôle de la structure du matériau à son étude en batterie.

Nous avons décidé de partir de la synthèse de matériaux *modèles* de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  présentant une variété de surfaces développées et porosités. La microstructure est ensuite totalement quantifiée par la combinaison des techniques d'adsorption azote, de porosimétrie mercure, de granulométrie LASER et de pycnométrie hélium. La microscopie est utilisée pour visualiser ce qui ne peut être mesuré. Les matériaux sont ensuite testés en configuration batterie, ce qui permet de discuter de l'impact de chaque paramètre mesuré sur les performances en puissance. L'électrochimie, plus précisément la voltampérométrie cyclique, permet de discuter, sans à priori, de l'étape du processus qui est cinétiquement limitante. La composante de conduction électronique est mesurée par spectroscopie diélectrique large bande, pour discuter des hypothèses de la littérature. Les études de la microstructure et de la réponse électrochimique permettront d'alimenter une activité de modélisation qui paraît nécessaire à la compréhension du fonctionnement de nos matériaux. Nous espérons ainsi révéler des tendances qui permettraient d'être capable, à partir du cahier des charges de l'application considérée (énergie, puissance, durée de vie), de déterminer les paramètres géométriques cibles du matériau à synthétiser (porosité, surface active, longueur de diffusion).

## Références bibliographiques du premier chapitre.

- [1] C. Wadia, P. Albertus, V. Srinivasan, Resource constraints on the battery energy storage potential for grid and transportation applications, *J. Power Sources*. 196 (2011) 1593–1598. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.08.056.
- [2] M.S. Whittingham, Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry, *Science*. 192 (1976) 1126–1127. doi:10.1126/science.192.4244.1126.
- [3] B. Scrosati, Challenge of portable power, *Nature*. 373 (1995) 557–558. doi:10.1038/373557a0.
- [4] M. Winter, R.J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–4270. doi:10.1021/cr020730k.
- [5] J.M. Tarascon, Histoire et évolution des technologies d'accumulateurs, (n.d.). <http://www.college-de-france.fr/site/jean-marie-tarascon/course-2011-02-02-17h00.htm> (accessed September 8, 2016).
- [6] A. de Sousa, Too Many Battery-Powered Bikes in China Take Charge Out of Lead, *Bloomberg.com*. (2015). <http://www.bloomberg.com/news/articles/2015-05-13/too-many-battery-powered-bikes-in-china-take-charge-out-of-lead> (accessed September 12, 2016).
- [7] W.R. McKinnon, R.R. Haering, Physical Mechanisms of Intercalation, in: R.E. White, J.O. Bockris, B.E. Conway (Eds.), *Mod. Asp. Electrochem.*, Springer US, 1983: pp. 235–304. [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-7461-3\\_4](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-7461-3_4) (accessed September 9, 2016).
- [8] M.D. Levi, D. Aurbach, Frumkin intercalation isotherm — a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review, *Electrochimica Acta*. 45 (1999) 167–185. doi:10.1016/S0013-4686(99)00202-9.
- [9] B.C.H. Steele, Properties and Applications of Solid Solution Electrodes, in: G.D. Mahan, W.L. Roth (Eds.), *Superionic Conduct.*, Springer US, 1976: pp. 47–64. [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-8789-7\\_4](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-8789-7_4) (accessed September 9, 2016).
- [10] P. Bai, J. Li, F.R. Brushett, M.Z. Bazant, Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes, *Energy Env. Sci.* (2016). doi:10.1039/C6EE01674J.
- [11] D.W. Murphy, J.N. Carides, Low Voltage Behavior of Lithium/Metal Dichalcogenide Topochemical Cells, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 349–351. doi:10.1149/1.2129041.
- [12] E. Peled, The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 2047–2051. doi:10.1149/1.2128859.
- [13] A.H. Whitehead, M. Schreiber, Current Collectors for Positive Electrodes of Lithium-Based Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2105–A2113. doi:10.1149/1.2039587.
- [14] Y. Huang, X. Hou, X. Fan, S. Ma, S. Hu, K. Lam, Advanced Li-Rich Cathode Collaborated with Graphite/Silicon Anode for High Performance Li-Ion Batteries in Half and Full Cells, *Electrochimica Acta*. 182 (2015) 1175–1187. doi:10.1016/j.electacta.2015.09.067.
- [15] F. Luo, B. Liu, J. Zheng, G. Chu, K. Zhong, H. Li, X. Huang, L. Chen, Review—Nano-Silicon/Carbon Composite Anode Materials Towards Practical Application for Next Generation Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2509–A2528. doi:10.1149/2.0131514jes.
- [16] R. Zhang, S. Upreti, M.S. Whittingham, Tin-Iron Based Nano-Materials as Anodes for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1498–A1504. doi:10.1149/2.108112jes.
- [17] Q. Fan, P.J. Chupas, M.S. Whittingham, Characterization of Amorphous and Crystalline Tin–Cobalt Anodes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) A274–A278. doi:10.1149/1.2789418.
- [18] R. Fong, U. von Sacken, J.R. Dahn, Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2009–2013. doi:10.1149/1.2086855.
- [19] E.M. Erickson, C. Ghanty, D. Aurbach, New Horizons for Conventional Lithium Ion Battery Technology, *J. Phys. Chem. Lett.* (2014) 3313–3324. doi:10.1021/jz501387m.
- [20] E.M. Erickson, E. Markevich, G. Salitra, D. Sharon, D. Hirshberg, E. de la Llave, I. Shterenberg, A. Rozenman, A. Frimer, D. Aurbach, Review—Development of Advanced Rechargeable Batteries: A Continuous Challenge in the Choice of Suitable Electrolyte Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2424–A2438. doi:10.1149/2.0051514jes.
- [21] K. Xu, Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11503–11618. doi:10.1021/cr500003w.
- [22] M. Gauthier, T.J. Carney, A. Grimaud, L. Giordano, N. Pour, H.-H. Chang, D.P. Fenning, S.F. Lux, O. Paschos, C. Bauer, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, Y. Shao-Horn, Electrode–Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries: Current Understanding and New Insights, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4653–4672. doi:10.1021/acs.jpcclett.5b01727.

- [23] E. Peled, Film forming reaction at the lithium/electrolyte interface, *J. Power Sources*. 9 (1983) 253–266. doi:10.1016/0378-7753(83)87026-8.
- [24] G. Nazri, R.H. Muller, Composition of Surface Layers on Li Electrodes in PC, LiClO<sub>4</sub> of Very Low Water Content, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2050–2054. doi:10.1149/1.2114288.
- [25] G. Nazri, R.H. Muller, In Situ X-Ray Diffraction of Surface Layers on Lithium in Nonaqueous Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1385–1387. doi:10.1149/1.2114128.
- [26] D. Aurbach, M.L. Daroux, P.W. Faguy, E. Yeager, Identification of Surface Films Formed on Lithium in Propylene Carbonate Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1611–1620. doi:10.1149/1.2100722.
- [27] K. Kanamura, H. Tamura, Z. Takehara, XPS analysis of a lithium surface immersed in propylene carbonate solution containing various salts, *J. Electroanal. Chem.* 333 (1992) 127–142. doi:10.1016/0022-0728(92)80386-I.
- [28] K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, Z. Takehara, XPS Analysis of Lithium Surfaces Following Immersion in Various Solvents Containing LiBF<sub>4</sub>, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 340–347. doi:10.1149/1.2044000.
- [29] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L208–L210. doi:10.1149/1.1837858.
- [30] S. Malmgren, K. Ciosek, M. Hahlin, T. Gustafsson, M. Gorgoi, H. Rensmo, K. Edström, Comparing anode and cathode electrode/electrolyte interface composition and morphology using soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy, *Electrochimica Acta*. 97 (2013) 23–32. doi:10.1016/j.electacta.2013.03.010.
- [31] S. Chattopadhyay, A.L. Lipson, H.J. Karmel, J.D. Emery, T.T. Fister, P.A. Fenter, M.C. Hersam, M.J. Bedzyk, In Situ X-ray Study of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) Formation on Graphene as a Model Li-ion Battery Anode, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3038–3043. doi:10.1021/cm301584r.
- [32] R. Qiao, I.T. Lucas, A. Karim, J. Syzdek, X. Liu, W. Chen, K. Persson, R. Kostecki, W. Yang, Distinct Solid-Electrolyte-Interphases on Sn (100) and (001) Electrodes Studied by Soft X-Ray Spectroscopy, *Adv. Mater. Interfaces*. 1 (2014) n/a–n/a. doi:10.1002/admi.201300115.
- [33] A. v. Cresce, S.M. Russell, D.R. Baker, K.J. Gaskell, K. Xu, In Situ and Quantitative Characterization of Solid Electrolyte Interphases, *Nano Lett.* 14 (2014) 1405–1412. doi:10.1021/nl404471v.
- [34] J.E. Owejan, J.P. Owejan, S.C. DeCaluwe, J.A. Dura, Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries: Evolving Structures Measured In situ by Neutron Reflectometry, *Chem. Mater.* 24 (2012) 2133–2140. doi:10.1021/cm3006887.
- [35] G.M. Veith, L. Baggetto, R.L. Sacci, R.R. Unocic, W.E. Tenhaeff, J.F. Browning, Direct measurement of the chemical reactivity of silicon electrodes with LiPF<sub>6</sub>-based battery electrolytes, *Chem. Commun. Camb. Engl.* 50 (2014) 3081–3084. doi:10.1039/c3cc49269a.
- [36] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783–789. doi:10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- [37] T. Ohzuku, A. Ueda, Solid-State Redox Reactions of LiCoO<sub>2</sub> (R $\bar{3}m$ ) for 4 Volt Secondary Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2972–2977. doi:10.1149/1.2059267.
- [38] M.S. Whittingham, History, Evolution, and Future Status of Energy Storage, *Proc. IEEE*. 100 (2012) 1518–1534. doi:10.1109/JPROC.2012.2190170.
- [39] A. Kraysberg, Y. Ein-Eli, Conveying Advanced Li-ion Battery Materials into Practice The Impact of Electrode Slurry Preparation Skills, *Adv. Energy Mater.* (2016) n/a–n/a. doi:10.1002/aenm.201600655.
- [40] N.J. Dudney, Y.-I. Jang, Analysis of thin-film lithium batteries with cathodes of 50 nm to 4  $\mu$ m thick LiCoO<sub>2</sub>, *J. Power Sources*. 119–121 (2003) 300–304. doi:10.1016/S0378-7753(03)00162-9.
- [41] F. Maglia, D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S.F. Lux, O. Paschos, B. Stiaszny, Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective., *J Mater Chem A*. (2015). doi:10.1039/C5TA00361J.
- [42] P. Oh, S. Myeong, W. Cho, M.-J. Lee, M. Ko, H.Y. Jeong, J. Cho, Superior Long-Term Energy Retention and Volumetric Energy Density for Li-Rich Cathode Materials, *Nano Lett.* 14 (2014) 5965–5972. doi:10.1021/nl502980k.
- [43] K.G. Gallagher, PHEV Battery Cost Assessment, (2011). [http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit\\_review\\_2011/electrochemical\\_storage/es111\\_gallagher\\_2011\\_o.pdf](http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit_review_2011/electrochemical_storage/es111_gallagher_2011_o.pdf) (accessed September 21, 2016).
- [44] Nickel Prices and Nickel Price Charts - InvestmentMine, (n.d.). <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/nickel/> (accessed September 21, 2016).
- [45] D.D. MacNeil, Z. Lu, J.R. Dahn, Structure and Electrochemistry of Li [ Ni<sub>x</sub> Co<sub>1 - 2x</sub> Mn<sub>x</sub> ] O<sub>2</sub> ( 0  $\leq$  x  $\leq$  1 / 2 ), *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1332–A1336. doi:10.1149/1.1505633.

- [46] M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux, C. Delmas, Thermal Stability of Lithium Nickel Oxide Derivatives. Part I:  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$  and  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$  ( $x = 0.50$  and  $0.30$ ), *Chem. Mater.* 15 (2003) 4476–4483. doi:10.1021/cm030059f.
- [47] G. Prado, A. Rougier, L. Fournès, C. Delmas, Electrochemical Behavior of Iron-Substituted Lithium Nickelate, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2880–2887. doi:10.1149/1.1393620.
- [48] C. Pouillier, L. Croguennec, C. Delmas, The  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MgyO}_2$  ( $y=0.05, 0.10$ ) system: structural modifications observed upon cycling, *Solid State Ion.* 132 (2000) 15–29. doi:10.1016/S0167-2738(00)00699-8.
- [49] M.S. Whittingham, Lithium Batteries and Cathode Materials, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271–4302. doi:10.1021/cr020731c.
- [50] J.K. Ngala, N.A. Chernova, M. Ma, M. Mamak, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, The synthesis, characterization and electrochemical behavior of the layered  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  compound, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 214–220. doi:10.1039/B309834F.
- [51] M. Yoshio, H. Noguchi, J. Itoh, M. Okada, T. Mouri, Preparation and properties of  $\text{LiCo}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$  as a cathode for lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 90 (2000) 176–181. doi:10.1016/S0378-7753(00)00407-9.
- [52] Y. Sun, C. Ouyang, Z. Wang, X. Huang, L. Chen, Effect of Co Content on Rate Performance of  $\text{LiMn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{O}_2$  Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A504–A508. doi:10.1149/1.1647574.
- [53] A. Rougier, I. Saadoune, P. Graveriau, P. Willmann, C. Delmas, Effect of cobalt substitution on cationic distribution in  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  electrode materials, *Solid State Ion.* 90 (1996) 83–90. doi:10.1016/S0167-2738(96)00370-0.
- [54] I. Saadoune, C. Delmas,  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  positive electrode materials: relationships between the structure, physical properties and electrochemical behaviour, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 193–199. doi:10.1039/JM9960600193.
- [55] I. Saadoune, M. Ménétrier, C. Delmas, Redox processes in  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  cobalt-rich phases, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2505–2511. doi:10.1039/A703368K.
- [56] The Boston Consulting Group, Batteries for electric cars : challenges, opportunities, and the outlook to 2020., 2015.
- [57] L. Croguennec, M.R. Palacin, Recent achievements on inorganic electrode materials for lithium ion batteries, *J. Am. Chem. Soc.* (2015). doi:10.1021/ja507828x.
- [58] M. Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur, C. Delmas, The insulator-metal transition upon lithium deintercalation from  $\text{LiCoO}_2$ : electronic properties and  $^7\text{Li}$  NMR study, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1135–1140. doi:10.1039/A900016J.
- [59] X.-Y. Qiu, Q.-C. Zhuang, Q.-Q. Zhang, R. Cao, Y.-H. Qiang, P.-Z. Ying, S.-G. Sun, Investigation of layered  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode of lithium ion battery by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* 687 (2012) 35–44. doi:10.1016/j.jelechem.2012.09.027.
- [60] Z. Li, C. Ban, N.A. Chernova, Z. Wu, S. Upreti, A. Dillon, M.S. Whittingham, Towards understanding the rate capability of layered transition metal oxides  $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ , *J. Power Sources.* 268 (2014) 106–112. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.05.142.
- [61] Z. Li, N.A. Chernova, M. Roppolo, S. Upreti, C. Petersburg, F.M. Alamgir, M.S. Whittingham, Comparative Study of the Capacity and Rate Capability of  $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$  ( $y = 0.5, 0.45, 0.4, 0.33$ ), *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A516–A522. doi:10.1149/1.3562212.
- [62] D.H. Park, S.T. Lim, S.-J. Hwang, C.-S. Yoon, Y.-K. Sun, J.-H. Choy, Low-Temperature Synthesis of  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$  ( $0.2 < x < 0.33$ ) Nanowires with a Hexagonal Layered Structure, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2834–2837. doi:10.1002/adma.200500638.
- [63] Z. Yang, J. Lu, D. Bian, W. Zhang, X. Yang, J. Xia, G. Chen, H. Gu, G. Ma, Stepwise co-precipitation to synthesize  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  one-dimensional hierarchical structure for lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 272 (2014) 144–151. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.08.052.
- [64] J. Chen, N. Zhao, G.-D. Li, F.-F. Guo, J. Zhao, Y. Zhao, T. Jia, F. Fu, J. Li, High rate performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode material synthesized by a carbon gel-combustion process for lithium ion batteries, *Mater. Res. Bull.* 73 (2016) 192–196. doi:10.1016/j.materresbull.2015.09.004.
- [65] S.H. Park, C.S. Yoon, S.G. Kang, H.-S. Kim, S.-I. Moon, Y.-K. Sun, Synthesis and structural characterization of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode materials by ultrasonic spray pyrolysis method, *Electrochimica Acta.* 49 (2004) 557–563. doi:10.1016/j.electacta.2003.09.009.
- [66] K.M. Shaju, P.G. Bruce, Macroporous  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ : A High-Power and High-Energy Cathode for Rechargeable Lithium Batteries, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2330–2334. doi:10.1002/adma.200600958.

- [67] R. Chen, T. Zhao, X. Zhang, L. Li, F. Wu, Advanced cathode materials for lithium-ion batteries using nanoarchitectonics, *Nanoscale Horiz.* (2016). doi:10.1039/C6NH00016A.
- [68] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 147 (2005) 269–281. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [69] P. Hou, X. Wang, D. Song, X. Shi, L. Zhang, J. Guo, J. Zhang, Design, synthesis, and performances of double-shelled  $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.3\text{O}_2$  as cathode for long-life and safe Li-ion battery, *J. Power Sources.* 265 (2014) 174–181. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.107.
- [70] J. Li, X. Wang, J. Zhao, J. Chen, T. Jia, C. Cao, Porous lithium nickel cobalt manganese oxide hierarchical nanosheets as high rate capability cathodes for lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 307 (2016) 731–737. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.01.050.
- [71] L. Zhang, J. Jiang, C. Zhang, B. Wu, F. Wu, High-rate layered lithium-rich cathode nanomaterials for lithium-ion batteries synthesized with the assist of carbon spheres templates, *J. Power Sources.* 331 (2016) 247–257. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.09.048.
- [72] J. Jiang, J.R. Dahn, Effects of particle size and electrolyte salt on the thermal stability of  $\text{Li}_0.5\text{CoO}_2$ , *Electrochimica Acta.* 49 (2004) 2661–2666. doi:10.1016/j.electacta.2004.02.017.
- [73] K.-S. Lee, S.-T. Myung, J.-S. Moon, Y.-K. Sun, Particle size effect of  $\text{Li}[\text{Ni}_0.5\text{Mn}_0.5]\text{O}_2$  prepared by co-precipitation, *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 6033–6037. doi:10.1016/j.electacta.2008.02.106.
- [74] H. Sclar, D. Kovacheva, E. Zhecheva, R. Stoyanova, R. Lavi, G. Kimmel, J. Grinblat, O. Girshevitz, F. Amalraj, O. Haik, E. Zinigrad, B. Markovsky, D. Aurbach, On the Performance of  $\text{LiNi}_1 / 3\text{Mn}_1 / 3\text{Co}_1 / 3\text{O}_2$  Nanoparticles as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A938–A948. doi:10.1149/1.3212850.
- [75] K. Amine, C.H. Chen, J. Liu, M. Hammond, A. Jansen, D. Dees, I. Bloom, D. Vissers, G. Henriksen, Factors responsible for impedance rise in high power lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 97-98 (2001) 684–687. doi:10.1016/S0378-7753(01)00701-7.
- [76] R.G. Jungst, G. Nagasubramanian, H.L. Case, B.Y. Liaw, A. Urbina, T.L. Paez, D.H. Doughty, Accelerated calendar and pulse life analysis of lithium-ion cells, *J. Power Sources.* 119-121 (2003) 870–873. doi:10.1016/S0378-7753(03)00193-9.
- [77] C.H. Chen, J. Liu, K. Amine, Symmetric cell approach and impedance spectroscopy of high power lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 96 (2001) 321–328. doi:10.1016/S0378-7753(00)00666-2.
- [78] C.H. Chen, J. Liu, K. Amine, Symmetric cell approach towards simplified study of cathode and anode behavior in lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 44–47. doi:10.1016/S1388-2481(00)00145-4.
- [79] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, M. Cojocaru, E. Levi, H.-J. Kim, An analysis of rechargeable lithium-ion batteries after prolonged cycling, *Electrochimica Acta.* 47 (2002) 1899–1911. doi:10.1016/S0013-4686(02)00013-0.
- [80] A.M. Andersson, D.P. Abraham, R. Haasch, S. MacLaren, J. Liu, K. Amine, Surface characterization of electrodes from high power lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1358–A1369. doi:10.1149/1.1505636.
- [81] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, R.J. Staniewicz, Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions, *J. Power Sources.* 97-98 (2001) 13–21. doi:10.1016/S0378-7753(01)00722-4.
- [82] K.M. Shaju, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, Performance of layered  $\text{Li}(\text{Ni}_1/3\text{Co}_1/3\text{Mn}_1/3)\text{O}_2$  as cathode for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta.* 48 (2002) 145–151. doi:10.1016/S0013-4686(02)00593-5.
- [83] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, Novel lithium insertion material of  $\text{LiCo}_1/3\text{Ni}_1/3\text{Mn}_1/3\text{O}_2$  for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 119–121 (2003) 171–174. doi:10.1016/S0378-7753(03)00173-3.
- [84] Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi, T. Ohzuku, Solid-State Chemistry and Electrochemistry of  $\text{LiCo}_1 / 3\text{Ni}_1 / 3\text{Mn}_1 / 3 \text{O}_2$  for Advanced Lithium-Ion Batteries I. First-Principles Calculation on the Crystal and Electronic Structures, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1545–A1551. doi:10.1149/1.1784823.
- [85] G. Ceder, Y.-M. Chiang, D.R. Sadoway, M.K. Aydinol, Y.-I. Jang, B. Huang, Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations, *Nature.* 392 (1998) 694–696. doi:10.1038/33647.
- [86] J.S. Reed, Ab-initio study of cathode materials for lithium batteries, Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2003. <http://dspace.mit.edu/handle/1721.1/29972> (accessed September 27, 2016).

- [87] M. Guilmard, A. Rougier, M. Grüne, L. Croguennec, C. Delmas, Effects of aluminum on the structural and electrochemical properties of LiNiO<sub>2</sub>, *J. Power Sources*. 115 (2003) 305–314. doi:10.1016/S0378-7753(03)00012-0.
- [88] Materials Project, (n.d.). <https://www.materialsproject.org/> (accessed September 27, 2016).
- [89] N. Yabuuchi, Y. Koyama, N. Nakayama, T. Ohzuku, Solid-State Chemistry and Electrochemistry of LiCo<sub>1</sub>/3Ni<sub>1</sub>/3Mn<sub>1</sub>/3O<sub>2</sub> for Advanced Lithium-Ion Batteries II. Preparation and Characterization, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1434–A1440. doi:10.1149/1.1924227.
- [90] J. Li, Z.R. Zhang, X.J. Guo, Y. Yang, The studies on structural and thermal properties of delithiated Li<sub>x</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (0 < x ≤ 1) as a cathode material in lithium ion batteries, *Solid State Ion.* 177 (2006) 1509–1516. doi:10.1016/j.ssi.2006.03.055.
- [91] N.N. Sinha, N. Munichandraiah, Synthesis and Characterization of Carbon-Coated LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> in a Single Step by an Inverse Microemulsion Route, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 1 (2009) 1241–1249. doi:10.1021/am900120s.
- [92] S. Wang, Q. Jiang, H. Zhang, Fast and Low-temperature Synthesis of Layered LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials for Li-ion Batteries with Superior Performance, *RSC Adv.* (2015). doi:10.1039/C5RA14274A.
- [93] L. Li, L. Wang, X. Zhang, M. Xie, F. Wu, R. Chen, Structural and Electrochemical Study of Hierarchical LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 21939–21947. doi:10.1021/acsami.5b06584.
- [94] Z. Chang, Z. Chen, F. Wu, X.-Z. Yuan, H. Wang, The synthesis of Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> using eutectic mixed lithium salt LiNO<sub>3</sub>–LiOH, *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 6529–6535. doi:10.1016/j.electacta.2009.06.013.
- [95] M.-H. Lee, Y.-J. Kang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, Synthetic optimization of Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> via co-precipitation, *Electrochimica Acta*. 50 (2004) 939–948. doi:10.1016/j.electacta.2004.07.038.
- [96] N. Yabuuchi, Y. Makimura, T. Ohzuku, Solid-State Chemistry and Electrochemistry of LiCo<sub>1</sub>/3Ni<sub>1</sub>/3Mn<sub>1</sub>/3O<sub>2</sub> for Advanced Lithium-Ion Batteries III. Rechargeable Capacity and Cycleability, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A314–A321. doi:10.1149/1.2455585.
- [97] S. Jouanneau, K.W. Eberman, L.J. Krause, J.R. Dahn, Synthesis, characterization, and electrochemical behavior of improved Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-2x</sub>Mn<sub>x</sub>]O<sub>2</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.5), *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1637–A1642. doi:10.1149/1.1622956.
- [98] J.R. Dahn, U. von Sacken, C.A. Michal, Structure and electrochemistry of Li<sub>1±y</sub>NiO<sub>2</sub> and a new Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> phase with the Ni(OH)<sub>2</sub> structure, *Solid State Ion.* 44 (1990) 87–97. doi:10.1016/0167-2738(90)90049-W.
- [99] E. Rossen, C.D.W. Jones, J.R. Dahn, Structure and electrochemistry of Li<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Ni<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub>, *Solid State Ion.* 57 (1992) 311–318. doi:10.1016/0167-2738(92)90164-K.
- [100] C.S. Yoon, M.H. Choi, B.-B. Lim, E.-J. Lee, Y.-K. Sun, Review—High-Capacity Li[Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>/2Mn<sub>x</sub>/2]O<sub>2</sub> (x = 0.1, 0.05, 0) Cathodes for Next-Generation Li-Ion Battery, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2483–A2489. doi:10.1149/2.0101514jes.
- [101] H.U. Kim, D.R. Mumm, H.R. Park, M.Y. Song, Synthesis of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> by a simple combustion method and electrochemical properties, *Electron. Mater. Lett.* 6 (2010) 91–95. doi:10.3365/eml.2010.09.091.
- [102] D. Jiang, L. Zhao, Y. Shao, D. Wang, Preparation and characterization of layered LiNi<sub>0.9</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>0.025</sub>Mg<sub>0.025</sub>O<sub>2</sub> cathode material by a sol–gel method for lithium-ion batteries, *RSC Adv.* 5 (2015) 40779–40784. doi:10.1039/C5RA05669A.
- [103] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, T. Ohzuku, Crystal and electronic structures of superstructural Li<sub>1-x</sub>[Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 1), *J. Power Sources*. 119–121 (2003) 644–648. doi:10.1016/S0378-7753(03)00194-0.
- [104] S.-C. Yin, Y.-H. Rho, I. Swainson, L.F. Nazar, X-ray/Neutron Diffraction and Electrochemical Studies of Lithium De/Re-Intercalation in Li<sub>1-x</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (x = 0 → 1), *Chem. Mater.* 18 (2006) 1901–1910. doi:10.1021/cm0511769.
- [105] P.S. Whitfield, I.J. Davidson, L.M.D. Cranswick, I.P. Swainson, P.W. Stephens, Investigation of possible superstructure and cation disorder in the lithium battery cathode material LiMn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> using neutron and anomalous dispersion powder diffraction, *Solid State Ion.* 176 (2005) 463–471. doi:10.1016/j.ssi.2004.07.066.
- [106] L.S. Cahill, S.-C. Yin, A. Samoson, I. Heinmaa, L.F. Nazar, G.R. Goward, <sup>6</sup>Li NMR Studies of Cation Disorder and Transition Metal Ordering in Li[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> Using Ultrafast Magic Angle Spinning, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6560–6566. doi:10.1021/cm0508773.

- [107] Y.W. Tsai, B.J. Hwang, G. Ceder, H.S. Sheu, D.G. Liu, J.F. Lee, In-Situ X-ray Absorption Spectroscopic Study on Variation of Electronic Transitions and Local Structure of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Cathode Material during Electrochemical Cycling, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3191–3199. doi:10.1021/cm048027v.
- [108] D. Zeng, J. Cabana, J. Bréger, W.-S. Yoon, C.P. Grey, Cation Ordering in  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{Co}(1-2x)]\text{O}_2$ -Layered Cathode Materials: A Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Pair Distribution Function, X-ray Absorption Spectroscopy, and Electrochemical Study, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6277–6289. doi:10.1021/cm702241a.
- [109] E. Shinova, R. Stoyanova, E. Zhecheva, G.F. Ortiz, P. Lavela, J.L. Tirado, Cationic distribution and electrochemical performance of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  electrodes for lithium-ion batteries, *Solid State Ion.* 179 (2008) 2198–2208. doi:10.1016/j.ssi.2008.07.026.
- [110] W.-S. Yoon, C.P. Grey, M. Balasubramanian, X.-Q. Yang, D.A. Fischer, J. McBreen, Combined NMR and XAS Study on Local Environments and Electronic Structures of Electrochemically Li-Ion Deintercalated  $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Electrode System, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A53–A55. doi:10.1149/1.1643592.
- [111] W.-S. Yoon, M. Balasubramanian, K.Y. Chung, X.-Q. Yang, J. McBreen, C.P. Grey, D.A. Fischer, Investigation of the Charge Compensation Mechanism on the Electrochemically Li-Ion Deintercalated  $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Electrode System by Combination of Soft and Hard X-ray Absorption Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 17479–17487. doi:10.1021/ja0530568.
- [112] J. Liu, H. Chen, J. Xie, Z. Sun, N. Wu, B. Wu, Electrochemical performance studies of Li-rich cathode materials with different primary particle sizes, *J. Power Sources.* 251 (2014) 208–214. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.11.055.
- [113] S.-L. Wu, W. Zhang, X. Song, A.K. Shukla, G. Liu, V. Battaglia, V. Srinivasan, High Rate Capability of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  Electrode for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A438–A444. doi:10.1149/2.062204jes.
- [114] T.H. Cho, S.M. Park, M. Yoshio, T. Hirai, Y. Hideshima, Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  prepared by carbonate co-precipitation method, *J. Power Sources.* 142 (2005) 306–312. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.10.016.
- [115] S. Yang, X. Wang, X. Yang, Z. Liu, Y. Bai, Y. Wang, H. Shu, Influence of preparation method on structure, morphology, and electrochemical performance of spherical  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ , *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 2823–2836. doi:10.1007/s10008-012-1712-9.
- [116] J. Li, C. Cao, X. Xu, Y. Zhu, R. Yao,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  hollow nano-micro hierarchical microspheres with enhanced performances as cathodes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 11848–11852. doi:10.1039/C3TA12375H.
- [117] Z.-D. Huang, X.-M. Liu, B. Zhang, S.-W. Oh, P.-C. Ma, J.-K. Kim,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  with a novel one-dimensional porous structure: A high-power cathode material for rechargeable Li-ion batteries, *Scr. Mater.* 64 (2011) 122–125. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.09.018.
- [118] D. Wang, I. Belharouak, L.H. Ortega, X. Zhang, R. Xu, D. Zhou, G. Zhou, K. Amine, Synthesis of high capacity cathodes for lithium-ion Batteries by morphology-Tailored hydroxide Co-precipitation, *J. Power Sources.* (n.d.). doi:10.1016/j.jpowsour.2014.10.016.
- [119] M. Noh, J. Cho, Optimized Synthetic Conditions of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  Cathode Materials for High Rate Lithium Batteries via Co-Precipitation Method, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A105–A111. doi:10.1149/2.004302jes.
- [120] L. Chen, Y. Su, S. Chen, N. Li, L. Bao, W. Li, Z. Wang, M. Wang, F. Wu, Hierarchical  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  Nanoplates with Exposed {010} Planes as High-Performance Cathode Material for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater.* 26 (2014) 6756–6760. doi:10.1002/adma.201402541.
- [121] Y. Liang, X. Han, X. Zhou, J. Sun, Y. Zhou, Significant improved electrochemical performance of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  cathode on volumetric energy density and cycling stability at high rate, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 965–970. doi:10.1016/j.elecom.2006.11.039.
- [122] Y. Yang, S. Xu, M. Xie, Y. He, G. Huang, Y. Yang, Growth mechanisms for spherical mixed hydroxide agglomerates prepared by co-precipitation method: A case of  $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ , *J. Alloys Compd.* 619 (2015) 846–853. doi:10.1016/j.jallcom.2014.08.152.
- [123] J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, F.X. Hart, H.P. Jun, S.A. Hackney, Preferred Orientation of Polycrystalline  $\text{LiCoO}_2$  Films, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 59–70. doi:10.1149/1.1393157.
- [124] J. Li, R. Yao, C. Cao,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Nanoplates with {010} Active Planes Exposing Prepared in Polyol Medium as a High-Performance Cathode for Li-Ion Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 5075–5082. doi:10.1021/am500215b.

- [125] G.-Z. Wei, X. Lu, F.-S. Ke, L. Huang, J.-T. Li, Z.-X. Wang, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Crystal Habit-Tuned Nanoplate Material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$  for High-Rate Performance Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater.* 22 (2010) 4364–4367. doi:10.1002/adma.201001578.
- [126] M. Gaberscek, R. Dominko, J. Jamnik, Is small particle size more important than carbon coating? An example study on  $\text{LiFePO}_4$  cathodes, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2778–2783. doi:10.1016/j.elecom.2007.09.020.
- [127] Z. Li, F. Du, X. Bie, D. Zhang, Y. Cai, X. Cui, C. Wang, G. Chen, Y. Wei, Electrochemical Kinetics of the  $\text{Li}[\text{Li}_{0.23}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.47}]\text{O}_2$  Cathode Material Studied by GITT and EIS, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 22751–22757. doi:10.1021/jp1088788.
- [128] E.V. Lanina, V.D. Zhuravlev, L.V. Ermakova, A.N. Petrov, A.V. Pachuev, N.V. Sheldeshov, ELECTROCHEMICAL PERFORMANCES OF COMPOSITE CATHODE MATERIALS  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$  and  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ , *Electrochimica Acta.* (n.d.). doi:10.1016/j.electacta.2016.07.010.
- [129] J. Cho, H. Jung, Y. Park, G. Kim, S. Hong, Electrochemical properties and thermal stability of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  cathode materials, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 15–20. doi:10.1149/1.1393137.
- [130] J. Tian, Y. Su, F. Wu, S. Xu, F. Chen, R. Chen, Q. Li, J. Li, F. Sun, S. Chen, High-Rate and Cycling-Stable Nickel-Rich Cathode Materials with Enhanced  $\text{Li}^+$  Diffusion Pathway, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 582–587. doi:10.1021/acsami.5b09641.
- [131] W. Yan, J. Jiang, W. Liu, X. Yan, D. Sun, Y. Jin, J. Wang, L. Xiang, H. Munakata, K. Kanamura, Synthesis and Evaluation of Microspherical  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$  through Carbon Dioxides-assisted Coprecipitation Method for Lithium-ion Battery, *Electrochimica Acta.* 212 (2016) 16–24. doi:10.1016/j.electacta.2016.06.114.
- [132] C. Liang, L. Liu, Z. Jia, C. Dai, Y. Xiong, Synergy of Nyquist and Bode electrochemical impedance spectroscopy studies to particle size effect on the electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ , *Electrochimica Acta.* (n.d.). doi:10.1016/j.electacta.2015.10.190.
- [133] A. Eftekhari, Comments on “Li diffusion in  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  thin film electrodes prepared by pulsed laser deposition” by Xia et al., *Electrochimica Acta.* 55 (2010) 3434. doi:10.1016/j.electacta.2009.10.056.
- [134] A.V. Churikov, A.V. Ivanishchev, A.V. Ushakov, V.O. Romanova, Diffusion aspects of lithium intercalation as applied to the development of electrode materials for lithium-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 1425–1441. doi:10.1007/s10008-013-2358-y.
- [135] P.P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali, Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in  $\text{LiFePO}_4$ , *Solid State Ion.* 148 (2002) 45–51. doi:10.1016/S0167-2738(02)00134-0.
- [136] S. Franger, F.L. Cras, C. Bourbon, H. Rouault,  $\text{LiFePO}_4$  Synthesis Routes for Enhanced Electrochemical Performance, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A231–A233. doi:10.1149/1.1506962.
- [137] D. Morgan, A. Van Der Ven, G. Ceder, Li conductivity in  $\text{Li}_x\text{MPO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) olivine materials, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (n.d.) A30–A32.
- [138] M.S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, P.R. Slater, Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the  $\text{LiFePO}_4$  Olivine-Type Battery Material, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5085–5092. doi:10.1021/cm050999v.
- [139] H. Liu, C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, Y.P. Wu, H.Q. Wu, Kinetic study on  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  nanocomposites synthesized by solid state technique, *J. Power Sources.* 159 (2006) 717–720. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.10.098.
- [140] D.Y.W. Yu, C. Fietzek, W. Weydanz, K. Donoue, T. Inoue, H. Kurokawa, S. Fujitani, Study of  $\text{LiFePO}_4$  by Cyclic Voltammetry, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A253–A257. doi:10.1149/1.2434687.
- [141] F. Gao, Z. Tang, Kinetic behavior of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 5071–5075. doi:10.1016/j.electacta.2007.10.069.
- [142] Y. Zhu, C. Wang, Galvanostatic Intermittent Titration Technique for Phase-Transformation Electrodes, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 2830–2841. doi:10.1021/jp9113333.
- [143] P. Gao, Y. Li, H. Liu, J. Pinto, X. Jiang, G. Yang, Improved High Rate Capacity and Lithium Diffusion Ability of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  with Ordered Crystal Structure, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A506–A513. doi:10.1149/2.010205jes.
- [144] J. Liu, R. Jiang, X. Wang, T. Huang, A. Yu, The defect chemistry of  $\text{LiFePO}_4$  prepared by hydrothermal method at different pH values, *J. Power Sources.* 194 (2009) 536–540. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.05.007.
- [145] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Li-ion diffusion kinetics in  $\text{LiFePO}_4$  thin film prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 4631–4637. doi:10.1016/j.electacta.2009.03.007.

- [146] A.V. Churikov, A.V. Ivanishchev, I.A. Ivanishcheva, V.O. Sycheva, N.R. Khasanova, E.V. Antipov, Determination of lithium diffusion coefficient in LiFePO<sub>4</sub> electrode by galvanostatic and potentiostatic intermittent titration techniques, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 2939–2950. doi:10.1016/j.electacta.2009.12.079.
- [147] L. Li, X. Tang, H. Liu, Y. Qu, Z. Lu, Morphological solution for enhancement of electrochemical kinetic performance of LiFePO<sub>4</sub>, *Electrochimica Acta*. 56 (2010) 995–999. doi:10.1016/j.electacta.2010.09.048.
- [148] R. Malik, D. Burch, M. Bazant, G. Ceder, Particle Size Dependence of the Ionic Diffusivity, *Nano Lett.* 10 (2010) 4123–4127. doi:10.1021/nl1023595.
- [149] G.M. Luke, J. Sonier, J. Sugiyama, H. Nozaki, K. Kamazawa, O. Ofer, M. Månsson, E.J. Ansaldo, J.H. Brewer, K.H. Chow, I. Watanabe, Y. Ikedo, Y. Miyake, G. Kobayashi, R. Kanno, Magnetic and Diffusive Nature of LiFePO<sub>4</sub>, *Phys. Procedia*. 30 (2012) 190–193. doi:10.1016/j.phpro.2012.04.070.
- [150] K. Tang, X. Yu, J. Sun, H. Li, X. Huang, Kinetic analysis on LiFePO<sub>4</sub> thin films by CV, GITT, and EIS, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 4869–4875. doi:10.1016/j.electacta.2011.02.119.
- [151] D.Y.W. Yu, K. Donoue, T. Inoue, M. Fujimoto, S. Fujitani, Effect of Electrode Parameters on LiFePO<sub>4</sub> Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A835–A839. doi:10.1149/1.2179199.
- [152] Z. Jiang, Z. Jiang, Effects of carbon content on the electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>/C core/shell nanocomposites fabricated using FePO<sub>4</sub>/polyaniline as an iron source, *J. Alloys Compd.* 537 (2012) 308–317. doi:10.1016/j.jallcom.2012.05.066.
- [153] D. Zhao, Y. Feng, Y. Wang, Y. Xia, Electrochemical performance comparison of LiFePO<sub>4</sub> supported by various carbon materials, *Electrochimica Acta*. 88 (2013) 632–638. doi:10.1016/j.electacta.2012.10.101.
- [154] C. Kuss, D. Lepage, G. Liang, S.B. Schougaard, Ultrafast charging of LiFePO<sub>4</sub> with gaseous oxidants under ambient conditions, *Chem. Sci.* 4 (2013) 4223–4227. doi:10.1039/C3SC51195B.
- [155] L. Peng, Y. Zhu, U. Khakoo, D. Chen, G. Yu, Self-assembled LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> nanosheet cathodes with tunable rate capability, *Nano Energy*. 17 (2015) 36–42. doi:10.1016/j.nanoen.2015.07.031.
- [156] H. Xia, L. Lu, M.O. Lai, Li diffusion in LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin film electrodes prepared by pulsed laser deposition, *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 5986–5991. doi:10.1016/j.electacta.2009.02.071.
- [157] J. Xie, N. Imanishi, A. Hirano, M. Matsumura, Y. Takeda, O. Yamamoto, Kinetics investigation of a preferential (104) plane oriented LiCoO<sub>2</sub> thin film prepared by RF magnetron sputtering, *Solid State Ion.* 178 (2007) 1218–1224. doi:10.1016/j.ssi.2007.06.007.
- [158] C.-L. Liao, Y.-H. Lee, K.-Z. Fung, The film growth and electrochemical properties of rf-sputtered LiCoO<sub>2</sub> thin films, *J. Alloys Compd.* 436 (2007) 303–308. doi:10.1016/j.jallcom.2006.07.033.
- [159] Y. Huang, X. Hou, S. Ma, X. Zou, Y. Wu, S. Hu, Z. Shao, X. Liu, Template GNL-assisted synthesis of porous Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.534</sub>Ni<sub>0.133</sub>Co<sub>0.133</sub>O<sub>2</sub>: towards high performance cathodes for lithium ion batteries, *RSC Adv.* 5 (2015) 25258–25265. doi:10.1039/C5RA00845J.
- [160] Y. Bai, X. Wang, S. Yang, X. Zhang, X. Yang, H. Shu, Q. Wu, The effects of FePO<sub>4</sub>-coating on high-voltage cycling stability and rate capability of Li[Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>]O<sub>2</sub>, *J. Alloys Compd.* 541 (2012) 125–131. doi:10.1016/j.jallcom.2012.06.101.
- [161] X. Hou, Y. Huang, S. Ma, X. Zou, S. Hu, Y. Wu, Facile hydrothermal method synthesis of coralline-like Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>O<sub>2</sub> hierarchical architectures as superior cathode materials for lithium-ion batteries, *Mater. Res. Bull.* 63 (2015) 256–264. doi:10.1016/j.materresbull.2014.12.011.
- [162] K.A. Kurilenko, O.A. Shlyakhtin, O.A. Brylev, O.A. Drozhzhin, The effect of synthesis conditions on the morphology, cation disorder and electrochemical performance of Li<sub>1+x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, *Electrochimica Acta*. 152 (2015) 255–264. doi:10.1016/j.electacta.2014.11.045.
- [163] L.A. Montoro, J.M. Rosolen, The role of structural and electronic alterations on the lithium diffusion in Li<sub>x</sub>Co<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 3243–3249. doi:10.1016/j.electacta.2004.03.001.
- [164] J. Xie, N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO<sub>2</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Solid State Ion.* 179 (2008) 362–370. doi:10.1016/j.ssi.2008.02.051.
- [165] S.-T. Myung, N. Kumagai, S. Komaba, H.-T. Chung, Effects of Al doping on the microstructure of LiCoO<sub>2</sub> cathode materials, *Solid State Ion.* 139 (2001) 47–56. doi:10.1016/S0167-2738(00)00828-6.
- [166] Q. Cao, H.P. Zhang, G.J. Wang, Q. Xia, Y.P. Wu, H.Q. Wu, A novel carbon-coated LiCoO<sub>2</sub> as cathode material for lithium ion battery, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1228–1232. doi:10.1016/j.elecom.2007.01.017.
- [167] S.Y. Vassiliev, E.E. Levin, V.A. Nikitina, Kinetic analysis of lithium intercalating systems: cyclic voltammetry, *Electrochimica Acta*. (n.d.). doi:10.1016/j.electacta.2015.12.172.
- [168] J.S. Newman, C.W. Tobias, Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 1183–1191. doi:10.1149/1.2425269.

- [169] M. Doyle, J. Newman, A.S. Gozdz, C.N. Schmutz, J.-M. Tarascon, Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1890–1903. doi:10.1149/1.1836921.
- [170] R. Darling, J. Newman, Modeling a Porous Intercalation Electrode with Two Characteristic Particle Sizes, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 4201–4208. doi:10.1149/1.1838166.
- [171] M. Doyle, T.F. Fuller, J. Newman, Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1526–1533. doi:10.1149/1.2221597.
- [172] C.M. Doyle, Design and Simulation of Lithium Rechargeable Batteries, Lawrence Berkeley Natl. Lab. (1995). <http://www.escholarship.org/uc/item/6j87z0sp#page-6> (accessed December 2, 2013).
- [173] J. Newman, W. Tiedemann, Porous-electrode theory with battery applications, *AIChE J.* 21 (1975) 25–41. doi:10.1002/aic.690210103.
- [174] J. Newman, Dualfoil : Newman Research Group, (n.d.). <http://www.cchem.berkeley.edu/jsngrp/> (accessed September 29, 2016).
- [175] D.E. Stephenson, E.M. Hartman, J.N. Harb, D.R. Wheeler, Modeling of Particle-Particle Interactions in Porous Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A1146–A1155. doi:10.1149/1.2783772.
- [176] M. Safari, C. Delacourt, Modeling of a Commercial Graphite/LiFePO<sub>4</sub> Cell, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A562–A571. doi:10.1149/1.3567007.
- [177] D.P. Abraham, S. Kawachi, D.W. Dees, Modeling the impedance versus voltage characteristics of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>, *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 2121–2129. doi:10.1016/j.electacta.2007.09.018.
- [178] M. Ecker, T.K.D. Tran, P. Dechent, S. Käbitz, A. Warnecke, D.U. Sauer, Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery I. Determination of Parameters, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1836–A1848. doi:10.1149/2.0551509jes.
- [179] M. Ecker, S. Käbitz, I. Laresgoiti, D.U. Sauer, Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery II. Model Validation, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1849–A1857. doi:10.1149/2.0541509jes.
- [180] B.S. Haran, B.N. Popov, R.E. White, Determination of the hydrogen diffusion coefficient in metal hydrides by impedance spectroscopy, *J. Power Sources.* 75 (1998) 56–63.
- [181] K. Dokko, N. Nakata, K. Kanamura, High rate discharge capability of single particle electrode of LiCoO<sub>2</sub>, *J. Power Sources.* 189 (2009) 783–785. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.07.081.
- [182] H. Munakata, B. Takemura, T. Saito, K. Kanamura, Evaluation of real performance of LiFePO<sub>4</sub> by using single particle technique, *J. Power Sources.* 217 (2012) 444–448. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.06.037.
- [183] K. Dokko, M. Mohamedi, Y. Fujita, T. Itoh, M. Nishizawa, M. Umeda, I. Uchida, Kinetic Characterization of Single Particles of LiCoO<sub>2</sub> by AC Impedance and Potential Step Methods, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A422–A426. doi:10.1149/1.1359197.
- [184] D.J. Miller, C. Proff, J.G. Wen, D.P. Abraham, J. Bareño, Observation of Microstructural Evolution in Li Battery Cathode Oxide Particles by In Situ Electron Microscopy, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 1098–1103. doi:10.1002/aenm.201300015.
- [185] K. Dokko, N. Nakata, Y. Suzuki, K. Kanamura, High-Rate Lithium Deintercalation from Lithiated Graphite Single-Particle Electrode, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 8646–8650. doi:10.1021/jp101166d.
- [186] C. Cachet-Vivier, M. Keddad, V. Vivier, L.T. Yu, Development of cavity microelectrode devices and their uses in various research fields, *J. Electroanal. Chem.* 688 (2013) 12–19. doi:10.1016/j.jelechem.2012.09.011.
- [187] V. Vivier, C. Cachet-Vivier, B.L. Wu, C.S. Cha, J.-Y. Nedelec, L.T. Yu, Cavity Microelectrode for Studying Powder Materials at a High Potential Scan Rate, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (1999) 385–387. doi:10.1149/1.1390845.
- [188] C. Cachet-Vivier, V. Vivier, C.S. Cha, J.-Y. Nedelec, L.T. Yu, Electrochemistry of powder material studied by means of the cavity microelectrode (CME), *Electrochimica Acta.* 47 (2001) 181–189. doi:10.1016/S0013-4686(01)00549-7.
- [189] J. Come, P.-L. Taberna, S. Hamelet, C. Masquelier, P. Simon, Electrochemical Kinetic Study of LiFePO<sub>4</sub> Using Cavity Microelectrode, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1090. doi:10.1149/1.3619791.
- [190] K. Schlögl, K.J.J. Mayrhofer, M. Hanzlik, M. Arenz, Identical-location TEM investigations of Pt/C electrocatalyst degradation at elevated temperatures, *J. Electroanal. Chem.* 662 (2011) 355–360. doi:10.1016/j.jelechem.2011.09.003.
- [191] X. Liu, D. Wang, G. Liu, V. Srinivasan, Z. Liu, Z. Hussain, W. Yang, Distinct charge dynamics in battery electrodes revealed by in situ and operando soft X-ray spectroscopy, *Nat. Commun.* 4 (2013). doi:10.1038/ncomms3568.

- [192] T. Hutzenlaub, S. Thiele, N. Paust, R. Spotnitz, R. Zengerle, C. Walchshofer, Three-dimensional electrochemical Li-ion battery modelling featuring a focused ion-beam/scanning electron microscopy based three-phase reconstruction of a LiCoO<sub>2</sub> cathode, *Electrochimica Acta*. 115 (2014) 131–139. doi:10.1016/j.electacta.2013.10.103.
- [193] M. Ender, J. Joos, T. Carraro, E. Ivers-Tiffée, Three-dimensional reconstruction of a composite cathode for lithium-ion cells, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 166–168. doi:10.1016/j.elecom.2010.12.004.
- [194] M. Smith, R.E. García, Q.C. Horn, The Effect of Microstructure on the Galvanostatic Discharge of Graphite Anode Electrodes in LiCoO<sub>2</sub>-Based Rocking-Chair Rechargeable Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A896–A904. doi:10.1149/1.3216000.
- [195] D.-W. Chung, P.R. Shearing, N.P. Brandon, S.J. Harris, R.E. García, Particle Size Polydispersity in Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A422–A430. doi:10.1149/2.097403jes.
- [196] P.R. Shearing, L.E. Howard, P.S. Jørgensen, N.P. Brandon, S.J. Harris, Characterization of the 3-dimensional microstructure of a graphite negative electrode from a Li-ion battery, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 374–377. doi:10.1016/j.elecom.2009.12.038.
- [197] L. Zielke, T. Hutzenlaub, D.R. Wheeler, I. Manke, T. Arlt, N. Paust, R. Zengerle, S. Thiele, A Combination of X-Ray Tomography and Carbon Binder Modeling: Reconstructing the Three Phases of LiCoO<sub>2</sub> Li-Ion Battery Cathodes, *Adv. Energy Mater.* (2014) n/a–n/a. doi:10.1002/aenm.201301617.
- [198] D.E. Stephenson, B.C. Walker, C.B. Skelton, E.P. Gorzkowski, D.J. Rowenhorst, D.R. Wheeler, Modeling 3D Microstructure and Ion Transport in Porous Li-Ion Battery Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A781–A789. doi:10.1149/1.3579996.
- [199] C.-W. Wang, A.M. Sastry, Mesoscale Modeling of a Li-Ion Polymer Cell, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A1035–A1047. doi:10.1149/1.2778285.
- [200] D.W. Dees, K.G. Gallagher, D.P. Abraham, A.N. Jansen, Electrochemical Modeling the Impedance of a Lithium-Ion Positive Electrode Single Particle, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A478–A486. doi:10.1149/2.055303jes.
- [201] J. Huang, Z. Li, J. Zhang, S. Song, Z. Lou, N. Wu, An Analytical Three-Scale Impedance Model for Porous Electrode with Agglomerates in Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A585–A595. doi:10.1149/2.0241504jes.
- [202] J. Huang, H. Ge, Z. Li, J. Zhang, An Agglomerate Model for the Impedance of Secondary Particle in Lithium-Ion Battery Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) E3202–E3215. doi:10.1149/2.027408jes.
- [203] S. Lueh, U.S. Sauter, W.G. Bessler, An Agglomerate Model of Lithium-Ion Battery Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A210–A222. doi:10.1149/2.0291602jes.
- [204] W. Du, N. Xue, W. Shyy, J.R.R.A. Martins, A Surrogate-Based Multi-Scale Model for Mass Transport and Electrochemical Kinetics in Lithium-Ion Battery Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) E3086–E3096. doi:10.1149/2.013408jes.
- [205] T.R. Garrick, K. Kanneganti, X. Huang, J.W. Weidner, Modeling Volume Change due to Intercalation into Porous Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) E3297–E3301. doi:10.1149/2.030408jes.
- [206] A. Gully, H. Liu, S. Srinivasan, A.K. Sethurajan, S. Schougaard, B. Protas, Effective Transport Properties of Porous Electrochemical Materials — A Homogenization Approach, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) E3066–E3077. doi:10.1149/2.011408jes.
- [207] Z. Liu, P.P. Mukherjee, Microstructure Evolution in Lithium-Ion Battery Electrode Processing, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) E3248–E3258. doi:10.1149/2.026408jes.
- [208] M. Moore, P. Wardlaw, P. Dobson, J.J. Boisvert, A. Putz, R.J. Spiteri, M. Secanell, Understanding the Effect of Kinetic and Mass Transport Processes in Cathode Agglomerates, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) E3125–E3137. doi:10.1149/2.010408jes.
- [209] JES Focus Issue on Mathematical Modeling of Electrochemical Systems at Multiple Scales, *Journal of the electrochemical society*, 2014.
- [210] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry, A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 195 (2010) 7904–7929. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.060.
- [211] N. Balke, S. Jesse, A.N. Morozovska, E. Eliseev, D.W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R.E. García, N. Dudney, S.V. Kalinin, Nanoscale mapping of ion diffusion in a lithium-ion battery cathode, *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 749–754. doi:10.1038/nnano.2010.174.
- [212] P. Guiraldenq, DIFFUSION INTERGRANULAIRE ET LARGEUR DES JOINTS DE GRAINS, *J. Phys. Colloq.* 43 (1982) C6–137–C6–146. doi:10.1051/jphyscol:1982614.



## CHAPITRE 2. Synthèse et caractérisation microstructurale d'oxyde lamellaires *modèles*

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  a été obtenu pour la première fois, par calcination en phase solide, de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  et d'un hydroxyde triple de cobalt, nickel et manganèse par Yabuuchi et Ohzuku[1]. D'autres méthodes de synthèse ont été proposées par la suite dans la littérature : sol-gel[2], émulsion[3], synthèse assistée par plasma[4], nanoetching-template[5], frittage isotherme[6], spray drying et co-précipitation[7]. Nous avons utilisé cette dernière méthode pour synthétiser nos matériaux, car elle aboutit à des oxydes lamellaires homogènes en composition et en morphologie[8]. Elle peut également être facilement transposée à l'échelle pilote ou industrielle et donne des matériaux qui présentent des masses volumiques tapées élevées, ce qui la rend pertinente dans le contexte des batteries Li-ion.

Les matériaux obtenus sont le plus souvent sous la forme d'agglomérats (particules secondaires), plus ou moins sphériques, de cristallites (particules primaires). Nous utilisons ici, et tout au long de ce manuscrit, le terme d'agglomérat en référant à un assemblage rigide de particules. Il y existe une confusion dans la littérature entre les termes *agglomérat* et *agrégat*[9]. Le premier terme est défini par The Chambers Science and Technology Dictionary[10], Rouquerol et al.[11] et la British Standards Institution[12] comme un assemblage rigide obtenu notamment par frittage, alors qu'un agrégat est un assemblage de particules faiblement liées entre elles (par des interactions de Van der Waals par exemple). C'est l'inverse pour Gerstner et al.[13] et la norme ISO 14887:2000[14]. Nous choisissons le terme agglomérat comme conseillé par Nichols et al.[9].

La synthèse comprend deux étapes : la première est la synthèse d'un précurseur hydroxyde,  $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ , effectivement réalisé par précipitation de sels métalliques, qui est ensuite calciné en présence d'une source de lithium pour obtenir la phase lithiée,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . La morphologie du précurseur d'hydroxyde métallique dicte celle des agglomérats. La seconde engendre le frittage des cristallites, laissant plus ou moins de porosité dans les agglomérats[15]. Nous avons tout d'abord mis en place et optimisé cette synthèse au CEA, afin d'obtenir des matériaux NMC performants composés d'agrégats sphériques homogènes. Au total, 50 synthèses ont été réalisées pour obtenir le matériau final. Le but ici n'est pas de toutes les décrire mais de présenter la voie de synthèse choisie, de donner une idée de l'approche *essai-erreur* couramment employée pour optimiser les paramètres de synthèse, et de présenter les techniques pour caractériser le matériau.

## I Mise en place et optimisation de la voie de synthèse pour l'obtention du précurseur hydroxyde $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ .

### I.1. Montage de co-précipitation.

Afin d'obtenir un hydroxyde triple, la précipitation simultanée des trois sulfates métalliques nécessite un contrôle minutieux du pH, ce qui est obtenu généralement par l'ajout d'une solution alcaline qui est, soit une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (voie carbonate), soit une solution de  $\text{NaOH}$  (voie hydroxyde). On ajoute également de l'ammoniaque comme agent chélatant, pour former le complexe  $[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ , et empêcher une précipitation séparée des métaux. Ici, nous avons choisi la voie hydroxyde car elle est préférée pour une utilisation industrielle.

Nous avons réalisé le contrôle du pH et des concentrations en réactifs avec un fermenteur de la marque Fermentec ®. Un schéma de principe est illustré par la Figure 2.1. Il est composé de quatre pompes péristaltiques (deux sont représentées sur la Figure 2.1) et d'un réacteur (3 L). Deux pompes permettent d'injecter de façon continue des réactifs dans le réacteur alors que deux autres sont activées par l'unité de commande en fonction des pH mesuré et de consigne. L'unité de commande permet également de fixer l'agitation de la solution contenue dans le réacteur (de 50 à 1 100 rotations par minute, ou rpm) et sa température ( $\leq 50$  °C). Un circuit a été mis en place pour faire buller un gaz (ici, de l'argon) dans le réacteur et les solutions afin d'inertier totalement le système.

Dans le cas présent, une solution (ratios métalliques molaires de 1:1:1) de sulfates de nickel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99$  % Sigma Aldrich), cobalt ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99$  % Sigma Aldrich) et manganèse ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 99-101 % Sigma Aldrich) est injectée continuellement par la pompe à un débit de 0.05 L/h dans le réacteur, qui contient initialement de l'eau distillée. Le débit est géré après calibration par les diamètres intérieurs et extérieurs des tuyaux utilisés. La solution de soude (Sigma Aldrich,  $\geq 98$  % Reagent grade) et d'ammoniaque (Sigma Aldrich, 28.0 – 30.0 %  $\text{NH}_3$  basis ACS Reagent) est injectée pour maintenir le mélange à pH constant.

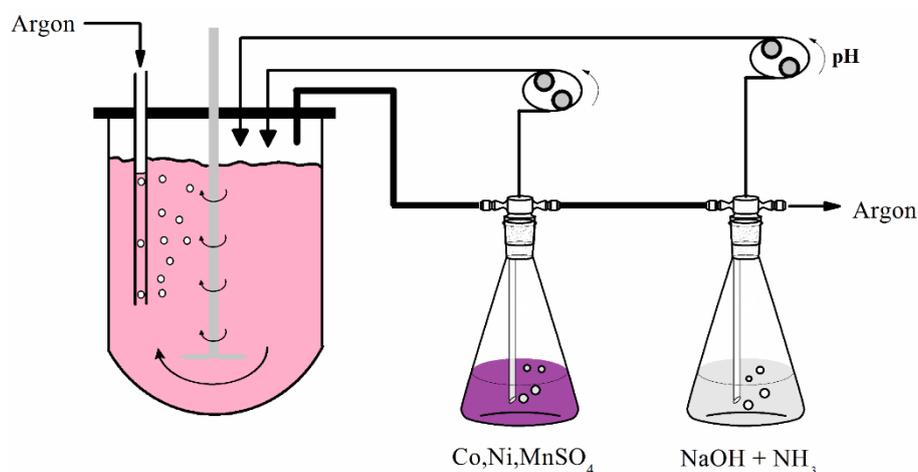


Figure 2.1: Schéma représentant le montage de co-précipitation.

Les premières synthèses ont pour but d'obtenir la bonne composition chimique et la bonne phase cristallographique. Le pH est régulé précisément entre 9.5 et 11.5 et la température du réacteur à 50 °C, valeurs qui se fondent sur les données de la littérature pour obtenir la précipitation simultanée des métaux de transition. Deux synthèses ont été réalisées avec les mêmes paramètres (pH = 11 et une vitesse d'agitation de 500 rpm) l'une sous air et sans désoxygéner les précurseurs, l'autre sous argon et après désoxygénation des réactifs. La première conduit à un précurseur de couleur caramel, difficile à broyer, et la seconde à un précurseur rose pâle, caractéristique des hydroxydes métalliques au cobalt et au manganèse et de  $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ [16]. La Figure 2.2 présente les diagrammes de diffraction X des matériaux calcinés à 900°C pendant 24 h à partir de ces deux précurseurs. Celui synthétisé sous air apparaît nettement moins cristallin et présente notamment un pic à  $2\theta = 31^\circ$  caractéristique de la phase spinelle, certainement dû à la formation d'oxydes de manganèse en présence d'oxygène[17–19]. Ce pic n'est pas présent dans la signature du matériau synthétisé sous argon. Elle présente une nette séparation des pics (006)/(102) et (018)/(110), ce qui est caractéristique de la structure lamellaire[20,21].

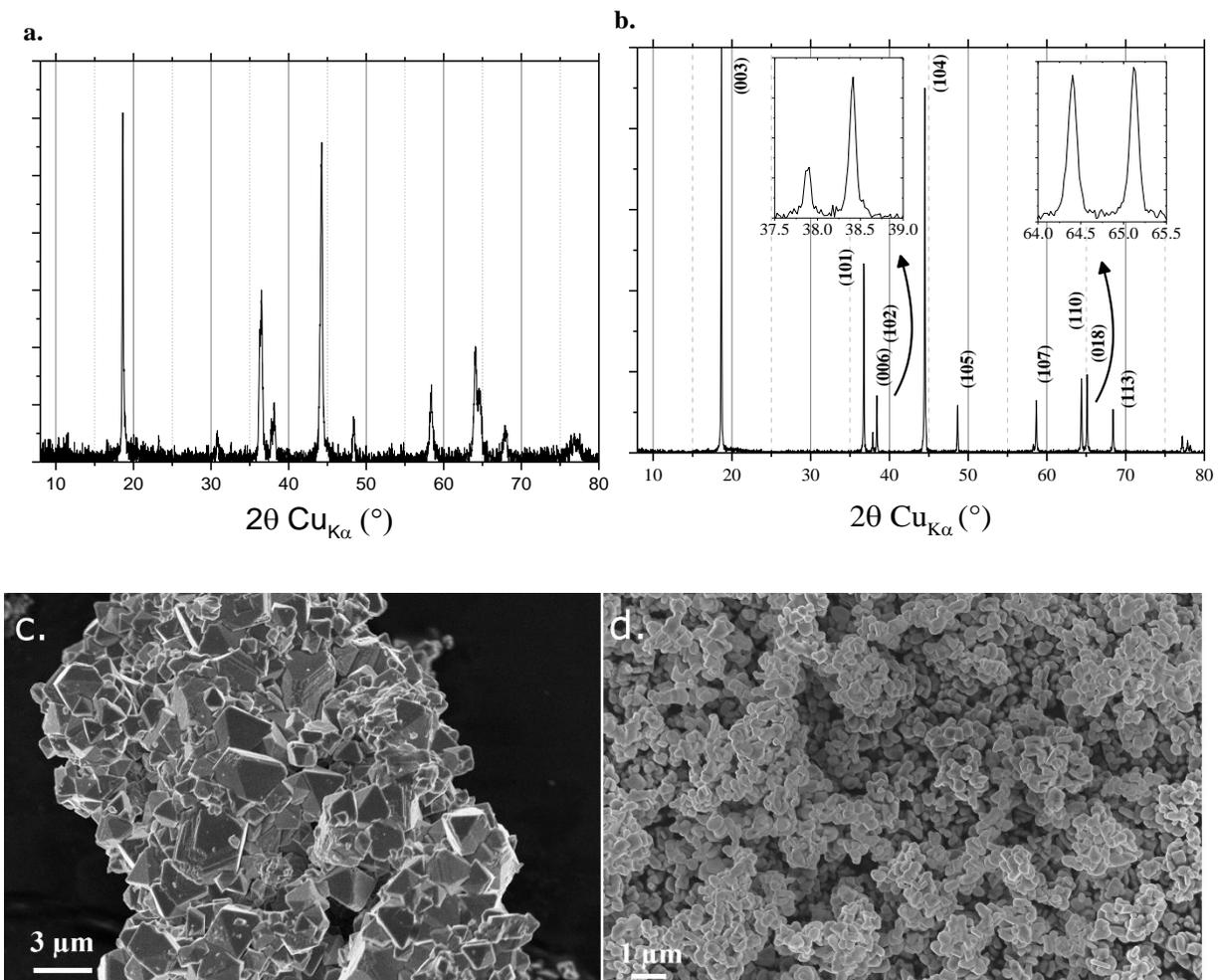


Figure 2.2 Diagrammes de diffraction X et clichés MEB des matériaux issus de l'hydroxyde synthétisé sous air (a. et c.) et après désoxygénation des réactifs et sous argon (b. et d.).

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB, Figure 2.2.c et d.) de ces deux matériaux supposent que la structure de leurs cristallites est largement différente. Le premier matériau est constitué de polyèdres micrométriques, morphologie caractéristique de la phase spinelle[22], alors que le second présente des particules fines qui ont une forme de plaquette. De ce fait, la désoxygénation des réactifs est nécessaire pour obtenir des matériaux lamellaires par co-précipitation hydroxyde.

Le matériau synthétisé ici a été testé en pile bouton (voir Annexe pour le détail de la réalisation des piles boutons) face au lithium métal. L'électrolyte utilisé est un mélange de carbonates EC :PC :DMC (1:1:1 en volume) avec le sel de lithium  $\text{LiPF}_6$  à une concentration de 1 M. Cet électrolyte a été utilisé tout au long du travail de thèse. La signature galvanostatique obtenue au premier cycle à un régime de charge/décharge de 1C (160 mA/g) correspond à celle attendue pour NMC entre 4.3 et 3 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (Figure 2.3.a). 166 mAh/g sont obtenus en charge contre 153 en décharge, ce qui correspond à une capacité irréversible d'environ 7.8 %. Après 100 cycles à 1C/1C sur la même plage de potentiels le matériau peut fournir en décharge 120 mAh/g, soit 78% de la capacité initiale (Figure 2.3.b). Il s'agit des valeurs attendues pour  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [18].

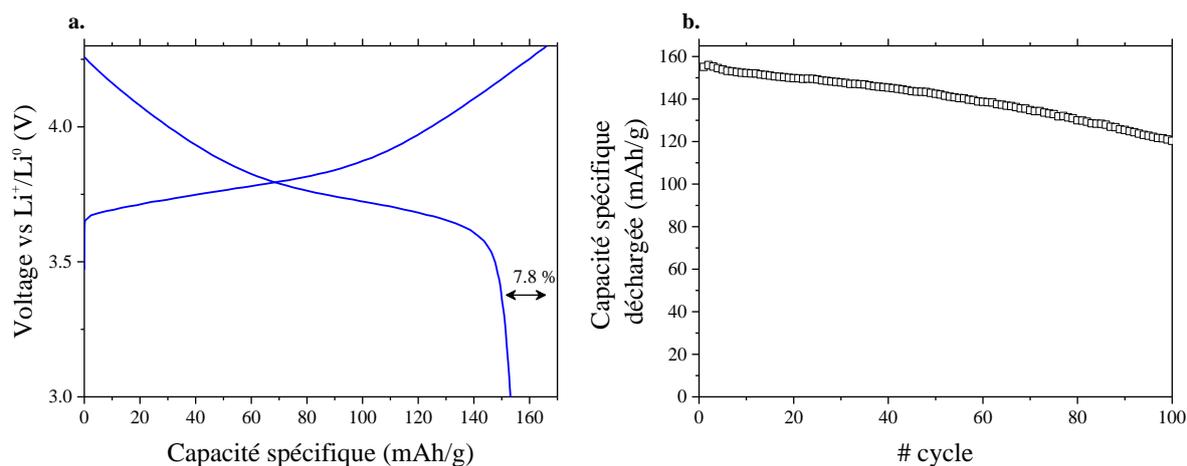


Figure 2.3. a. Signature galvanostatique obtenue entre 3.0 et 4.3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à C/10. b. Capacité spécifique déchargée sur 100 cycles à 1C/1C.

## I.2. Méthodologie d'essai-erreur pour obtention d'une morphologie sphérique.

En se plaçant dans la gamme de pH consignée dans la littérature et sous atmosphère inerte, nous sommes ainsi capables d'obtenir la phase cristallographique et la composition souhaitées. De nombreux paramètres influent sur la morphologie du précurseur : température, pH[7,23,24], concentration des solutions[7,24], vitesse d'agitation[7,24], temps d'injection[25,26] et temps de séjour dans le réacteur[23,27]. Ces derniers étant à relier à la géométrie du réacteur. L'influence de ces paramètres a été relatée dans la littérature pour de nombreuses compositions d'oxydes lamellaires, et un bon exemple de la méthodologie d'essai-erreur employée pour optimiser les paramètres de synthèse a été donné par Lee et al.[7]. Ils travaillent sur trois d'entre eux afin d'obtenir des particules secondaires sphériques

uniformes : pH entre 11 et 12,  $[\text{NH}_4^+]$  entre 0.12 et 0.36 mol/L et vitesse d'agitation entre 400 et 1 000 rpm. Les techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux sont la microscopie à balayage électronique et la masse volumique tapée, qui est considérée comme un bon indicateur de la sphéricité du matériau. Les trois paramètres étudiés impactent la morphologie des agglomérats et, au final, des sphères denses d'hydroxyde sont obtenues au pH le plus faible, et aux concentrations en ions  $\text{NH}_4^+$  et vitesse d'agitation les plus élevées. Il paraît toutefois compliqué de reproduire les résultats publiés tels quels car l'intégralité des paramètres, interdépendants, n'est pas communiquée. Nous avons donc choisi de travailler sur les paramètres suivants : vitesse d'agitation, pH et concentration en ions  $\text{NH}_4^+$  (exprimée par le rapport  $[\text{NH}_4^+]/[\text{MSO}_4]$ , avec  $[\text{MSO}_4]$  la concentration des sulfates métalliques fixée à 2 mol/L). L'influence d'autres paramètres (débit d'injection, quantité d'eau initialement présente dans le réacteur, mode d'injection de l'ammoniaque et temps de séjour dans le réacteur) a été également vérifiée. Comme elle est apparue faible, ils n'ont pas été soumis à une étude systématique.

La vitesse d'agitation a été envisagée tout d'abord comme étant le paramètre clé pour obtenir une distribution de tailles de particules homogènes. Nous avons fixé la valeur de pH à 11 et le rapport de concentration  $[\text{NH}_4^+]/[\text{MSO}_4]$  à 0.41 (conditions proches de celles de Lee et al.[7]). La Figure 2.4 montre l'impact de la vitesse d'agitation sur la distribution volumique de

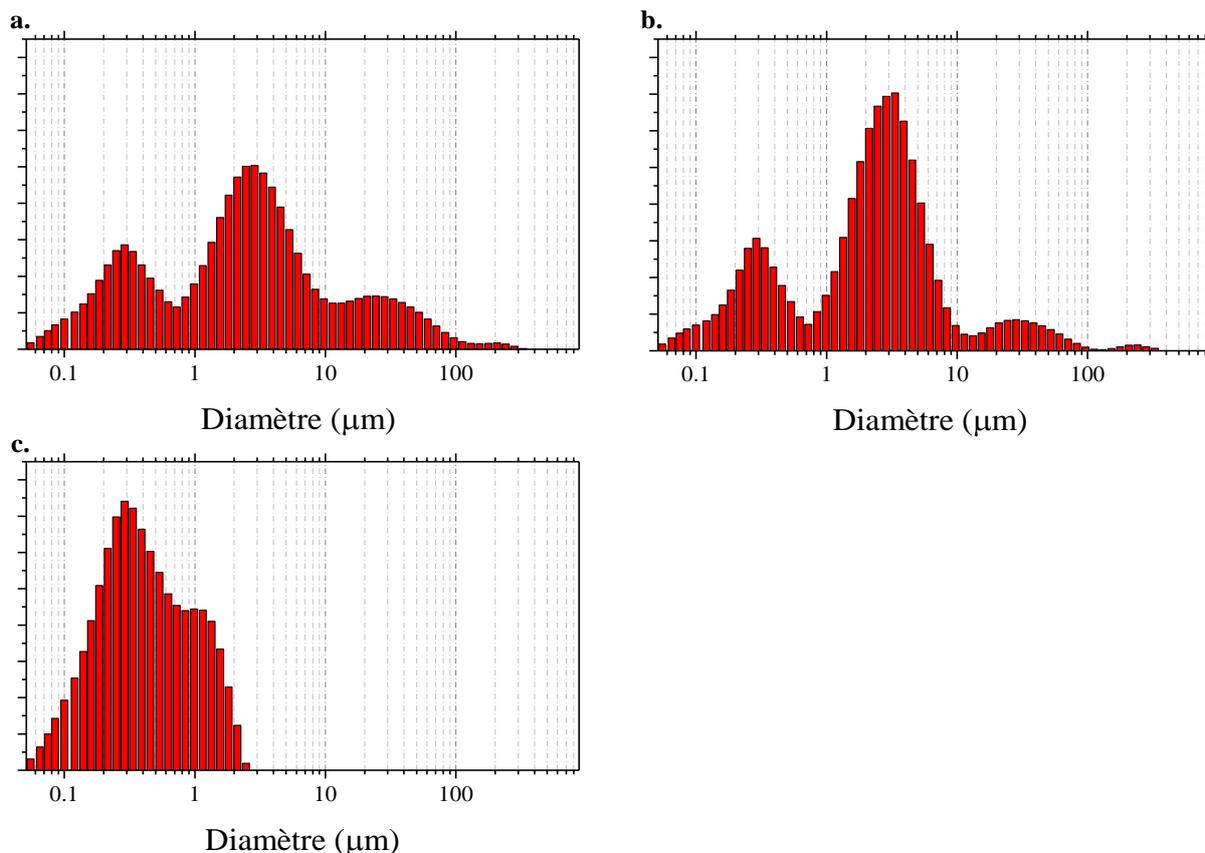


Figure 2.4 : Distribution de taille de particules pour les matériaux obtenus à pH = 11,  $[\text{NH}_4^+]/[\text{MSO}_4] = 0.41$ , pour des vitesses d'agitation de **a.** 200, **b.** 500, et **c.** 700 rpm.

tailles de particules mesurées par diffraction LASER sur les matériaux obtenus après calcination. De 200 à 500 rpm, la distribution est peu changée. Elle apparaît peu homogène, avec trois populations majoritaires centrées sur 300 nm, 3  $\mu\text{m}$  et 30  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le matériau obtenu à 700 rpm a lui une distribution de tailles de particules plus homogène, centrée sur 380 nm.

La mesure de distribution de tailles de particules est une mesure statistique et il est donc intéressant de quantifier des grandeurs caractéristiques, même si cela est rarement fait dans la littérature. La valeur du *span* peut par exemple quantifier l'étalement d'une distribution[28] :

$$\text{span} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (1)$$

où  $D_{90}$ ,  $D_{10}$  et  $D_{50}$  sont définis tels que  $x$  % du volume total des particules est attribué à des particules de diamètre inférieurs à  $D_x$ . Le *span* prend une valeur d'autant plus grande que la distribution est étalée. Pour la synthèse à 700 rpm, il vaut 3.0 alors qu'il vaut 10.3 et 9.7 pour les synthèses à 200 et à 500 rpm, respectivement. Il s'agit de valeurs élevées qui témoignent de la large dispersion des particules. On retrouve ce qui était ici visuellement évident, mais la valeur du *span* a été pour nous un indicateur essentiel tout au long de l'optimisation de la synthèse de  $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ .

Les clichés MEB de ces matériaux calcinés à 900 °C sous air sont présentés sur la Figure 2.5. Les matériaux sont constitués de cristallites fines sous formes de plaquettes (~ 300 nm de longueur, Figure 2.5.d) et quelques agglomérats sont visibles pour les matériaux obtenus à 200

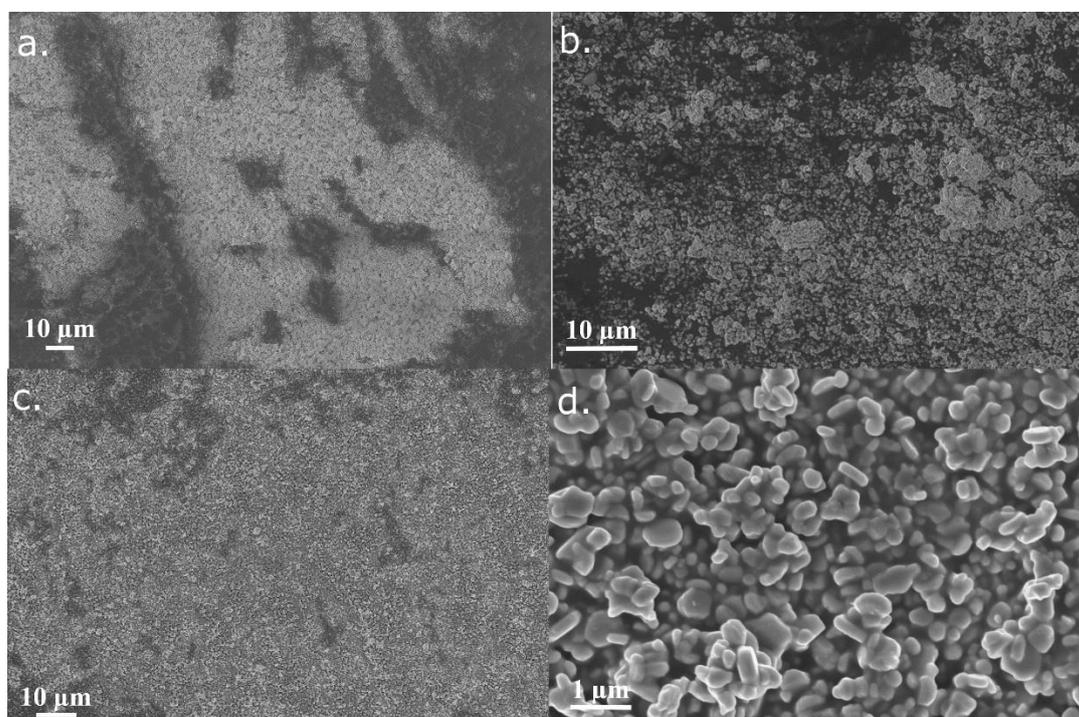
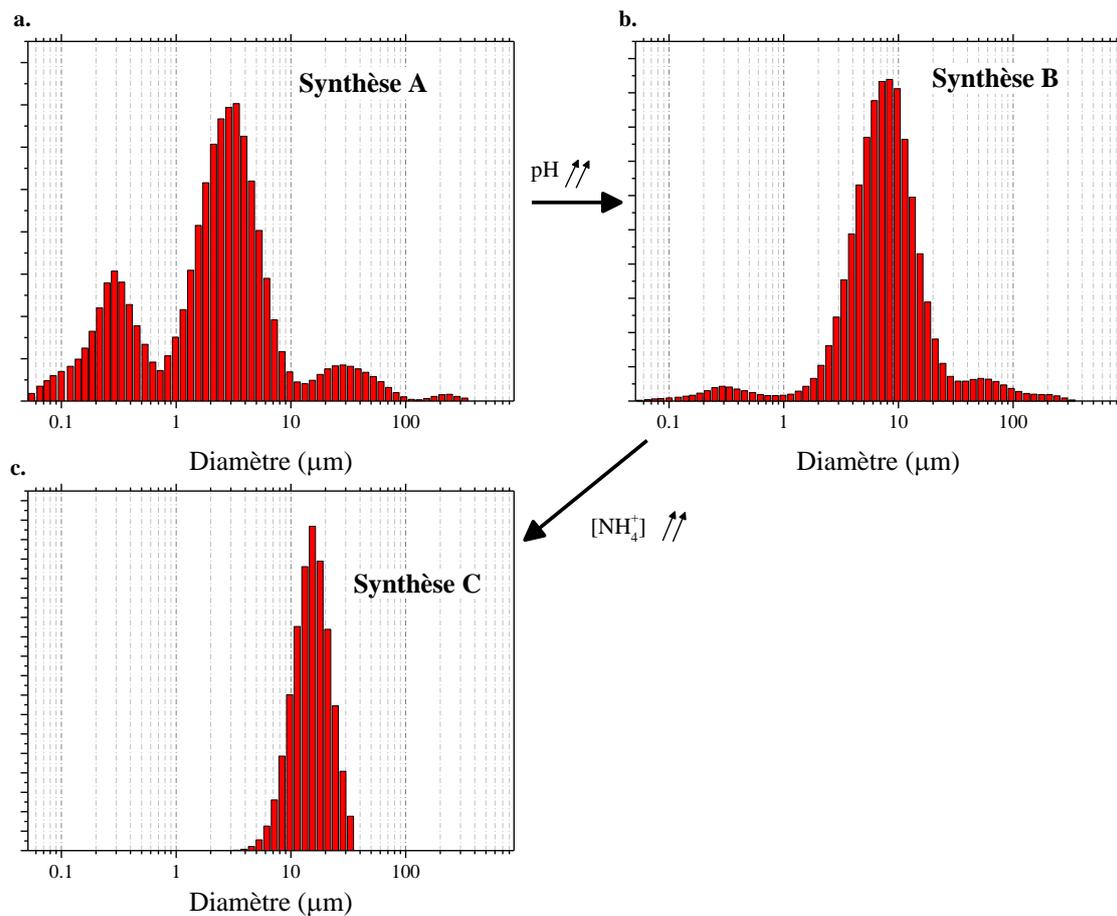


Figure 2.5 : Clichés MEB pour les matériaux obtenus à  $\text{pH} = 11$ ,  $[\text{NH}_4^+]/[\text{MSO}_4] = 0.41$ , pour des vitesses d'agitation de a. 200, b. 500, et c., d. 700 rpm.

et 500 rpm. L'agglomération est toutefois faible, et les morphologies ne sont pas sphériques. Le matériau synthétisé à 700 rpm est lui totalement désaggloméré. Excepté à forte vitesse, où l'énergie cinétique fournie empêche certainement toute agglomération, l'agitation apparaît comme n'ayant pas d'impact sur la morphologie dans les conditions de pH et de concentrations présentées ci-dessus. Les synthèses suivantes ont donc été réalisées à 500 rpm et sous différents pH et concentrations.

La Figure 2.6 montre des distributions de tailles de particules de trois synthèses représentatives après calcination. Les conditions expérimentales (A, B, et C) sont données dans la première colonne du tableau sous les graphiques. La synthèse A est celle qui a permis d'obtenir le matériau illustré par les Figure 2.4.b et Figure 2.5.b. Ici, nous avons abaissé le pH



	pH; rpm; [NH <sub>4</sub> ]/[MSO <sub>4</sub> ]	{D <sub>10</sub> ; D <sub>50</sub> ; D <sub>90</sub> } (µm)	span
A	{11; 500; 0.41}	{0.96; 19.45; 189.34}	9.7
B	{ <b>10</b> ; 500; 0.41}	{2.97; 7.57; 18.67}	2.1
C	{10; 500; <b>0.8</b> }	{9.08; 15.07; 23.84}	0.9

Figure 2.6 : Distributions en volume de tailles de particules pour les matériaux obtenus avec les conditions expérimentales A, B, et C. Tableau. 1ère colonne. Paramètres de pH, vitesse d'agitation (rpm) et de concentrations des synthèses (le paramètre changé entre deux synthèses est indiqué en gras). 2ème colonne. D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub> et D<sub>90</sub> (µm) des matériaux synthétisés. 3ème colonne. Span de la distribution de tailles de particules mesurée

(A → B) et augmenté la concentration en ions  $\text{NH}_4^+$  (B → C). On observe clairement un amincissement de la distribution, qui se centre autour de  $10 \mu\text{m}$ . L'abaissement du pH de 11 à 10 fait ainsi passer le *span* de 9.7 (synthèse A) à 2.1 (synthèse B). On retrouve également ici une valeur de pH dans la plage calculée par Bomme et al.[23] pour l'obtention de particules sphériques et denses de  $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ . Il existe toutefois encore deux populations non-négligeables de particules de diamètre inférieur à  $1 \mu\text{m}$  et supérieur à  $30 \mu\text{m}$ . Ces populations ne sont plus présentes lorsque la concentration en ions  $\text{NH}_4^+$  est doublée (synthèse C). La distribution est resserrée comme le témoignent les valeurs de *span* (0.9) et de diamètres  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ , et  $D_{90}$  qui valent 9.08, 15.07, et  $23.84 \mu\text{m}$ , respectivement.

La Figure 2.7 illustre les clichés MEB du matériau obtenu par les synthèses B et C (a-b. et c-d., respectivement). On peut constater que l'agglomération n'est ni régulière, ni sphérique dans le cas de la synthèse B. Le matériau obtenu par la synthèse C est lui composé d'agglomérats plus homogènes. Ces observations sont bien illustrées par la valeur de masse volumique tapée qui passe de  $0.6$  à  $1.4 \text{ g/cm}^3$  entre les synthèses B et C. Deux matériaux relativement similaires en granulométrie LASER peuvent ainsi présenter des morphologies totalement en différentes. La mesure de distribution de tailles de particules est fondée sur une mesure du volume des particules pour calculer leur diamètre, en supposant des particules sphériques. Il s'agit d'une mesure statistique qui part de l'hypothèse forte de sphéricité. Cet exemple montre bien qu'il est nécessaire de la vérifier par des techniques complémentaires, notamment par une visualisation MEB.

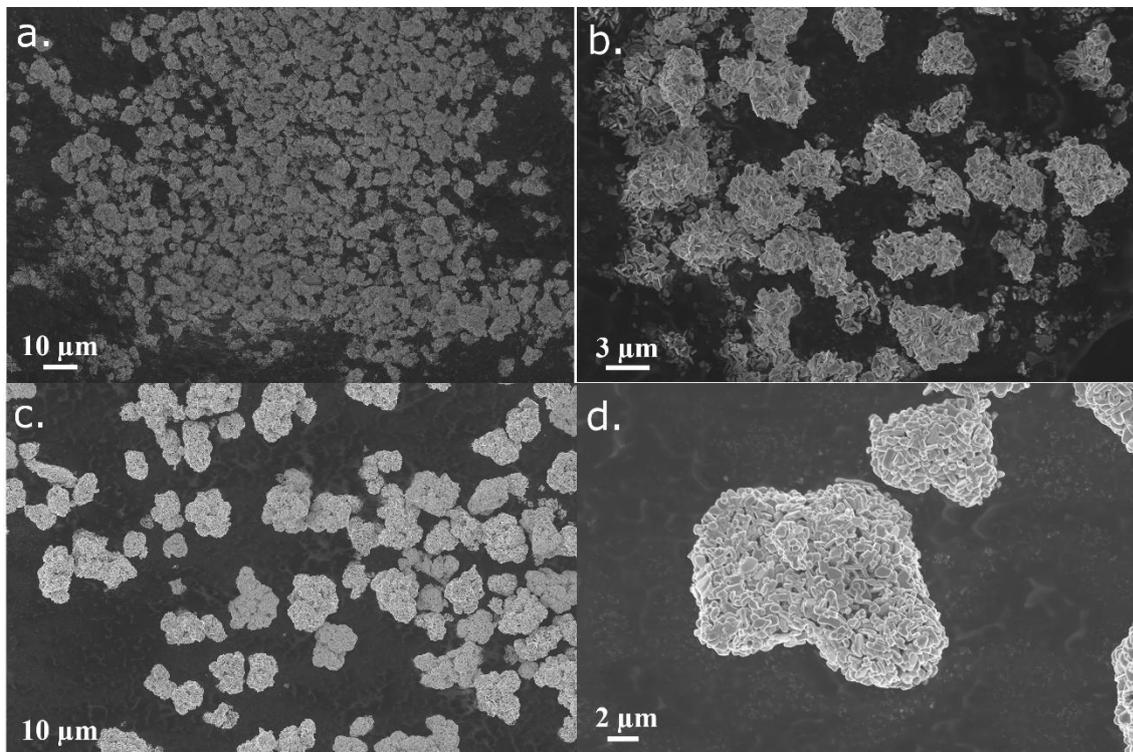
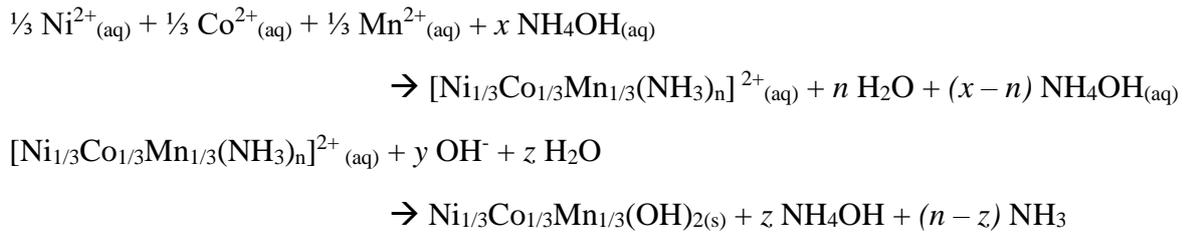


Figure 2.7 : Clichés MEB pour les matériaux obtenus dans les conditions B(a. et b.) et C (c. et d.).

Il est montré ici que pour affiner la distribution de tailles de particules, il a été nécessaire de diminuer le pH à 10 et de doubler la concentration en ammoniacque. Ces tendances sont celles déjà observées par Lee et al.[7]. L'ammoniacque avait initialement été décrite comme un agent chélatant qui permet d'obtenir un hydroxyde triple homogène en composition, son impact fort sur la morphologie des agglomérats obtenus a été décrit par la suite dans la littérature. Après l'étape de complexation,  $[M(NH_3)_n]^{2+}$  réagit avec les ions  $OH^-$  présents en solution pour libérer lentement les ions métalliques et former le précipité hydroxyde[7,20]. Pour la composition (1:1:1), le processus complet est le suivant :



La seconde étape a été décrite comme un équilibre dynamique de dissolution-recristallisation (de type murissement d'Oswald) qui tend à favoriser les particules larges et denses de  $M(OH)_2$  au détriment des plus petites[23,29]. Les petites particules de précipité se dissolvent pour recristalliser à nouveau sur les agglomérats plus larges, afin de minimiser l'énergie libre de surface. La solubilité du complexe et la concentration en ion  $NH_4^+$ , en impactant le second équilibre, jouent donc un rôle déterminant dans l'obtention de particules d'hydroxyde sphériques et denses.

La Figure 2.8 montre la morphologie du précurseur obtenu à ce stade (synthèse C dans la Figure 2.6). On peut constater qu'il est constitué d'agrégation de plusieurs agglomérats, ce qui lui donne une morphologie peu sphérique. Ceci impacte négativement la morphologie des agglomérats du matériau lithié par la formation de joints de grains entre les agglomérats alors que l'on voudrait que l'étape de calcination ne détermine que la morphologie *intra*-agglomérat. Ceci est particulièrement visible sur le cliché MEB du matériau (Figure 2.7) et se traduit par un  $D_{50}$  élevé.

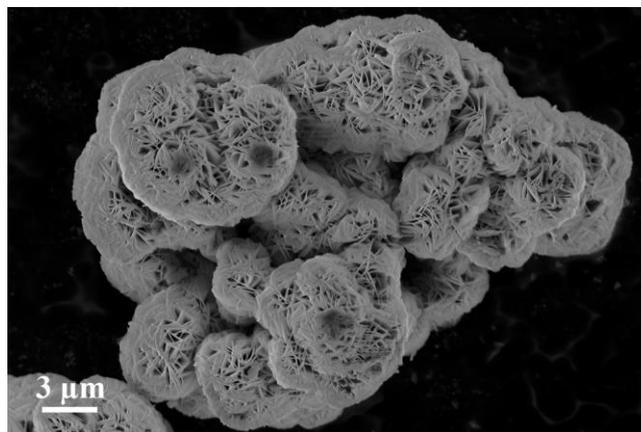


Figure 2.8 : Cliché MEB pour du précurseur  $Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}(OH)_2$  obtenu à  $pH = 10$ , 500 rpm, et pour un ratio  $[NH_4^+]/[MSO_4]$  de 0.8.

Il n'a pas été observé d'effet de la vitesse d'agitation sur les conditions de synthèse C, alors qu'il s'agit d'un paramètre de choix dans la littérature pour travailler sur la morphologie des matériaux. Nous avons alors changé la forme de la pale d'agitation. Les clichés de la première et de la seconde pale sont illustrées par les Figure 2.9 a. et b., respectivement. La première est constituée de 6 pales droites alors que la seconde comporte 2 pales incurvées. Les pales droites créent un écoulement radial fortement turbulent (voir Figure 2.9 bas) là où les pales incurvées produisent un écoulement axial, plus adéquat pour l'homogénéisation des mélanges de faible viscosité[30].

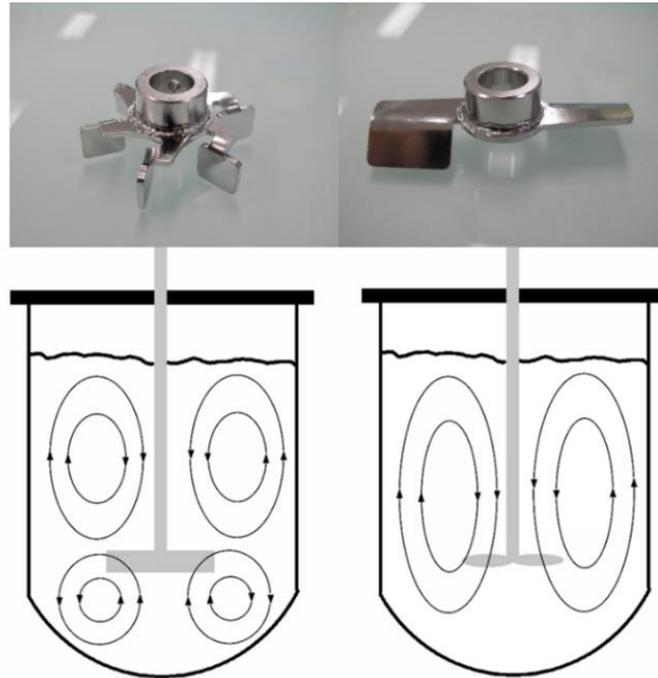


Figure 2.9 : Clichés des hélices d'agitation utilisées avec des pales droites (gauche) et incurvées (droite) et les écoulements qui en résultent dans le réacteur.

Une comparaison des granulométries des précurseurs obtenus sous écoulement radial et axial est présentée sur la Figure 2.10. Il a également été nécessaire d'augmenter la vitesse d'agitation de 500 rpm à 1 000 rpm pour l'écoulement axial. On peut voir que la distribution de tailles de particules obtenues avec les pales incurvées est plus fine (*span* de 0.7 contre 0.9), centrée sur un  $D_{50}$  plus faible (7.87  $\mu\text{m}$  contre 18.59  $\mu\text{m}$ ).

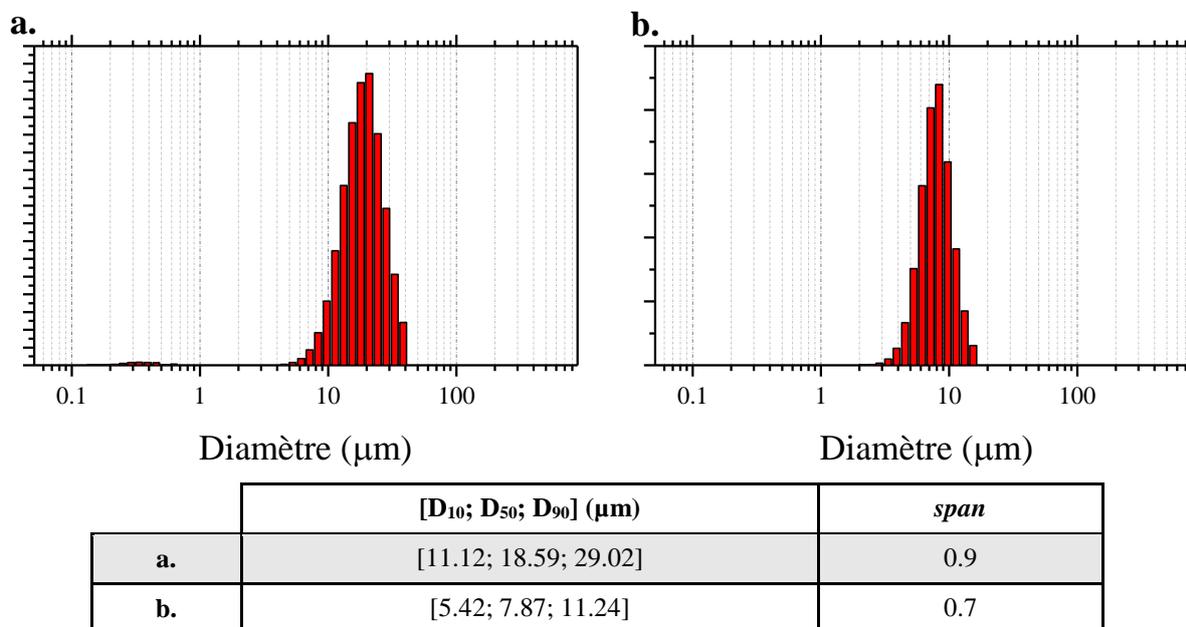


Figure 2.10 : Distribution de taille de particules pour les précurseurs obtenus à  $\text{pH} = 10$ ,  $[\text{NH}_4^+]/[\text{MSO}_4] = 0.8$ , et **a.** 500 rpm avec les pales droites et **b.** 1 000 rpm et les pales incurvées.

Surtout, les clichés MEB (Figure 2.11) montrent que les pales incurvées donnent un matériau composé d'agglomérats sphériques homogènes en morphologie, ce qui est reflété par les masses volumiques tapées des matériaux calcinés (1.7 contre 1.4  $\text{g}/\text{cm}^3$ ). Il est intéressant de voir à quel point la géométrie d'hélice importe dans la synthèse par co-précipitation. Elle impacte également directement la vitesse d'agitation utilisée : il a fallu la doubler pour obtenir une agglomération acceptable lors du changement de pale. Ce « paramètre » n'est jamais considéré dans la littérature. Au final, le précurseur présenté sur la Figure 2.11 est le précurseur utilisé pour la suite de ce travail de thèse.

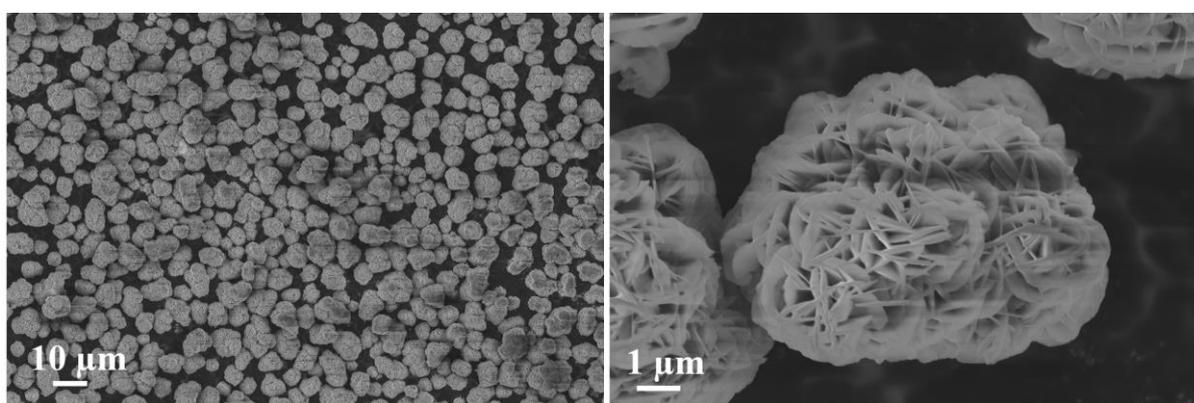


Figure 2.11 : Clichés MEB du précurseur obtenu avec les pales incurvées, à comparer avec la Figure 2.8.

Ce travail de synthèse a permis de mettre en place la co-précipitation du précurseur hydroxyde de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , et surtout de présenter les techniques qui permettent d'étudier les morphologies obtenues. La mesure de distribution de tailles de particules par diffraction LASER est une mesure statistique qui permet de rendre compte de l'ensemble de la population des agglomérats synthétisés. Elle donne accès à de nombreuses grandeurs statistiques pour étudier les poudres, mais est en revanche fondée sur l'hypothèse forte de la sphéricité des particules mesurées, et doit donc être accompagnée d'autres techniques complémentaires, notamment la visualisation MEB. La masse volumique tapée est également largement utilisée dans la littérature pour qualifier un matériau. Au cours de notre travail, elle n'est pas apparue très fiable en termes de reproductibilité (probablement en raison de la trop faible quantité,  $\approx 3$  g, de matériau que nous avons utilisé) et n'est pas apparue capable de donner des informations précises sur la morphologie obtenue. Elle n'a donc été utilisée qu'en complément de la diffraction LASER et du MEB.

### I.3. Comparaison des performances avec une référence commerciale après calcination à 900°C.

Le meilleur précurseur obtenu a été calciné à 900 °C en présence de LiOH.H<sub>2</sub>O pendant 24 heures sous air pour obtenir LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>. Il sera dénommé NMC900 d'ici à la fin de ce manuscrit. L'analyse élémentaire par spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP) donne un ratio de métaux de transition (Ni:Mn:Co) de (0.34:0.34:0.32), ce qui correspond à la stœchiométrie souhaitée. Le diagramme de diffraction X de ce matériau est illustré par la Figure 2.12. Il peut être indexé par une structure lamellaire de type  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> (groupe d'espace R-3m). Plusieurs outils ont été décrits dans la littérature pour qualifier la *qualité* de la structure lamellaire à partir du diagramme de diffraction X[20,21,31,32].

Tout d'abord, on peut constater une nette séparation des pics (006)/(102) et (018)/(110) caractéristique des structures bien ordonnées (cartouche). Le *R-factor* – défini par le rapport des intensités : [(102) + (006)]/(101) – est également décrit comme un bon indicateur de la qualité de la structure hexagonale du matériau. Plus il est faible (< 0.45), meilleur est l'arrangement hexagonal. Ici il vaut 0.3876, ce qui est une valeur faible indiquant la bonne qualité du matériau obtenu.[33] Le ratio des intensités des pics (003) et (104) est également un bon indicateur du désordre cationique (échange Ni<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup>) dans la structure[31,34]. Ici, il est de 1.6 (> 1.2) ce qui indique un faible désordre structural.

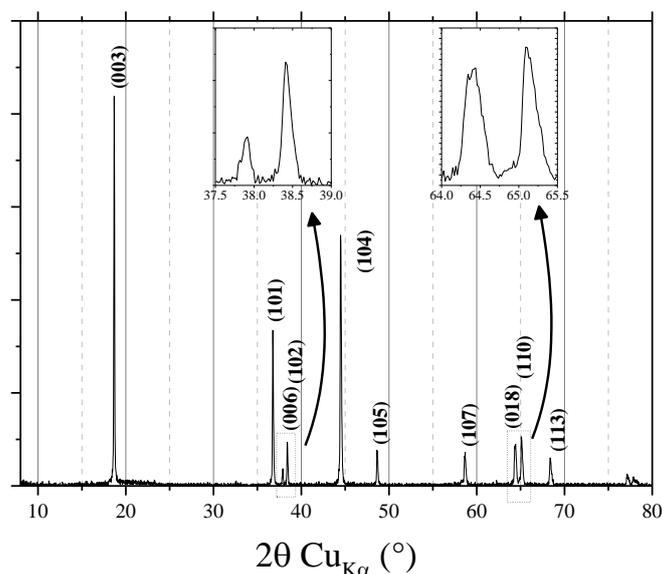


Figure 2.12. Diagramme de diffraction X de NMC900.

La Figure 2.13 montre les clichés MEB et la distribution de tailles de particules de ce matériau. Il a conservé la morphologie sphérique du précurseur. Les agglomérats sont faits de cristallites en forme de plaquettes d'épaisseur de 100 à 150 nm et de longueur de 500 à 800 nm, qui laisse une porosité apparente dans la particule secondaire. Cette morphologie en plaquettes est celle communément décrite dans la littérature, elle provient de la croissance anisotrope des cristallites en présence de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>[29]. On peut notamment deviner sur la Figure 2.13.d le

caractère très orienté de ces plaquettes (présence de stries). La distribution de tailles de particules est, elle, proche de celle du précurseur (Figure 2.11.b) même si on peut noter un léger étalement des distributions de diamètres : les valeurs  $[D_{10}; D_{50}; D_{90}]$  passent de  $[5.42; 7.87; 11.24]$  à  $[4.95; 9.76; 19]$  ( $\mu\text{m}$ ) après calcination et de la même façon, le *span* vaut 0.739 et 1.44 pour le précurseur et NMC900, respectivement.

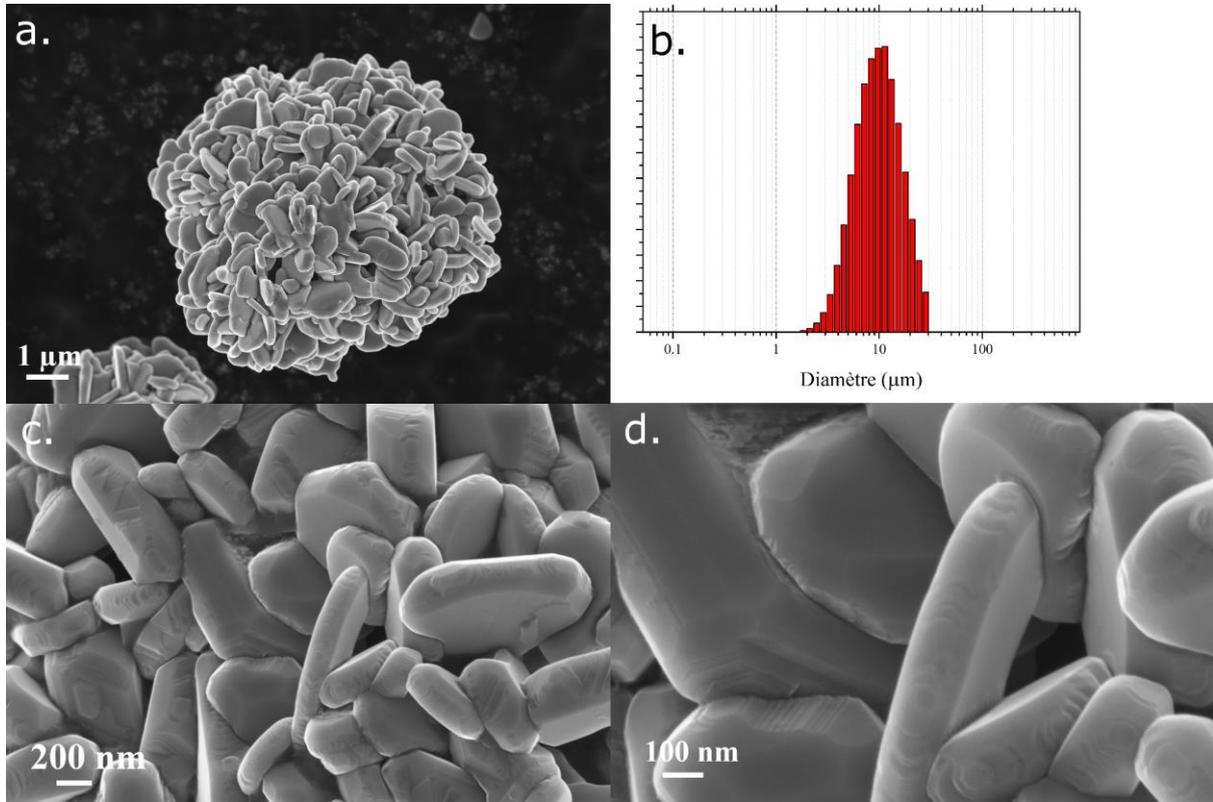


Figure 2.13 : a., c., d Clichés MEB et b. distribution de tailles de particule de NMC900.

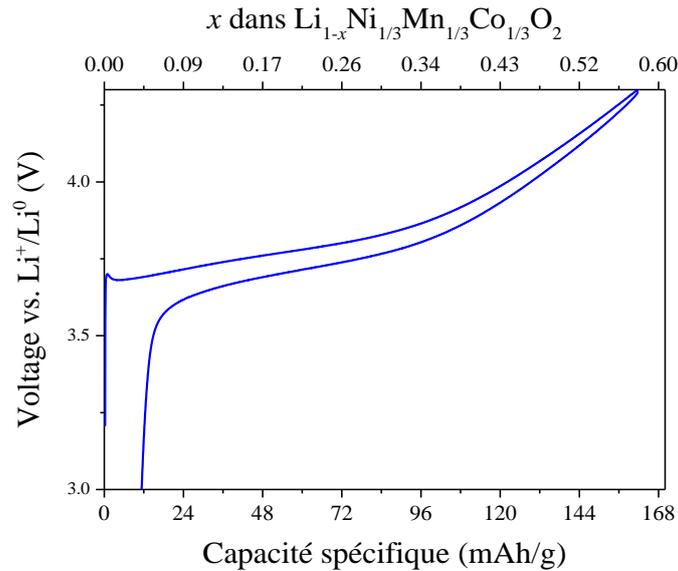


Figure 2.14 : Signature galvanostatique de NMC900 obtenue entre 3.0 et 4.3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  à C/10.

Le matériau calciné a ensuite été testé en pile bouton face au lithium métal. Le potentiogramme du premier cycle obtenu à un régime de charge/décharge de C/10 est présenté par la Figure 2.14. 161 mAh/g sont obtenus sur cette plage de potentiel en charge alors que 151 mAh/g peuvent être récupérés en décharge. Cela correspond à un cyclage sur  $x = 0.57$  ions lithium en charge, avec  $x$  défini dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . La capacité irréversible est de 6.4 % ce qui se situe dans l'ordre de grandeur des valeurs obtenues communément. Cela signifie que 0.03 ions lithium ne peuvent pas être réinsérés dans la structure, en l'absence de phénomènes irréversibles non liés à l'insertion/la désinsertion du lithium (type dégradation de l'électrolyte).

La Figure 2.15 illustre les courbes galvanostatiques obtenues sur NMC900 à des régimes de décharge croissants de C/10 à 30C. La procédure de cyclage est la suivante : les cycles successifs consistent en une charge à C/10 suivie d'une décharge à un courant de plus en plus élevé. La charge à régime lent permet d'assurer que le matériau retrouve le même état entre chaque décharge (voir Tableau 2-1). Entre les différents régimes, le profil de décharge conserve la même allure générale. La polarisation juste au début de décharge augmente avec le courant et est ensuite conservée tout au long de la décharge. L'intensité du courant appliqué change également la courbure du potentiel, ce qui conduit à la diminution de la capacité déchargée. Cette courbure est communément vue comme un effet de la limitation du flux des espèces ioniques qui doit satisfaire la demande en charges.

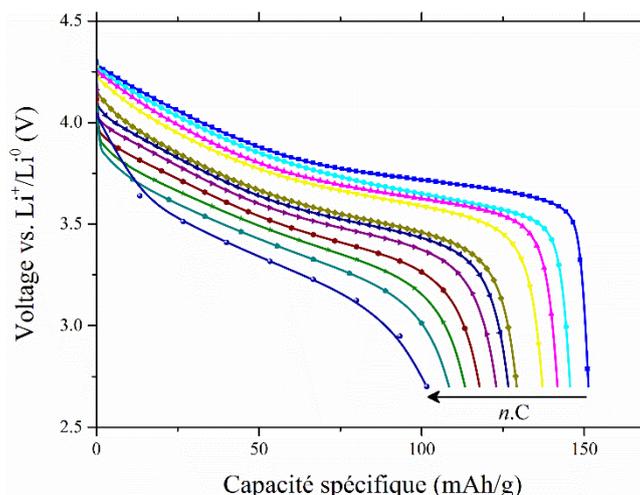


Figure 2.15 : Signatures galvanostatiques de NMC900 obtenues en décharge entre 2.7 et 4.3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  à C/10, C/2, 1C, 2C, 5C, 7C, 10C, 15C, 20, 25C, 30C.

Les capacités spécifiques obtenues en décharge sont données dans le Tableau 2-1 avec les capacités spécifiques rechargées à C/10, ainsi que le rendement. La capacité en fonction du régime de décharge est tracée sur la Figure 2.16, avec rapportées pour comparaison les capacités trouvées dans la littérature dans des travaux consacrées aux performances en puissance de matériaux NMC[1,5,33,35–42]. Les performances correspondent à ce que l'on peut attendre d'un matériau NMC, même s'il est difficile de comparer différentes études du fait des différences de procédure de cyclage, notamment concernant la plage de potentiels qui est souvent étendue à 4.4 ou 4.6 V[1,36,37,41]. Les électrodes ne contiennent également pas le même ratio massique d'additifs et de matériau actif, avec très souvent seulement 80 % en masse de NMC, contre 92 % dans notre étude. Aussi, certains auteurs visent à produire des matériaux sous des morphologies particulières, qui sont souvent très poreuses, pour atteindre des performances en puissance élevée[38,41]. Les matériaux étudiés en puissance et qui se rapprochent le plus de ceux que nous avons obtenus se retrouvent chez Li et al.[5] et Wu et al.[35]. Les premiers obtiennent des capacités spécifiques de 143.5 mAh/g et 135.5 mAh/g à 2C et 5C, respectivement. Les seconds travaillent sur des monocouches (épaisseur d'électrode  $\approx$  diamètre de la particule de matériau actif) et obtiennent des capacités spécifiques élevées de 150 mAh/g à 1C et 130 mAh/g à 10C.

**Tableau 2-1 : Capacités spécifiques déchargées de NMC900 en mAh/g et % de la capacité initialement déchargée à C/10 aux différentes vitesses de décharge appliquées et capacités spécifiques rechargées à C/10 à la charge suivante.**

Régime (n.C)	Capacité déchargée (mAh/g)	% de capacité à C/10	Capacité rechargée (mAh/g)	Rendement
0.1	151.2	100	152.3	0.993
0.5	145.7	96.36	146.4	0.995
1	141.7	93.72	142.3	0.996
2	137.1	90.67	137.7	0.996
5	129.3	85.52	129.9	0.995
7	126.7	83.80	127.4	0.995
10	122.9	81.28	123.8	0.993
15	117.9	77.98	118.7	0.993
20	113.2	74.86	114.1	0.992
25	108.4	71.69	109.2	0.993
30	101.4	67.06	102.3	0.991

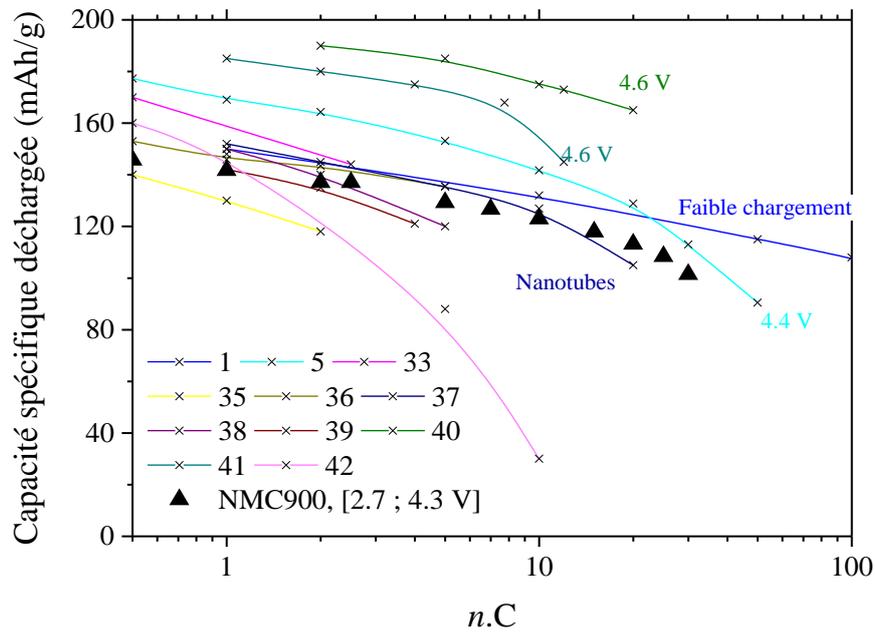


Figure 2.16 : Capacités spécifiques en décharge obtenues à différentes vitesses de décharge pour NMC900 (triangle noir) et dans la littérature pour les références [1,5,33,35–42].

## II Etape de calcination : contrôle du frittage des cristallites.

Le but de cette partie des travaux de thèse était d'obtenir des matériaux NMC qui diffèrent uniquement de par leur microstructure. A partir de la synthèse par co-précipitation, deux voies sont possibles : faire grossir les agglomérats en changeant les concentrations en réactifs et le temps de séjour dans le réacteur[26], ou changer la forme des cristallites en jouant sur la température de calcination de l'hydroxyde[15,17,43,44]. Nous avons choisi cette seconde option car elle permet d'obtenir des facteurs de forme variés pour les cristallites et pose ainsi de nombreuses questions quant à la surface électroactive du matériau, la géométrie de l'espace de diffusion solide des ions lithium ou encore l'imprégnation de l'électrolyte.

### II.1. Changement de la température de calcination.

Le précurseur obtenu à la fin de la première partie a été calciné à 850, 950, 1 000, et 1 100 °C pendant 24 heures sous air. Les oxydes lamellaires ainsi obtenus sont dénommés NMC850, NMC950, NMC1000, et NMC1100, respectivement. NMC900 déjà présenté ci-dessus complète la gamme de températures de calcination. La Figure 2.17 illustre leurs diagrammes DRX normalisés. Ils peuvent tous être indexés par une structure lamellaire de type  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> (groupe d'espace R3m). Ils présentent tous une nette séparation des pics (006)/(102) et (018)/(110) caractéristique des structures lamellaires bien ordonnées (inserts). La largeur à mi-hauteur des pics est réduite avec la température, ce qui indique le grossissement des cristallites.

Tableau 2-2 : Facteurs de qualité  $I_{003}/I_{104}$  et  $(I_{102}+I_{006})/I_{101}$  pour NMC850-900-950-1000-1100.

	$I_{003}/I_{104}$	$(I_{102}+I_{006})/I_{101}$
<b>NMC850</b>	1.85	0.41
<b>NMC900</b>	1.55	0.39
<b>NMC950</b>	1.48	0.40
<b>NMC1000</b>	1.21	0.45
<b>NMC1100</b>	1.15	0.53

Les valeurs des facteurs de qualité DRX sont inscrites dans le Tableau 2-2. Excepté pour NMC1100, les valeurs des ratios d'intensité des pics (003)/(104) sont toutes supérieures ou égales à 1.2, ce qui indique que la structure lamellaire est bonne avec peu de mélange cationique Li<sup>+</sup>/Ni<sup>2+</sup>. Il est de 1.85 pour NMC850, 1.55 pour NMC900, 1.48 pour NMC950, et 1.21 pour NMC1000 et décroît donc avec la température. Si on s'en tient à ce seul indicateur, la calcination à 850°C conduit donc à la *meilleure* structure lamellaire tandis qu'une augmentation de la température de calcination induit du désordre dans la structure. Le *R-factor* prend toutefois sensiblement la même valeur pour NMC850, 900 et 950 : 0.41, 0.39, et 0.40, respectivement. Il augmente (0.45) pour NMC1000, il s'agit de la limite haute des phases hexagonales ordonnées[43]. Les indicateurs de NMC1100 sont, eux, mauvais : 1.15 pour le ratio  $I_{003}/I_{104}$  et 0.53 pour le *R-factor*. A cette température de calcination, la phase cristalline est désordonnée avec un fort taux de mélange cationique. L'analyse chimique par ICP de ces matériaux donne un même ratio molaire Ni :Mn :Co de 0.34 :0.34 :0.32, confirmant que l'étape de calcination ne change pas la stœchiométrie en métaux souhaitée.

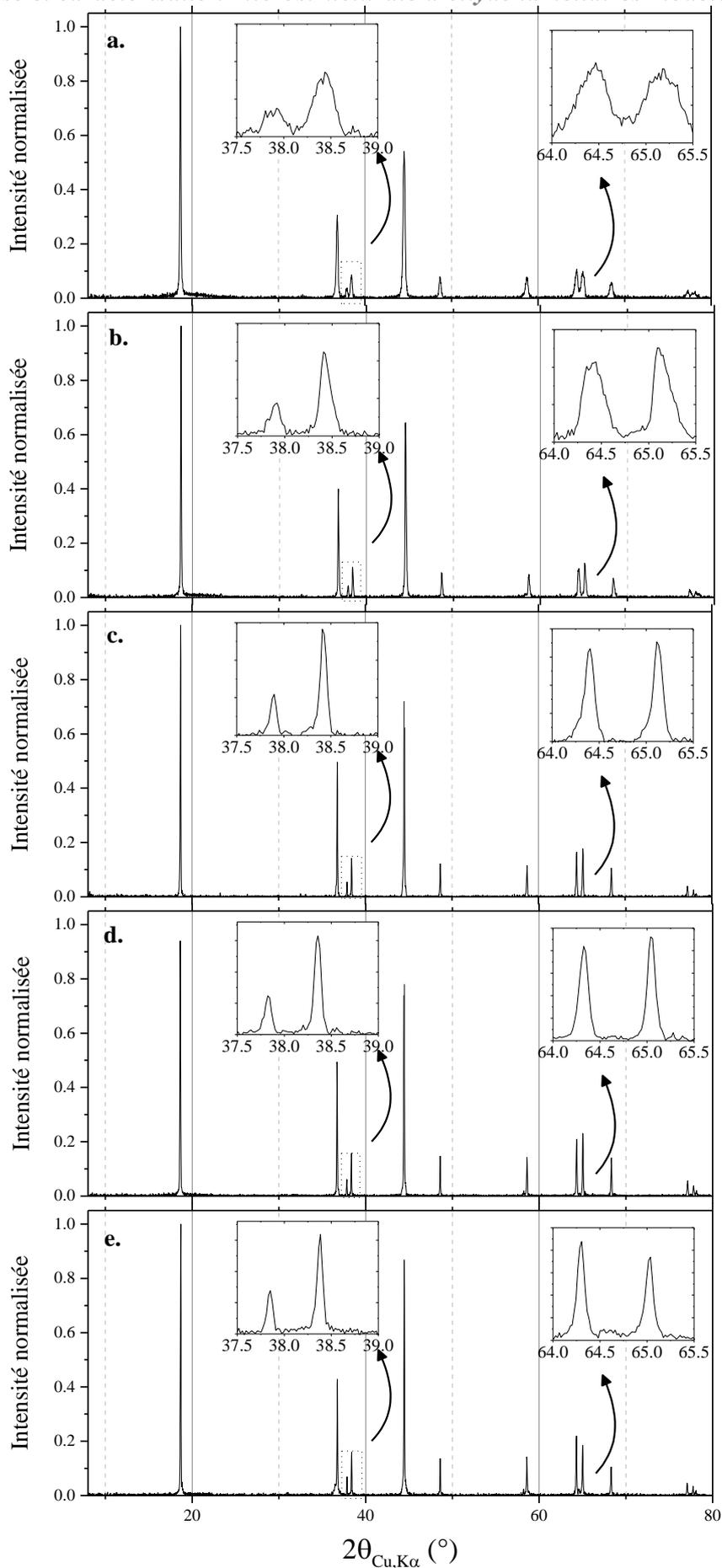


Figure 2.17 : Diagrammes de diffraction aux rayons X des matériaux calcinés : **a.** NMC850, **b.** 900, **c.** 950, **d.** 1000, et **e.** 1100.

Les distributions de tailles de particules des matériaux calcinés à 850, 900, 950, et 1 000°C sont illustrées par la Figure 2.18 et les grandeurs caractéristiques dans le Tableau 2-3. Les distributions ont globalement la même forme que celle du précurseur (Figure 2.10), même si on observe un élargissement avec la température de calcination : la valeur du *span* passe ainsi de 0.9 à 1.4 entre une calcination à 850°C et 900°C, puis 1.7 à 2.1 pour NMC950 et NMC1000 respectivement. Le  $D_{10}$  reste constant entre les matériaux, alors que le  $D_{90}$  augmente : 10.89  $\mu\text{m}$  pour NMC850, 19  $\mu\text{m}$  pour NMC900, 24.70  $\mu\text{m}$  pour NMC950 et pour 23.70  $\mu\text{m}$  pour NMC1000. L'étalement des distributions de taille de particules provient donc de la formation de joints de grains entre différents agglomérats plutôt que d'un éclatement des agglomérats en particules plus petites par le frittage. Les valeurs statistiques des distributions de tailles de particules sont récapitulées dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 : Valeurs statistiques des matériaux obtenus.

	$[D_{10}; D_{50}; D_{90}]$ ( $\mu\text{m}$ )	<i>span</i>
<b>NMC850</b>	[4.56; 7.06; 10.89]	0.8971
<b>NMC900</b>	[4.95; 9.76; 19]	1.44
<b>NMC950</b>	[5.34; 11.71; 24.70]	1.652
<b>NMC1000</b>	[4.53; 9.33; 23.70]	2.056

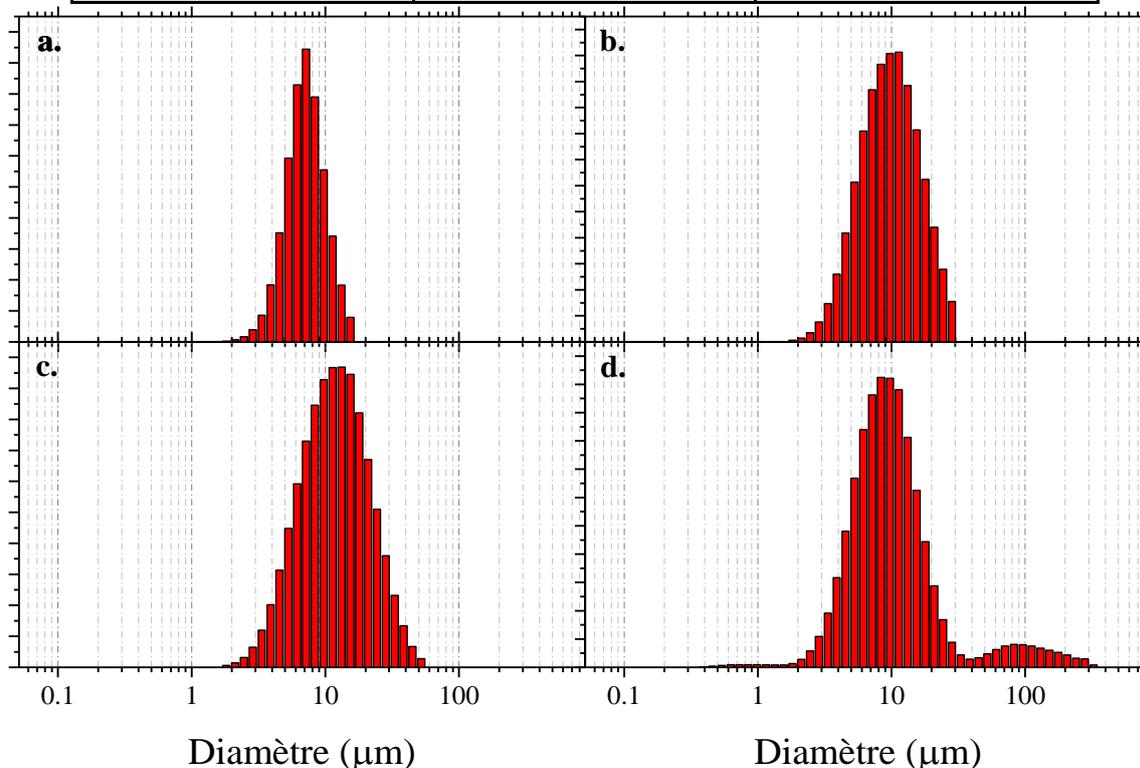


Figure 2.18 : Distribution de taille de particules mesurées par diffraction LASER pour les matériaux calcinés à a. 850°C, b. 900°C, c. 950°C et d. 1 000°C.

Les clichés MEB des matériaux sont présentés par la Figure 2.19. La morphologie sphérique des agglomérats est globalement conservée pour NMC850-900-950-1000. La différence entre ces matériaux provient de la forme des cristallites qui les constituent. NMC850 est fait de plaquettes fines Figure 2.19.a, a' d'une épaisseur de 60-80 nm et d'une longueur de 700-1 000 nm. L'augmentation de température à 900°C entraîne l'épaississement et le raccourcissement des plaquettes. Les agglomérats NMC850 et NMC900 présentent une large porosité visible sur les clichés MEB. Les matériaux NMC950 et NMC1000 sont eux formés de larges cuboïdes micrométriques qui laissent peu de porosité dans les agglomérats. D'après les clichés, NMC950 présente probablement une porosité interne là où NMC1000 est dense. Le matériau NMC1100 est lui complètement fritté. Les agglomérats sont totalement pleins et aucune particule primaire ne peut être définie. Ce matériau apparaît bien différent des autres synthétisés à plus basse température. Les observations MEB sont ici en adéquations avec les diagrammes DRX qui montrent que les cristallites grossissent avec la température. Il a déjà été mentionné dans la littérature que la température de recuit entraîne l'épaississement des plaquettes, jusqu'à ce qu'aucune direction préférentielle ne soit visible[45]. Ceci a été expliqué dans la littérature : aux températures comprises entre 900 et 1 000°C, la croissance cristalline est limitée par la diffusion des ions dans la matrice, ce qui donne des géométries orientées. Au-dessus de 900°C, elle est contrôlée par la diffusion le long des frontières matrices/particules ce qui tend à faire grossir les particules de façon anisotrope[43].

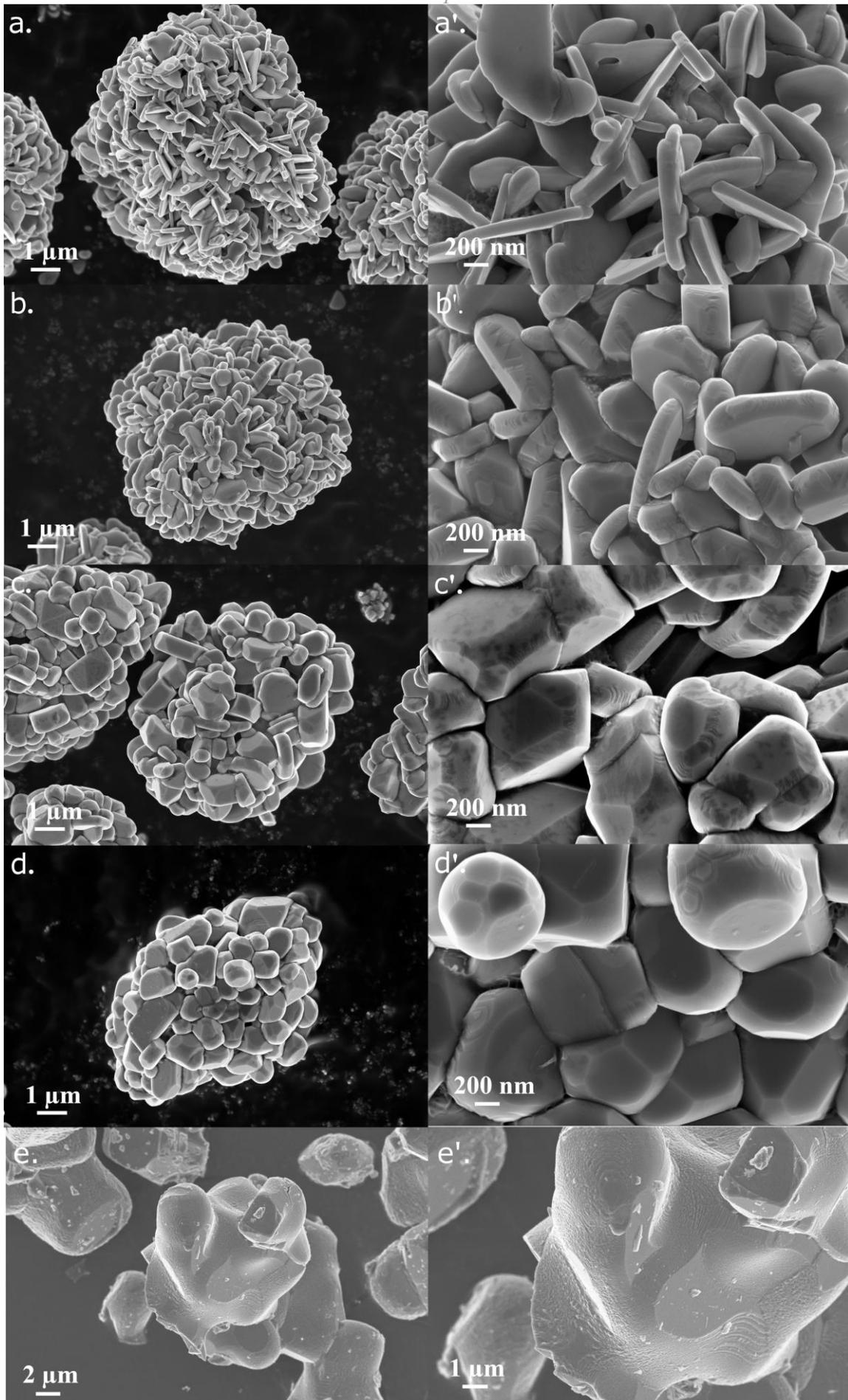


Figure 2.19 : Clichés MEB des matériaux calcinés à a. a'. 850°C, b. b'. 900°C, c. c'. 950°C, d. d'. 1 000°C et e. e'. 1 100°C.

Au final, l'étape de recuit nous a permis d'obtenir quatre oxydes lamellaires, à partir du même précurseur, qui présentent une structure cristalline de bonne qualité. Une température de calcination de 1 100°C apparaît cependant trop élevée pour obtenir la phase cristalline. Ces matériaux diffèrent de par leur microstructure. En effet, si la morphologie sphérique des agglomérats du précurseur est globalement conservée lors de la calcination, les cristallites sont largement impactées par la température. A 850 et 900°C, elles sont fortement orientées sous la forme de plaquettes fines. Pour les températures de 950 et 1 000°C, elles adoptent la forme de cuboïdes micrométriques. Les plaquettes de NMC croissent le long des plans, inertes électrochimiquement, {001} alors que les plans {010}, où se déroule l'insertion/la désinsertion du lithium, constitue seulement l'épaisseur (ceci sera vérifié plus tard dans ce manuscrit). Les particules micrométriques de NMC950-1000 adoptent elles une géométrie multi-facettes pour laquelle les faces d'insertion ne sont pas clairement identifiables. Les cristallites sont les cristaux élémentaires de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  dans lesquels les ions lithium vont s'insérer/se désinsérer et diffuser. Leur forme impacte donc à la fois la surface électro-active du matériau et la longueur de diffusion. Un autre facteur important concerne la porosité du matériau, qui va, elle, impacter largement le chemin de diffusion pour atteindre le centre de l'agglomérat. Elle est manifestement différente dans nos matériaux.

## II.2. Etude par adsorption azote, porosimétrie mercure et pycnométrie hélium.

Les matériaux synthétisés – précurseur et NMC850-900-950-1000 – ont été étudiés par porosimétrie mercure. La Figure 2.20 montre le volume poreux cumulé du précurseur et des matériaux calcinés en fonction du diamètre des pores responsables de la porosité.

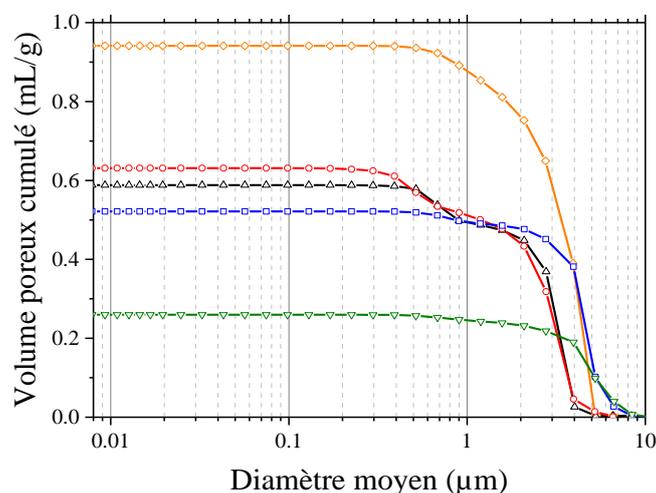


Figure 2.20 : Volume poreux cumulé mesuré par porosimétrie mercure pour le précurseur (losange, orange), NMC850 (cercle, rouge), NMC900 (triangle haut, noir), NMC950 (carré, bleu), et NMC1000 (triangle bas, vert).

Pour les tailles de pores supérieures à 10 µm, la porosité mesurée est liée à une intrusion dans le lit de poudre et non représentative d'une réelle porosité. Elle a été soustraite sur la Figure 2.20. Elle est suivie par une partie non linéaire, jusqu'à un palier constant, qui est représentative des pores dans les grains ou agglomérats. La valeur du palier donne la porosité totale du matériau : 0.941 mL/g pour le précurseur, 0.631 mL/g pour NMC850, 0.588 mL/g pour

NMC900, 0.522 mL/g pour NMC950, et 0.260 mL/g pour NMC1000. La calcination entraîne donc une fermeture de la porosité du matériau. La porosité de NMC950 est notamment élevée. La porosité du précurseur augmente continuellement pour des pores de diamètres de 5  $\mu\text{m}$  à 400 nm, là où celles de NMC850 et NMC900 présentent deux populations distinctes de pores : la première de diamètres entre 3 et 1  $\mu\text{m}$  et la seconde à des diamètres inférieurs à 500 nm. Cette population de *petits* pores n'est pas clairement définie pour NMC950 et NMC1000 sur les courbes de volumes poreux cumulés.

Pour pouvoir mieux identifier les classes de pores le graphique du volume poreux incrémental en fonction du diamètre moyen est présenté sur la Figure 2.21. Il s'agit de la dérivée du volume poreux cumulatif. On retrouve tout d'abord la population de pores à des diamètres supérieurs à 10  $\mu\text{m}$ . Elle est suivie de la population de pores centrées à 3.9  $\mu\text{m}$  pour le précurseur et NMC950-1000 et à 2.8  $\mu\text{m}$  pour NMC850-900. Il s'agit des pores majoritaires en volume pour tous les matériaux (Figure 2.20). Pour le précurseur, une seconde population forme un épaulement entre 500 nm et 2  $\mu\text{m}$  de diamètre. On la retrouve, de façon plus détachée, pour NMC850, NMC900 et, de façon limitée, pour NMC950. Il y a une légère différence de diamètre moyen entre les matériaux : 400 nm pour NMC850, 600 nm pour NMC900, et 700 nm pour NMC950. Les particules plus épaisses laissent des pores plus grands dans les agglomérats. NMC1000 présente peu de porosité à ces diamètres de pores.

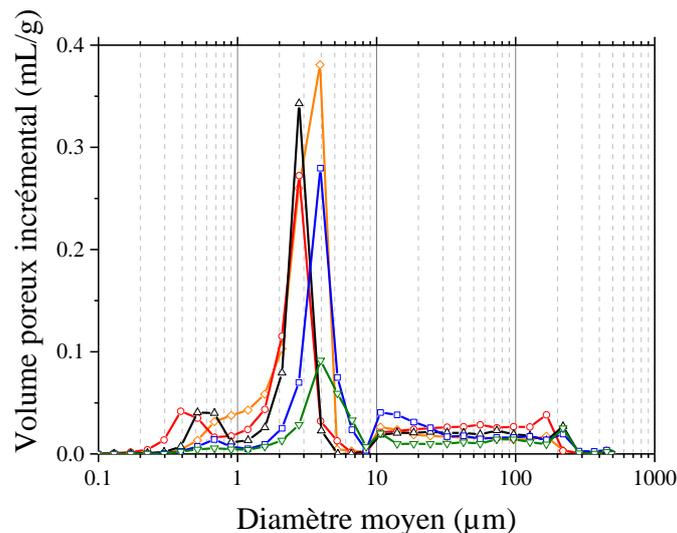


Figure 2.21 : Volume poreux incrémental mesuré par porosimétrie mercure pour le précurseur (losange, orange), NMC850 (cercle, rouge), NMC900 (triangle haut, noir), NMC950 (carré, bleu), et NMC1000 (triangle bas, vert).

Le Tableau 2-3 récapitule les valeurs de volumes poreux et de diamètre moyen que l'on trouve dans le précurseur et les matériaux calcinés. La première population, située à des diamètres de pores élevés, a le même volume de 0.5 mL/g pour les matériaux NMC850-900-950. Elle a un volume plus faible pour NMC1000, 0.26 mL/g. D'après les clichés MEB, elle correspond certainement à la porosité inter-agglomérats laissée dans la poudre tassée. NMC1000 laisse ainsi moins de porosité, ce qui peut être dû à l'existence d'une faible fraction de particules fines (de diamètre < 2  $\mu\text{m}$ ) visibles sur les résultats de distribution de tailles de particules. La seconde population de pores présente dans NMC850-900-950 représente un volume différent entre les matériaux, qui augmente avec la température de calcination : il s'agit

de la porosité interne des agglomérats. Elle vaut 0.131 mL/g, 0.088 mL/g, et 0.022 mL/g pour les calcinations à 850, 900, et 950 °C, respectivement. Si la porosité des agglomérats était évidente chez NMC850 et 900 de par les clichés MEB, les résultats de porosimétrie mercure démontrent ici que NMC950 présente une porosité intra-agglomérat non négligeable. Pour NMC1000, le volume mesuré à ces diamètres de pores est faible.

Tableau 2-3 : Valeurs de diamètres ( $\mu\text{m}$ ) et de volume (mL/g) des pores mesurées par porosimétrie mercure pour le précurseur, NMC850, NMC900, NMC950, et NMC1000.

	Population 1 : porosité <b>inter-agglomérats</b> [diamètre ; volume]	Population 2 : porosité <b>intra-agglomérats</b> [diamètre ; volume]	Volume poreux total
NMC850	[2.77 ; 0.5]	[0.4 ; 0.131]	0.631
NMC900	[2.77 ; 0.5]	[0.6 ; 0.088]	0.588
NMC950	[3.94 ; 0.5]	[0.7 ; 0.022]	0.522
NMC1000	[3.95 ; 0.26]	< 0.02	0.260

En utilisation batterie, le matériau actif est mélangé avec un additif carboné Super P (taille de particules de quelques nanomètres) et un liant PvDF puis calandré lors de la réalisation d'électrode. La porosité inter-agglomérat est soit comblée par les additifs soit écrasée par le calandrage. Elle a peu de pertinence dans le contexte de l'utilisation *batterie* des matériaux. La réelle influence de la température de calcination se situe au niveau de la porosité intra-agglomérat : celle-ci laisse plus ou moins de volume accessible à l'électrolyte. Les diamètres de pores mesurés ici sont larges ( $\geq 400$  nm), ce qui laisse à penser que toute la porosité est accessible à l'électrolyte. Cela va changer la surface d'échange électrolyte-matériau actif et la longueur de diffusion en phase solide et va donc nécessairement avoir un impact sur l'électrochimie.

La porosimétrie mercure n'a pas détecté de porosité en dessous de 200 nm. Pour s'assurer qu'aucun pore de plus faible diamètre, qui serait inaccessible au mercure, ou qu'aucune rugosité de surface ne sont présents dans nos matériaux, des caractérisations d'adsorption azote ont été réalisées sur les matériaux calcinés. Les isothermes d'adsorption/de désorption des quatre matériaux calcinés sont montrées sur la Figure 2.22.a. Il s'agit d'isothermes de type II ou III, caractéristiques des matériaux non-poreux ou macroporeux. Il est important d'identifier la présence de mésopores dans les matériaux actifs de batteries car celle-ci peut affecter leur réponse électrochimique, en impactant la géométrie locale de diffusion ou l'imprégnation d'électrolyte[46]. Le volume poreux a été calculé par la théorie Barret-Joyner-Halenda (BJH) et est illustré par la Figure 2.22.b. Pour tous les matériaux, il est très faible ( $< 0.002$  mL/g), ce qui confirme l'absence de micro- et méso-porosité dans les matériaux.

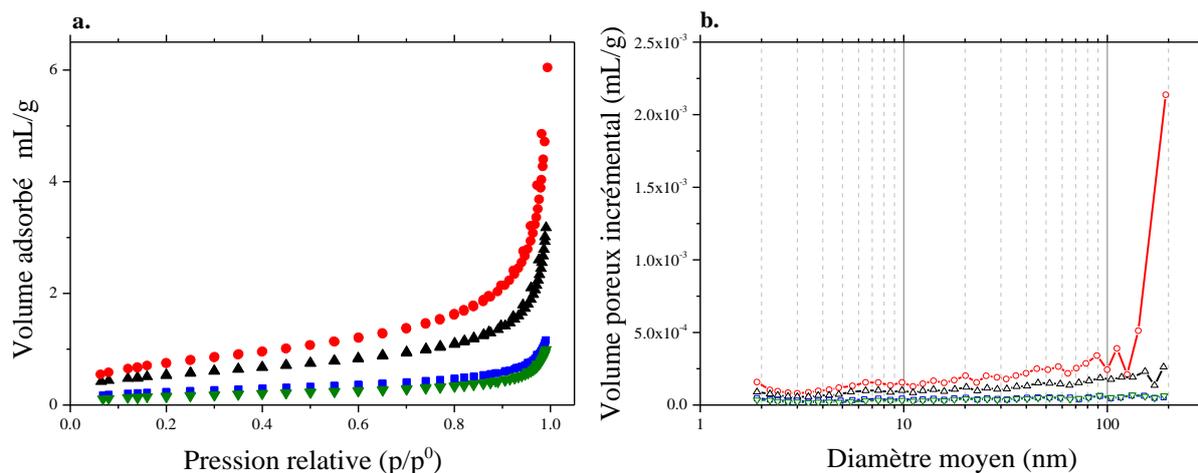


Figure 2.22 : a. isothermes d'adsorption azote et b. volume poreux incrémental BJH de NMC850 (cercle, rouge), NMC900 (triangle haut, noir), NMC950 (carré, bleu), et NMC1000 (triangle bas, vert).

La technique d'adsorption azote peut également être interprétée par le biais de la théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET) pour remonter aux surfaces spécifiques des matériaux. La Figure 2.23 montre les régressions linéaires appliquées aux diagrammes  $1 / Q(p^0 / p - 1)$  vs.  $p / p^0$  qui conduisent à la détermination de la surface spécifique (cartouche). Elles donnent toutes des coefficients de corrélation élevés ( $> 0.99$ ), ce qui démontre la bonne linéarité. Les surfaces spécifiques mesurées sont de 2.74 m<sup>2</sup>/g pour NMC850, 1.91 m<sup>2</sup>/g pour NMC900, 0.86 m<sup>2</sup>/g pour NMC950 et 0.59 m<sup>2</sup>/g pour NMC1000.

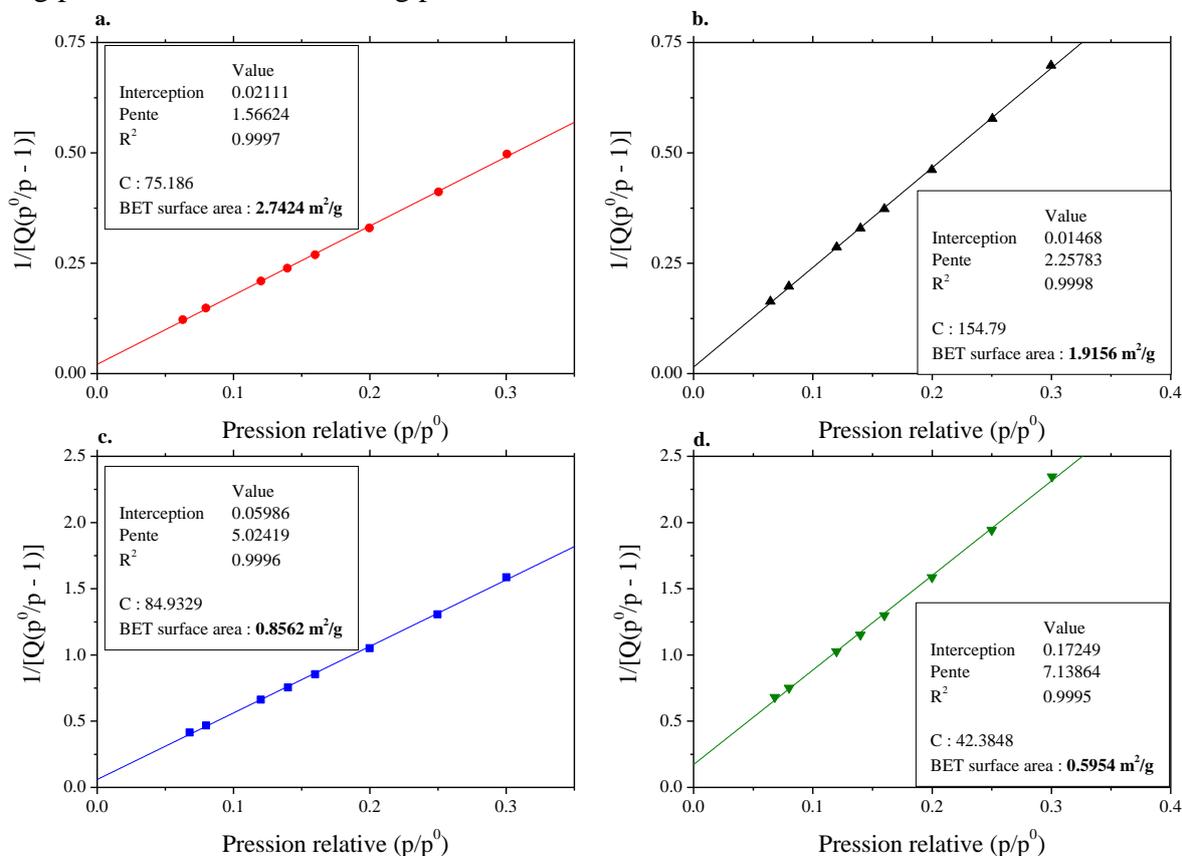


Figure 2.23 : Relations de proportionnalité tracées pour déterminer la surface spécifique de NMC850 (cercle, rouge), NMC900 (triangle haut, noir), NMC950 (carré, bleu), et NMC1000 (triangle bas, vert).

Sans surprise après les observations MEB et les mesures de porosimétrie mercure, l'augmentation de la température de calcination conduit à une diminution de la surface spécifique du matériau. Les résultats de porosimétrie mercure peuvent également donner accès à une surface développée. Pour cela il faut supposer une géométrie de pores et, à partir du diamètre mesuré, remonter aux surfaces. On suppose classiquement des pores cylindriques. La Figure 2.24 montre les surfaces spécifiques cumulées et incrémentales du précurseur et des matériaux calcinés. Les courbes ont la même allure que celles de porosité, on associe simplement une surface à chaque population de pores. Les surfaces spécifiques cumulées atteignent notamment un palier qui donne la surface spécifique totale des matériaux : 2.08 m<sup>2</sup>/g pour NMC850, 1.52 m<sup>2</sup>/g pour NMC900, 0.79 m<sup>2</sup>/g pour NMC950, 0.39 m<sup>2</sup>/g pour NMC1000, et 1.80 m<sup>2</sup>/g pour le précurseur. Comparées aux résultats BET, on voit que les valeurs trouvées ici sous-estiment la surface développée des matériaux. Les clichés MEB montrent qu'il est difficile de définir une géométrie de pores : supposer des pores cylindriques ne correspond pas à la réalité et peut expliquer cette différence. Les courbes montrent toutefois que pour les matériaux calcinés à 950°C et 1 000°C, la surface développée provient essentiellement des pores de 3.9 µm de diamètre, c'est-à-dire la porosité *inter*-agglomérat. La surface spécifique se situe donc en majorité sur l'enveloppe des agglomérats. Pour les matériaux NMC850 et NMC900, la surface développée provient de façon égale, voire majoritaire, de la porosité interne.

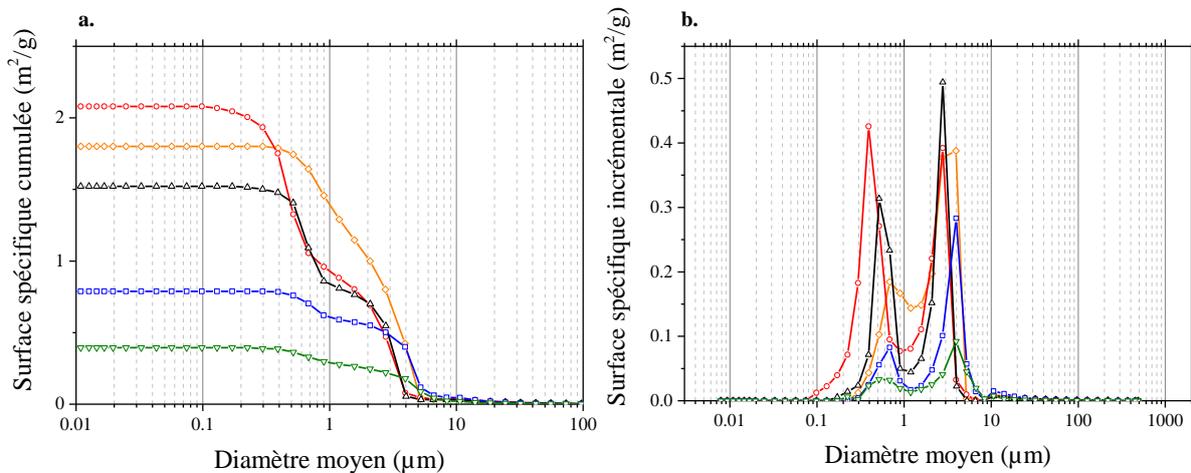


Figure 2.24 : Surface spécifique cumulée (a.) et incrémentale (b.) pour le précurseur (losange, orange), NMC850 (cercle, rouge), NMC900 (triangle haut, noir), NMC950 (carré, bleu), et NMC1000 (triangle bas, vert).

Au final, la porosimétrie mercure et l'adsorption azote permettent de décrire en détails la porosité ouverte de nos matériaux. Les matériaux calcinés à 850 et 900°C présentent une porosité intra-agglomérat élevée. Elle est également présente, dans une moindre mesure, dans NMC950 – ce qui était peut être visible sur les clichés MEB (Figure 2.19) – mais est totalement fermée par le recuit à 1 000°C. L'analyse BJH des isothermes d'adsorption d'azote montrent notamment que toute la porosité est formée par des pores de diamètre > 100 nm. Ces pores sont larges et, en configuration batterie, l'imprégnation de l'électrolyte dans les agglomérats ne devrait pas poser problème. Les mesures de surface BET sont en accord avec les observations MEB, et les valeurs pourront être mises en perspective avec les surfaces effectivement électro-

actives par la suite. La surface développée de NMC950-1000 se situe sur l'enveloppe des agglomérats alors que celle de NMC850-900 est tout autant à l'intérieur qu'à l'extérieur des agglomérats. Ceci a nécessairement un impact sur la longueur de diffusion des ions lithium.

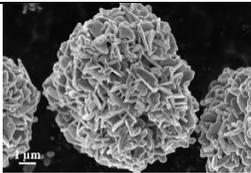
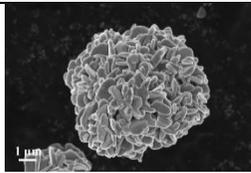
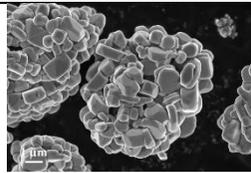
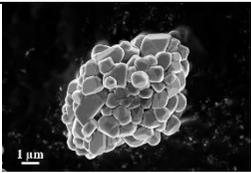
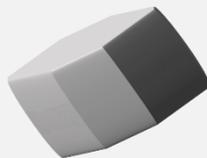
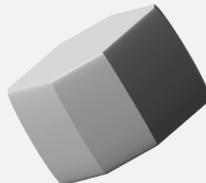
Les techniques employées ici ne sont capables de sonder que la porosité ou la surface ouvertes du matériau. Parallèlement, nous avons donc employé la pycnométrie hélium qui permet de mesurer la masse volumique *apparente* d'un matériau. La différence entre la mesure et la masse volumique *théorique* du matériau donne une idée de la porosité fermée. Nous trouvons 4.51 g/cm<sup>3</sup> pour NMC850, 4.59 g/cm<sup>3</sup> pour NMC900, 4.61 g/cm<sup>3</sup> pour NMC950 et 4.64 g/cm<sup>3</sup> pour NMC1000. Ces valeurs sont inférieures à la valeur théorique (4.77 g/cm<sup>3</sup>), ce qui laisse à penser que les matériaux présentent une porosité fermée. Cette dernière est d'autant plus importante que la température de calcination est basse. En combinant les mesures de masse volumique et volume poreux, on peut remonter à une porosité relative interne des agglomérats. Nous trouvons 0.59, 0.40, et 0.10 pour NMC850, NMC900, et NMC950, respectivement.

### **III Conclusion du premier chapitre.**

Cette partie du travail de thèse a porté sur la synthèse de matériau d'électrode positive  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . Nous avons mis en place la synthèse par co-précipitation et obtenu des matériaux présentant à la fois une structure cristallographique de qualité, la bonne composition chimique, et de bonnes performances électrochimiques en puissance et en cyclage. Elle comprend deux étapes : une première étape de co-précipitation des sels métalliques pour former l'hydroxyde triple  $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ , et ensuite sa calcination en présence d'une source de lithium pour obtenir l'oxyde lamellaire lithié. Cette voie de synthèse a été choisie car elle donne des matériaux homogènes en termes de composition et de morphologie, et quelle est pertinente dans le contexte du développement des matériaux de batterie. Ces matériaux se présentent sous la forme d'agglomérats, plus ou moins sphériques, de cristallites.

Les nombreux paramètres de synthèse de l'hydroxyde ont été optimisés par une méthode classique d'*essai-erreur* afin d'obtenir une morphologie sphérique la plus homogène possible. Une étude systématique a été effectuée sur le pH, la concentration en agent chélatant  $\text{NH}_4^+$  et la vitesse d'agitation. Pour caractériser les matériaux, nous avons utilisé la diffraction LASER qui donne une mesure statistique de la taille des agglomérats formés. Elle doit être complétée avec d'autres techniques – ici la microscopie électronique et la mesure de masse volumique tapée – pour s'assurer de la sphéricité. Il a été montré qu'il faut abaisser le pH et augmenter la concentration en ion  $[\text{NH}_4^+]$  et la vitesse d'agitation pour obtenir des sphères denses d'hydroxyde. D'autres paramètres ont également été pris en compte sans pour autant faire l'objet d'une étude systématique. Notamment, il a été montré que la géométrie de la pale d'agitation est primordiale pour obtenir une agglomération correcte.

Tableau 2-4 : tableau récapitulatif des propriétés des matériaux NMC850-900-950-1000 mesurés et observés dans ce chapitre.

	NMC850	NMC900	NMC950	NMC1000	
<b>Diffraction rayon X</b>	I <sub>003</sub> /I <sub>104</sub>	1.85	1.55	1.48	1.21
	R-factor	0.41	0.39	0.40	0.45
<b>Diffraction LASER</b>	[D <sub>10</sub> ; D <sub>50</sub> ; D <sub>90</sub> ] (μm)	[4.56; 7.06; 10.89]	[4.95; 9.76; 19]	[5.34; 11.71; 24.70]	[4.53; 9.33; 23.70]
	span	0.8971	1.44	1.652	2.056
<b>Microscopie électronique</b>	Agglomérats				
	Forme des cristallites				
	Longueur caractéristique	~700-1 000 nm	500-800 nm	1-2 μm	1-2 μm
	Porosité interne	Oui	Oui	?	Non
<b>Adsorption azote</b>	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	2.74	1.91	0.86	0.59
	Volume poreux BJH (mL/g)	-	-	-	-
<b>Porosimétrie mercure</b>	Volume poreux intra-agglomérat (mL/g)	0.131	0.088	0.022	< 0.02
	Volume poreux inter-agglomérat (mL/g)	0.5	0.5	0.5	0.26
	Volume poreux total (mL/g)	0.631	0.588	0.522	0.260
	Surface développée intra-agglomérat (m <sup>2</sup> /g)	1.2	0.71	0.2	0.09
	Surface développée inter-agglomérat (m <sup>2</sup> /g)	0.88	0.81	0.59	0.30
	Surface développée totale (m <sup>2</sup> /g)	2.08	1.52	0.79	0.39
<b>Pycnométrie hélium</b>	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	4.51	4.59	4.61	4.64
	Porosité relative des agglomérats	0.59	0.40	0.10	-

Le précurseur obtenu a servi de base pour synthétiser quatre matériaux NMC présentant des microstructures différentes. Le Tableau 2-4 récapitule leurs différences mises en évidence au moyen de différentes techniques. Il a été montré que la seconde étape de synthèse n'a pas d'effet majeur sur la morphologie des agglomérats, mais consiste au frittage des cristallites qui les constituent. La géométrie sphérique des agglomérats est donc conservée, et la température de recuit dicte la forme des cristallites qui les composent. Celles-ci passent de plaquettes fines obtenues à 850°C et 900°C (~60-80 et ~100-150 nm d'épaisseur, respectivement) à des cuboïdes micrométriques à 950°C et 1 000°C. On observe ainsi un épaissement avec la température. Tous ces matériaux présentent la bonne phase cristalline, et les indicateurs usuellement utilisés pour qualifier les phases lamellaires montrent qu'elle est de bonne qualité. A plus haute température (1 100°C), le matériau est complètement fritté et, surtout, présente une structure cristalline très désordonnée. Deux facteurs de forme de cristallites ont donc été obtenus : plaquettes, spatialement orientée, et cuboïdes. Il s'agit des cristallites de NMC et ces géométries ont nécessairement un impact sur le processus électrochimique.

Les plaquettes de NMC850 et NMC900 laissent une porosité évidente au sein des agglomérats là où les cuboïdes les rendent denses. Nous avons utilisé trois techniques complémentaires afin d'étudier quantitativement les différences de surface développée et de porosité des matériaux : la porosimétrie mercure, l'adsorption azote et la pycnométrie hélium. La porosimétrie mercure montre que NMC850 et 900 présentent une population de pores de diamètre 400-600 nm. On retrouve cette population de pores dans NMC950 de façon non-négligeable, ce qui pouvait se deviner sur les clichés MEB. Elle est absente dans NMC1000. Les agglomérats de NMC850, 900, et 950 sont ainsi poreux, là où ceux de NMC1000 sont totalement denses. L'analyse BET des courbes d'adsorption azote a permis de quantifier les différences de surface développée des matériaux. Sans surprise, NMC850 a la plus grande surface tandis que NMC1000 a la plus faible. Couplée à la porosimétrie mercure, nous montrons que les matériaux poreux NMC850-900 obtiennent leur surface développée majoritairement à l'intérieur des agglomérats là où celles de NMC950-1000 proviennent de l'enveloppe des agglomérats.

Au final, cette partie du travail de thèse visait à obtenir des matériaux NMC de microstructures différentes. Nous avons réussi à obtenir quatre matériaux, à partir du même précurseur, qui sont différents en termes de porosité, surface développée et forme des cristallites. Le but de la suite du travail de thèse est d'étudier comment le processus électrochimique – (dé)solvatation des ions, diffusion solide et liquide, transfert de charge et conduction électronique – est impacté par ces changements de géométrie.

## Références bibliographiques du deuxième chapitre.

- [1] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, Novel lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 119–121 (2003) 171–174. doi:10.1016/S0378-7753(03)00173-3.
- [2] J. Li, Z.R. Zhang, X.J. Guo, Y. Yang, The studies on structural and thermal properties of delithiated  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ) as a cathode material in lithium ion batteries, *Solid State Ion.* 177 (2006) 1509–1516. doi:10.1016/j.ssi.2006.03.055.
- [3] N.N. Sinha, N. Munichandraiah, Synthesis and Characterization of Carbon-Coated  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  in a Single Step by an Inverse Microemulsion Route, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 1 (2009) 1241–1249. doi:10.1021/am900120s.
- [4] S. Wang, Q. Jiang, H. Zhang, Fast and Low-temperature Synthesis of Layered  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Cathode Materials for Li-ion Batteries with Superior Performance, *RSC Adv.* (2015). doi:10.1039/C5RA14274A.
- [5] L. Li, L. Wang, X. Zhang, M. Xie, F. Wu, R. Chen, Structural and Electrochemical Study of Hierarchical  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Cathode Material for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 21939–21947. doi:10.1021/acsami.5b06584.
- [6] Z. Chang, Z. Chen, F. Wu, X.-Z. Yuan, H. Wang, The synthesis of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  using eutectic mixed lithium salt  $\text{LiNO}_3\text{-LiOH}$ , *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 6529–6535. doi:10.1016/j.electacta.2009.06.013.
- [7] M.-H. Lee, Y.-J. Kang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, Synthetic optimization of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  via co-precipitation, *Electrochimica Acta*. 50 (2004) 939–948. doi:10.1016/j.electacta.2004.07.038.
- [8] D. Caurant, N. Baffler, V. Bianchi, G. Grégoire, S. Bach, Preparation by a 'chimie douce' route and characterization of  $(\text{LiNi}_z\text{Mn}_{1-z}\text{O}_2)_{(0.5-z)}$  cathode materials, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1149. doi:10.1039/jm9960601149.
- [9] G. Nichols, S. Byard, M.J. Bloxham, J. Botterill, N.J. Dawson, A. Dennis, V. Diart, N.C. North, J.D. Sherwood, A review of the terms agglomerate and aggregate with a recommendation for nomenclature used in powder and particle characterization, *J. Pharm. Sci.* 91 (2002) 2103–2109. doi:10.1002/jps.10191.
- [10] Chambers Science and Technology Dictionary., in: Chambers Harrap Publishers: New Penderel House, 283-288 High Holborn, London, WC1V 7HZ, UK, 1988.
- [11] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 66 (1994). doi:10.1351/pac199466081739.
- [12] British Standards Institution, Glossary of Terms Relating to Particle Technology., 389 Chiswick High Road, London, W4 4AL, UK, 1993.
- [13] W. Gerstner, Crystal Form and Particle Size of Organic Pigments in Printing Inks and Paints, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 49 (1966) 954–&.
- [14] BS ISO 14887:2000 - Sample preparation. Dispersing procedures for powders in liquids, (n.d.). <http://shop.bsigroup.com/ProductDetail/?pid=000000000030030298> (accessed September 20, 2016).
- [15] S. Yang, X. Wang, X. Yang, Z. Liu, Y. Bai, Y. Wang, H. Shu, Influence of preparation method on structure, morphology, and electrochemical performance of spherical  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ , *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 2823–2836. doi:10.1007/s10008-012-1712-9.
- [16] S. Zhang, Characterization of high tap density  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode material synthesized via hydroxide co-precipitation, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 7337–7342. doi:10.1016/j.electacta.2007.06.015.
- [17] Y. Fujii, H. Miura, N. Suzuki, T. Shoji, N. Nakayama, Structural and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ : Calcination temperature dependence, *J. Power Sources*. 171 (2007) 894–903. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.017.
- [18] N. Yabuuchi, Y. Makimura, T. Ohzuku, Solid-State Chemistry and Electrochemistry of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Advanced Lithium-Ion Batteries III. Rechargeable Capacity and Cycleability, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A314–A321. doi:10.1149/1.2455585.
- [19] D. Wang, I. Belharouak, L.H. Ortega, X. Zhang, R. Xu, D. Zhou, G. Zhou, K. Amine, Synthesis of high capacity cathodes for lithium-ion Batteries by morphology-Tailored hydroxide Co-precipitation, *J. Power Sources*. (n.d.). doi:10.1016/j.jpowsour.2014.10.016.
- [20] J. Cho,  $\text{LiNi}_{0.74}\text{Co}_{(0.26-x)}\text{Mg}(x)\text{O}_2$  cathode material for a Li-ion cell, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3089–3094. doi:10.1021/cm000153l.

- [21] A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas, Optimization of the Composition of the  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_1+z\text{O}_2$  Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1168–1175. doi:10.1149/1.1836614.
- [22] J.P. Robinson, G.M. Koenig Jr., Tuning solution chemistry for morphology control of lithium-ion battery precursor particles, *Powder Technol.* 284 (2015) 225–230. doi:10.1016/j.powtec.2015.06.070.
- [23] A. van Bommel, J.R. Dahn, Analysis of the Growth Mechanism of Coprecipitated Spherical and Dense Nickel, Manganese, and Cobalt-Containing Hydroxides in the Presence of Aqueous Ammonia, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1500–1503. doi:10.1021/cm803144d.
- [24] M. Noh, J. Cho, Optimized Synthetic Conditions of  $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.3\text{O}_2$  Cathode Materials for High Rate Lithium Batteries via Co-Precipitation Method, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A105–A111. doi:10.1149/2.004302jes.
- [25] K.-S. Lee, S.-T. Myung, J.-S. Moon, Y.-K. Sun, Particle size effect of  $\text{Li}[\text{Ni}_0.5\text{Mn}_0.5]\text{O}_2$  prepared by co-precipitation, *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 6033–6037. doi:10.1016/j.electacta.2008.02.106.
- [26] D. Wang, I. Belharouak, G.M. Koenig, G. Zhou, K. Amine, Growth mechanism of  $\text{Ni}_0.3\text{Mn}_0.7\text{CO}_3$  precursor for high capacity Li-ion battery cathodes, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9290–9295. doi:10.1039/C1JM11077B.
- [27] J. Liu, H. Chen, J. Xie, Z. Sun, N. Wu, B. Wu, Morphology and particle growth of a two-phase Ni/Mn precursor for high-capacity Li-rich cathode materials, *J. Appl. Electrochem.* 44 (2013) 225–232. doi:10.1007/s10800-013-0633-3.
- [28] ASTM E 799-03 Standard Practice for Determining Data Criteria and Processing for Liquid Drop Size Analysis, (n.d.).
- [29] Y. Yang, S. Xu, M. Xie, Y. He, G. Huang, Y. Yang, Growth mechanisms for spherical mixed hydroxide agglomerates prepared by co-precipitation method: A case of  $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ , *J. Alloys Compd.* 619 (2015) 846–853. doi:10.1016/j.jallcom.2014.08.152.
- [30] Les mobiles d'agitation, (n.d.). <http://hmf.enseeiht.fr/travaux/bei/beiep/book/export/html/1518> (accessed April 25, 2016).
- [31] J.R. Dahn, U. von Sacken, C.A. Michal, Structure and electrochemistry of  $\text{Li}_{1\pm y}\text{NiO}_2$  and a new  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  phase with the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  structure, *Solid State Ion.* 44 (1990) 87–97. doi:10.1016/0167-2738(90)90049-W.
- [32] J.N. Reimers, E. Rossen, C.D. Jones, J.R. Dahn, Structure and electrochemistry of  $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ , *Solid State Ion.* 61 (1993) 335–344. doi:10.1016/0167-2738(93)90401-N.
- [33] X. Luo, X. Wang, L. Liao, X. Wang, S. Gamboa, P.J. Sebastian, Effects of synthesis conditions on the structural and electrochemical properties of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode material via the hydroxide co-precipitation method LIB SCITECH, *J. Power Sources.* 161 (2006) 601–605. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.03.090.
- [34] Y.-M. Choi, S.-I. Pyun, S.-I. Moon, Effects of cation mixing on the electrochemical lithium intercalation reaction into porous  $\text{Li}_{1-\delta}\text{Ni}_1-y\text{Co}_y\text{O}_2$  electrodes, *Solid State Ion.* 89 (1996) 43–52. doi:10.1016/0167-2738(96)00269-X.
- [35] S.-L. Wu, W. Zhang, X. Song, A.K. Shukla, G. Liu, V. Battaglia, V. Srinivasan, High Rate Capability of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  Electrode for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A438–A444. doi:10.1149/2.062204jes.
- [36] J. Chen, N. Zhao, G.-D. Li, F.-F. Guo, J. Zhao, Y. Zhao, T. Jia, F. Fu, J. Li, High rate performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode material synthesized by a carbon gel–combustion process for lithium ion batteries, *Mater. Res. Bull.* 73 (2016) 192–196. doi:10.1016/j.materresbull.2015.09.004.
- [37] Z.-D. Huang, X.-M. Liu, B. Zhang, S.-W. Oh, P.-C. Ma, J.-K. Kim,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  with a novel one-dimensional porous structure: A high-power cathode material for rechargeable Li-ion batteries, *Scr. Mater.* 64 (2011) 122–125. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.09.018.
- [38] Z. Yang, J. Lu, D. Bian, W. Zhang, X. Yang, J. Xia, G. Chen, H. Gu, G. Ma, Stepwise co-precipitation to synthesize  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  one-dimensional hierarchical structure for lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 272 (2014) 144–151. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.08.052.
- [39] C. Deng, L. Liu, W. Zhou, K. Sun, D. Sun, Characterization of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  Synthesized Via Volatile Coprecipitation for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) A279–A282. doi:10.1149/1.2789282.
- [40] J. Choi, A. Manthiram, Role of Chemical and Structural Stabilities on the Electrochemical Properties of Layered  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1714–A1718. doi:10.1149/1.1954927.

- [41] K.M. Shaju, P.G. Bruce, Macroporous  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ : A High-Power and High-Energy Cathode for Rechargeable Lithium Batteries, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2330–2334. doi:10.1002/adma.200600958.
- [42] Z. Li, C. Ban, N.A. Chernova, Z. Wu, S. Upreti, A. Dillon, M.S. Whittingham, Towards understanding the rate capability of layered transition metal oxides  $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ , *J. Power Sources.* 268 (2014) 106–112. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.05.142.
- [43] J. Zhu, T. Vo, D. Li, R. Lu, N.M. Kinsinger, L. Xiong, Y. Yan, D. Kisailus, Crystal growth of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  as a cathode material for high-performance lithium ion batteries, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 1118–1123.
- [44] J. Liu, H. Chen, J. Xie, Z. Sun, N. Wu, B. Wu, Electrochemical performance studies of Li-rich cathode materials with different primary particle sizes, *J. Power Sources.* 251 (2014) 208–214. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.11.055.
- [45] J. Li, R. Yao, C. Cao,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Nanoplates with {010} Active Planes Exposing Prepared in Polyol Medium as a High-Performance Cathode for Li-Ion Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 5075–5082. doi:10.1021/am500215b.
- [46] M. Strømme, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Voltammetry on fractals, *Solid State Commun.* 96 (1995) 151–154. doi:10.1016/0038-1098(95)00363-0.



## CHAPITRE 3. Analyse de l'étape cinétique limitante du processus électrochimique.

Ce chapitre vise à étudier, en configuration batterie, les matériaux obtenus par co-précipitation et présentés dans le chapitre précédent. Les techniques d'électrochimie permettent de caractériser la réponse à une demande, soit en courant (*galvano*), soit en potentiel (*potentio*). Elles constituent les outils centraux de toute étude de matériau actif pour batterie Li-ion. Le matériau est étudié dans des conditions proches de celles qu'il connaîtra au cours de son utilisation, sa réponse est donc de premier intérêt. Un matériau actif est toujours caractérisé par un cyclage galvanostatique qui rend compte de sa capacité à délivrer de l'énergie sur un certain nombre de cycles[1]. Cela donne des informations sur sa stabilité structurelle et sa possible utilisation. Dans le cas de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , il a déjà été démontré que cette composition d'oxyde lamellaire peut délivrer des capacités stables sur plusieurs dizaines de cycles en configuration demi-pile face au lithium métal[2,3]. Des cyclabilités proches de 1 000 cycles sont atteintes pour des batteries complètes industrielles de type graphite/NMC. Le cyclage galvanostatique n'est donc ici qu'une vérification de la qualité des matériaux que nous avons synthétisés.

De nombreuses techniques électrochimiques sont utilisées afin d'étudier, qualitativement ou quantitativement, le processus d'intercalation des ions lithium. On peut citer la spectroscopie d'impédance (EIS)[4,5], les titrages galvanostatique et potentiostatique (GITT/PITT)[4–6] ou encore la voltampérométrie cyclique (CV)[7–9]. Elles permettent d'identifier le processus physique limitant les performances d'un matériau ou peuvent encore donner accès à des paramètres d'entrée des outils de modélisation. La quantification des paramètres cinétiques du processus électrochimique, coefficient de diffusion et courant d'échange, est également courante[4,6,10–14].

Le but ici est de mettre en perspective les comportements électrochimiques des matériaux synthétisés dans la partie précédente avec leur morphologie. Les trois composantes du processus électrochimique sont nécessairement impactées par la géométrie : le transfert de charge a lieu à l'interface entre l'électrolyte et le matériau actif, alors que la conduction électronique et la diffusion ionique se déroulent dans le volume du matériau actif et peuvent être affectées par l'agglomération. Nous avons observé et quantifié des différences de trois paramètres qui ont été liées aux performances électrochimiques dans la littérature:

- Les surfaces spécifiques changent l'interface électrolyte/matériau actif et donc potentiellement le transfert de charge[15]
- Les porosités intra-agglomérats réduisent ou augmentent la distance de diffusion des ions lithium en phase solide[16]

- Les formes des cristallites ont potentiellement un impact sur les processus de transport et interfaciaux[12,17]

La première partie de ce chapitre s'intéresse à la réponse sous courant de NMC850, NMC900, NMC950 et NMC1000. Le régime galvanostatique s'apparente le plus aux conditions d'utilisation en batterie et permet notamment de comparer les performances en puissance. Nous discuterons des paramètres géométriques qui reflètent le mieux les différences observées. La conductivité électronique est ensuite étudiée par spectroscopie diélectrique large-bande, technique qui permet de différencier nos matériaux. Nous étudions ensuite la réponse au cours d'une voltampérométrie cyclique, afin de détailler l'étape cinétique limitant le processus électrochimique selon la microstructure. Une discussion plus approfondie, notamment quantitative, de la cinétique du processus électrochimique sera faite au chapitre suivant car elle demande l'introduction d'outils supplémentaires.

## I Performances électrochimiques en régime galvanostatique.

### I.1. Tenue en cyclage.

La Figure 3.1 montre la tenue en cyclage à 1C des matériaux NMC850, NMC900, NMC950, et NMC1000 sur 100 cycles face au lithium métal. Entre 80 et 84 % de la capacité est conservée, ce qui est attendu pour des matériaux NMC. Nous ne voyons ici pas de différence en vieillissement.

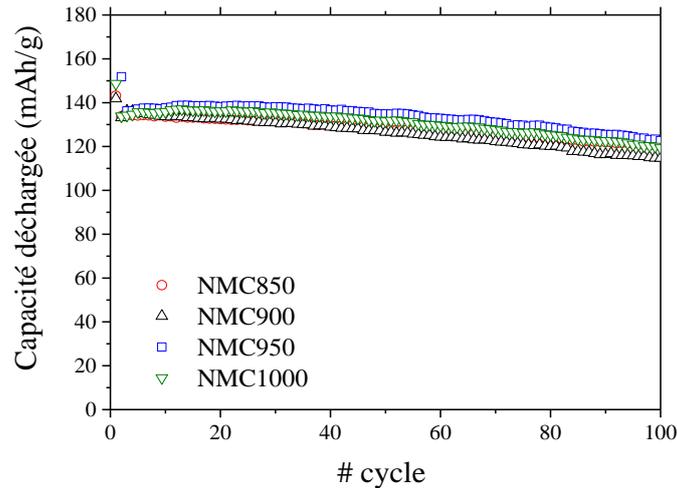


Figure 3.1 : Capacité déchargée à un régime de 1C entre 2.7 et 4.3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  pour NMC850 (rouge, cercle), NMC900 (noir, triangle-haut), NMC950 (bleu, carré), et NMC1000 (vert, triangle bas).

On pourrait s'attendre à ce que les matériaux présentant les plus grandes surfaces développées (NMC850-900) perdent plus rapidement de la capacité, du fait d'une augmentation de la surface en contact avec l'électrolyte. Sur les plages de potentiels utilisées, les électrolytes carbonates sont relativement stables[18], mais les oxydes lamellaires eux-mêmes peuvent subir des dégradations en surface (changement d'état d'oxydation des métaux de transition en surface[19] ou distorsion de la structure lamellaire[20]). D'un autre côté, la surtension présente à l'interface électrolyte/matériau actif est répartie sur une surface plus importante, et les contraintes liées sont donc moins fortes. Dans la configuration demi-pile, nous ne voyons au final pas de différence entre nos matériaux. Il est aussi tout à fait possible que les pertes de capacités observées proviennent de l'électrode négative, puisque le lithium métallique réagit spontanément avec les solvants et sels d'électrolyte[21]. Une étude approfondie des phénomènes de vieillissement en demi-pile et système Li-ion serait un prolongement possible des travaux présentés dans cette thèse.

### I.2. Potentiel en circuit ouvert.

#### I. 2. 1 Description de la réponse de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ à une expérience de GITT.

La technique de titrage coulométrique (GITT) a été introduite par Wagner en 1953 sur le composé  $\text{Ag}_x\text{S}$ [22]. Une GITT consiste en l'application d'un pulse de courant suivi d'une relaxation. Un pas de titrage typique obtenu en charge est présenté sur la Figure 3.2. La

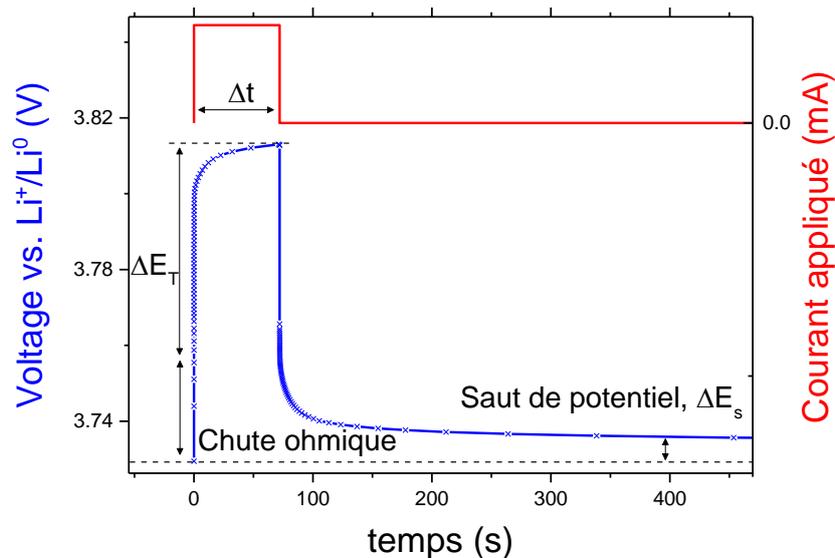


Figure 3.2 : Exemple d'évolution du potentiel (bleu, axe y de gauche) pour un pas de titration. Le courant appliqué est donné (rouge, sur l'axe y de droite).

commande en courant est un signal carré caractérisé par son amplitude et sa durée  $\Delta t$ , représenté en rouge (axe y de droite). Pendant le temps du pulse, le potentiel augmente fortement jusqu'à une valeur limite. L'augmentation se décompose en deux parties : une partie purement ohmique due à la résistance de la batterie, et une seconde de polarisation,  $\Delta E_t$ , due à l'intercalation ou l'extraction des cations lithium selon que le courant appliqué soit négatif ou positif. Chaque pas induit ainsi un changement de composition du matériau actif. Une fois le pulse de courant terminé, le potentiel relaxe jusqu'à une valeur d'équilibre. La différence entre le nouveau potentiel d'équilibre et celui issu du pas précédent,  $\Delta E_s$ , représente le changement en potentiel lié au changement de composition du matériau. Si on suppose que l'électrode de lithium métallique a un potentiel constant, on peut ainsi mesurer le potentiel en circuit ouvert de  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  en fonction de la stœchiométrie en lithium.

Un travail pour se placer dans les « bonnes » conditions expérimentales est toutefois nécessaire. Différentes conditions sont décrites dans la littérature : pulses courts de forte intensité[8,23], pulses longs de faible intensité[5], temps de relaxation longs et courts[8,24]. En l'absence d'autodécharge de la batterie, on peut postuler qu'un temps de relaxation le plus long possible est le plus adéquat pour atteindre un régime stationnaire et ainsi mesurer le potentiel en circuit ouvert. Généralement, on préférera travailler avec un courant le plus élevé possible : à quantité égale de charges injectées par pas, le temps d'application du courant est minimal. On s'assure ainsi qu'il n'y ait pas de relaxation du matériau pendant le pulse. Cela pose toutefois des problèmes de chute ohmique et de dissipation capacitive.

La première étape nécessaire pour traiter les données obtenues en GITT est de corriger la chute ohmique à chaque pas. Il faut en effet s'assurer qu'elle ne dépend pas du potentiel, sinon il faudra à chaque pas mesurer l'impédance. Il a été envisagé de travailler avec des montages à 3 électrodes, notamment pour les mesures d'impédance. Les montages à trois électrodes permettent en effet de dissocier la contre électrode de l'électrode de référence. L'électrode de référence ne travaille donc pas, et peut être supposée plus stable que lorsque du

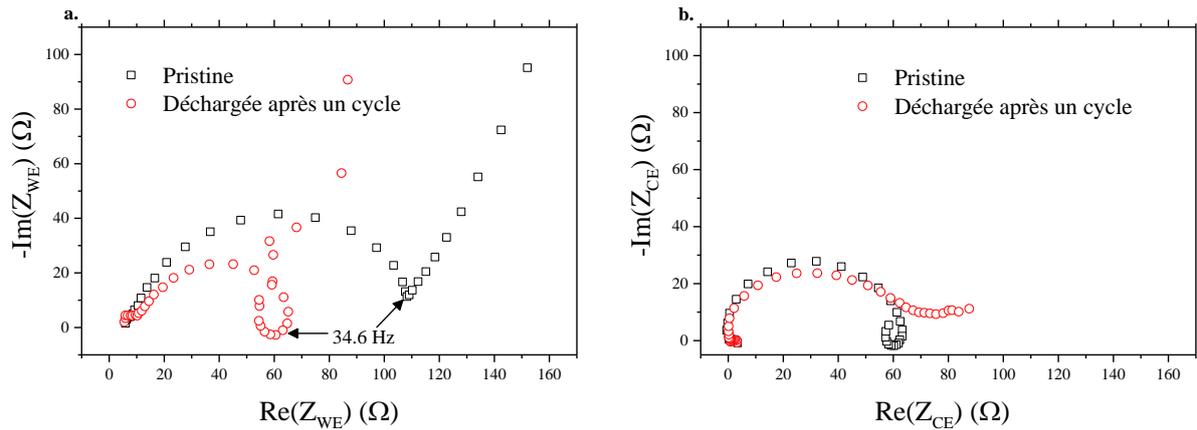


Figure 3.3 : Diagrammes de Nyquist de **a.** l'électrode de travail de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  et **b.** la contre électrode de lithium métallique obtenus pour les électrodes vierges (cercle, rouge) et après un cycle (carré, noir)

lithium y est déposé/extrait par cyclage. La problématique se situe au niveau du choix de l'électrode de référence, qui doit être stable aux potentiels utilisés dans les batteries Li-ion, dans les électrolytes carbonates et également présenter une cinétique rapide vis-à-vis des électrodes qui travaillent. Elle doit également venir se placer au plus proche de l'électrode étudiée afin de minimiser la chute ohmique due à l'électrolyte, sans pour autant gêner la diffusion ionique entre les électrodes positive et négative.

Dans la littérature, le lithium métallique est largement utilisé comme électrode de référence[25]. On trouve également l'utilisation de matériaux présentant un *plateau* en potentiel, comme  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [26]. Nous avons utilisé les montages disponibles au laboratoire qui sont constitués de connexions Swagelok en T avec comme électrode de référence le lithium métallique. L'électrode de référence n'y est pas idéalement placée : elle ne se place pas entre les deux électrodes qui travaillent (électrode de travail et contre-électrode), mais sur le côté.

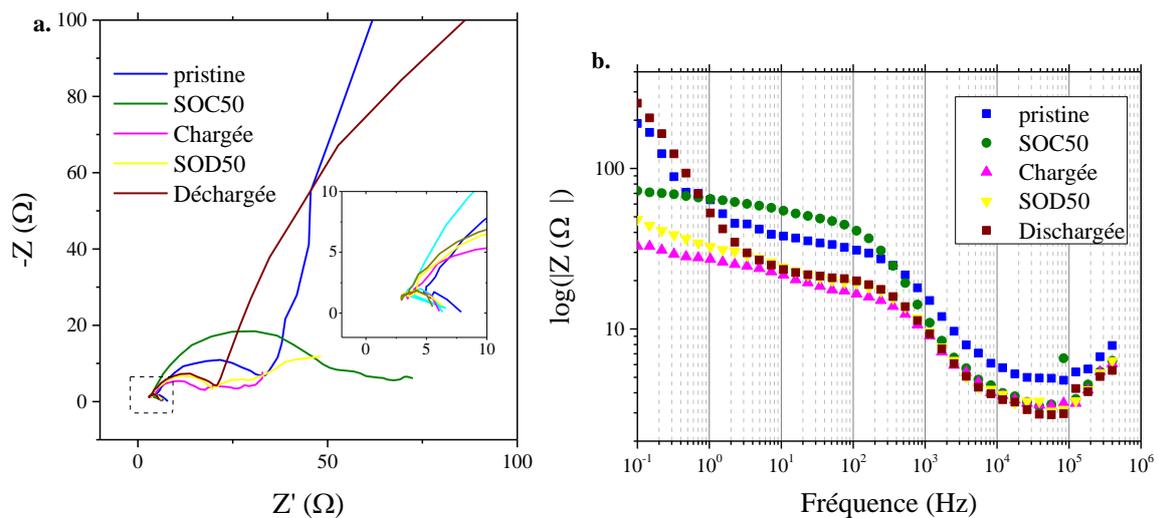


Figure 3.4 : Diagrammes de **a.** Nyquist et **b.** module mesurés à différents états de charge/décharge au cours d'une GITT sur NMC1000.

Les résultats de mesure d'impédance ont toutefois montré que ce montage n'est pas idéal. En effet, il a été observé très peu de reproductibilité des mesures qui sont gênées par une boucle à 34 Hz comme illustré sur la Figure 3.3. Celui-ci peut être invisible sur les diagrammes de Nyquist (électrode de travail vierge et de la contre-électrode après un cycle), mais il est certainement présent, caché par une impédance plus élevée. Les problèmes de reproductibilité des mesures peut provenir de la dégradation de l'électrolyte sur le lithium métal[27], et la boucle d'un phénomène inductif dû au placement latéral de l'électrode de référence. La Figure 3.3 montre également que les impédances des électrodes de NMC et de lithium métallique sont du même ordre de grandeur (autour de 60-100  $\Omega$ ). Des mesures d'impédance en montage deux électrodes ne peuvent donc pas les distinguer.

Nous avons donc mesuré l'impédance d'une pile bouton deux électrodes après chaque pas de GITT par GEIS. Les diagrammes de Nyquist et de Bode de la batterie avant tout cyclage, au milieu de la charge (SOC50), chargée, au milieu de la décharge (SOD50), et déchargée sont présentés sur la Figure 3.4. Ils ont l'allure typique des diagrammes obtenus sur une batterie Li-ion. On peut voir que la partie à basses et moyennes fréquences (*demi-cercle* sur les diagrammes de Nyquist) varie selon l'état de charge. Il n'est pas possible ici de distinguer l'électrode positive de l'électrode négative, car elles ont des impédances du même ordre de grandeur (voir Figure 3.3). Cela peut donc venir soit du lithium métal, soit de la NMC. Toutefois, ce qui nous importe ici est la composante purement ohmique de l'impédance. Il s'agit de la composante à haute fréquence ( $Z'' \rightarrow 0$ ). Dans notre système, cette composante ne change pas au cours d'un cycle et vaut 3  $\Omega$  (voir cartouche sur Figure 3.4). La chute ohmique vaut donc quelques millivolts pour un pulse en courant de quelques mA sur toute la plage couverte, et surtout ne varie pas sur une expérience de GITT.

La Figure 3.5.a illustre l'évolution du potentiel au cours d'une expérience de titrage galvanostatique intermittent entre 2.7 et 4.3 V sur NMC1000. Les pulses de courant sont de 1C pendant 1 min et 12 sec, ce qui signifie que 2 % de la capacité théorique sont injectés à chaque

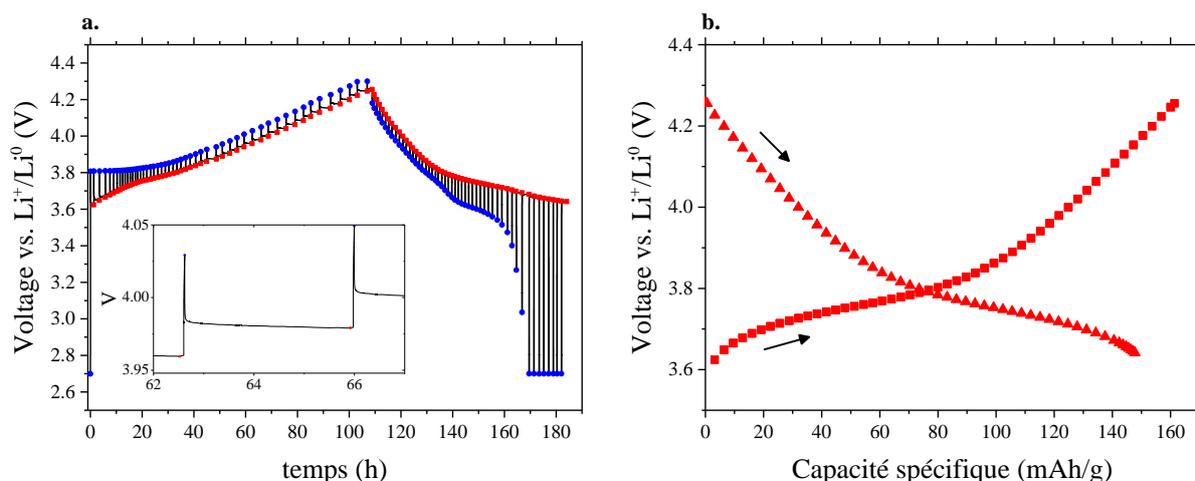


Figure 3.5 : Evolution du potentiel (noir) au cours d'une GITT réalisée par pulse de 1C pendant 1 min 12 sec sur NMC1000. Les courbes de polarisation (cercle, bleu) et de potentiel en circuit ouvert (carré, rouge) sont également indiquées. L'allure d'un pas de potentiel en charge est donné en cartouche. b. .Potentiel en circuit ouvert durant la charge et la décharge obtenu par GITT (pulse de 1C) sur NMC1000.

pas. Après chaque pulse, la batterie est mise au repos jusqu'à ce que le potentiel varie moins de 0.1 mV par heure ou que le temps de repos ait atteint 5 heures. Durant la charge (décharge), chaque pas de titration consiste en une montée (chute) de potentiel suivie d'une relaxation. L'allure de la relaxation en potentiel (cartouche) est notamment la même pour chaque pas de titrage, en charge et en décharge. Il est caractéristique des changements de composition en solution solide comme attendu pour les oxydes lamellaires.

Le processus de charge dure 108 heures et 54 minutes alors que celui de décharge dure 75 heures et 8 minutes. La Figure 3.5.b illustre le potentiel en circuit ouvert mesuré en fonction de la capacité. On peut voir qu'en charge, 161 mAh/g sont utilisés pour 148 mAh/g en décharge. La capacité obtenue en charge est celle attendue pour  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  sur cette plage de potentiels mais celle déchargée est nettement inférieure. La courbe du potentiel en circuit ouvert ne couvre que la plage de potentiel [2.7 ; 4.24 V] en charge et [4.24 ; 3.64 V] en décharge. Toute la plage de stœchiométrie n'est donc pas couverte en décharge dans ces conditions. Ceci est dû à une nette augmentation de la polarisation,  $\Delta E_t$ , (cercle, bleu) en fin de décharge.

La Figure 3.6 illustre l'évolution de cette polarisation en fonction de la stœchiométrie. Elle vaut en début de charge (i.e. à haute stœchiométrie) 180 mV et se stabilise à 70 mV jusqu'à la fin de décharge. Elle reste stable en décharge à 70 mV jusqu'à  $x = 0.6$ . Après, elle augmente nettement et fini à une valeur de 650 mV. Les polarisations deviennent très importantes et touchent la borne inférieure de cyclage (Figure 3.5 autour de 170 h), ce qui entraîne la fin des pulses de courant et l'impossibilité de décharger plus la batterie. Ceci témoigne de la difficulté à insérer des cations lithium à très haute stœchiométrie. Cette dissymétrie charge/décharge se retrouve dans toutes les expériences d'électrochimie de ce chapitre. L'évolution de  $\Delta E_s$  est également illustrée sur la Figure 3.6. Chaque pas de GITT entraîne un saut de potentiel de quelques millivolts. Jusqu'à  $x = 0.6$ , il est constant à une valeur de 20 mV. Il connaît ensuite un minimum ( $\sim 4$  mV) à des valeurs de  $x$  comprises entre 0.84 et 0.73. Il s'agit de la plage de compositions sur laquelle le potentiel est proche d'un *plateau*: le potentiel change peu avec la composition.

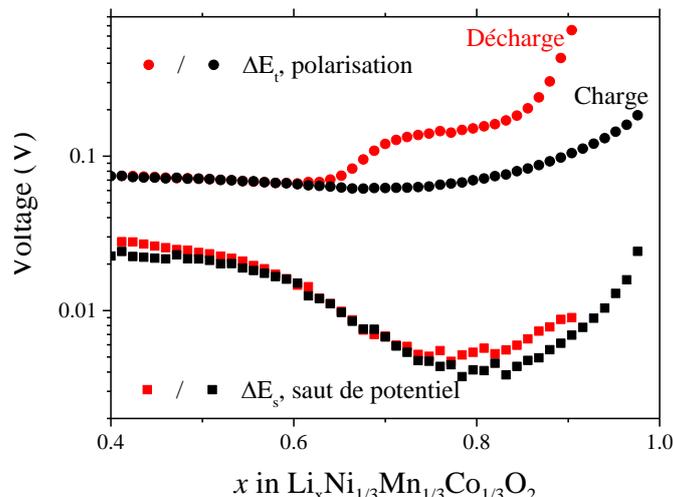


Figure 3.6 : Evolution de de la surtension de polarisation  $\Delta E_t$  (cercle) et du saut de potentiel résultant à l'étape de titration  $\Delta E_s$  (carré) durant la charge (rouge) et la décharge (noir) pour une GITT faite à 1C.

Afin d'atteindre la décharge complète de la batterie, il faut réduire la valeur du courant appliqué. Ceci permet de réduire  $\Delta E_t$ . La Figure 3.7 illustre les potentiels en circuit ouvert

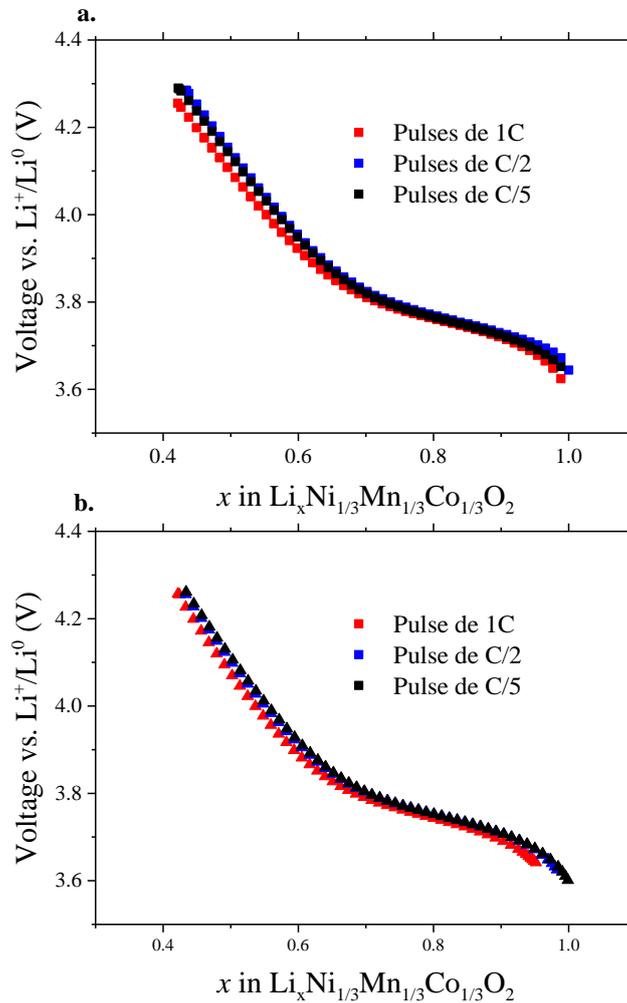


Figure 3.7 : Potentiels à l'équilibre durant **a.** la charge et **b.** la décharge mesurés pour différentes valeurs de pulse de courant sur NMC1000 : 1C (rouge), C/2 (bleu), et C/5 (noir). La stoechiométrie est calculé en assumant  $x = 1$  dans le matériau vierge et en assumant que tout le courant est utilisé pour l'insertion/la désinsertion du lithium.

mesurés avec des pulses de C/2 et C/5 pendant la charge (a.) et la décharge (b.) en fonction de la stoechiométrie en lithium. Ici les stoechiométries sont calculées en supposant que le matériau vierge a une stoechiométrie en lithium de 1 et que tout le courant est utilisé pour insérer/extraire le lithium. Nous avons choisi de conserver la quantité de charge injectée à chaque pas de titrage (2 % de la capacité théorique) et d'adapter le temps du pulse. Les potentiels sont sensiblement les mêmes au court de la charge, même si on peut observer une polarisation légèrement plus faible pour la GITT effectuée avec des pulses de 1C. Si les potentiels sont très proches, la stoechiométrie atteinte en décharge avec des pulses à C/2 et C/5 est plus élevée : 0.95 à 1C, 0.98 à C/2 et 1.0 à C/5. Au final il apparaît qu'utiliser des pulses d'intensité égale à C/5 pendant 6 min suivis d'une relaxation de 5 heures (ou  $dE/dt < 0.1$  mV/h) permet de couvrir toute la plage de concentration en lithium attendue.

## I. 2. 2 Potentiel en circuit ouvert de NMC850 et NMC1000.

Les potentiels en circuit ouvert en fonction de la stœchiométrie en lithium,  $x$  dans  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , de NMC850 et NMC1000 sont présentés sur la Figure 3.8. Il est constitué d'un premier *plateau* pour  $x > 0.7$  puis d'une augmentation quasi-linéaire. Sur la plage de potentiels utilisée, 0.58 ions lithium sont insérés/extraits, ce qui correspond à 161.8 mAh/g.

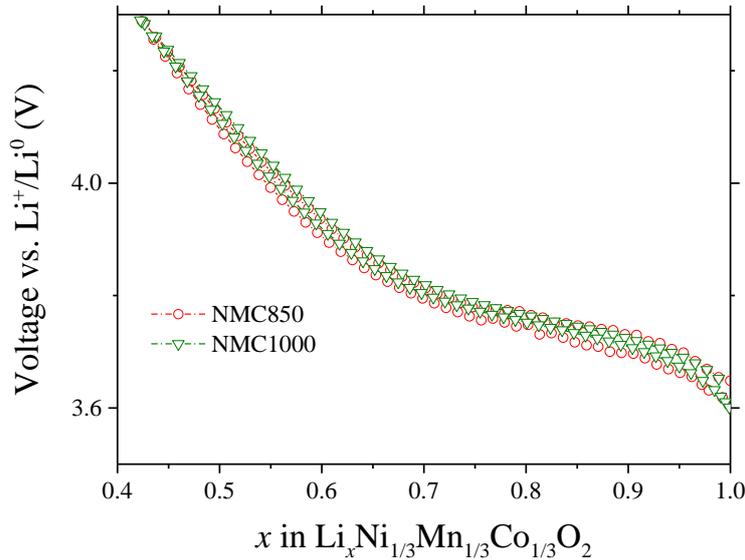


Figure 3.8 : Potentiels en circuit ouvert de NMC850 et NMC1000 mesurés par GITT (pulses de 5 C pendant 6min, suivis d'une relaxation de 5 heures).

Il y a un consensus sur le rôle du nickel dans le processus électrochimique : aussi bien des calculs *ab initio* que des mesures de spectroscopie d'absorption X et RMN ont montré que le couple  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$  joue un rôle redox pour compenser l'entrée/la sortie des cations lithium pour  $0 \leq x \leq 2/3$ [28,29]. La première partie du potentiel en circuit ouvert semble correspondre au transfert d'un électron, certainement dû au couple  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ . La seconde partie, une montée linéaire en potentiel, est toutefois plus équivoque. Nous verrons qu'elle se traduit en voltampérométrie cyclique non pas par un pic, caractéristique d'un couple défini, mais par un courant mesuré jamais nul. Le rôle du couple  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  a été décrit comme inactif sur cette plage de composition aussi bien par calculs *ab initio* que par mesures XANES/EXAFS *in situ*[30,31]. Kim et al.[32] ont cependant rapporté par XANES que le cobalt est actif sur toute la gamme de compositions. Ces expériences sont réalisées à faible vitesse de charge/décharge (C/5 pour les deux études). D'autres ont également montré par absorption X que l'oxygène est associé à la compensation de charges à hauts potentiels[28,31,33]. Il se peut que l'ensemble des couples soient impliqués, avec la cinétique du cobalt plus rapide que celle du nickel puis une redistribution des charges qui conduit à l'observation de changements de valence du nickel par spectroscopie d'absorption X.

Les deux matériaux ont des potentiels en circuit ouverts très proches. Ceci est attendu, car – si l'on s'est bien affranchi de la cinétique pour la mesure – il s'agit d'une mesure directe du potentiel chimique et de l'activité des cations lithium dans  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . Ils ne dépendent que de la composition du matériau et non de la microstructure. Il s'agit d'une fonction d'entrée pour les simulations numériques comme nous le verrons par la suite.

### I.3. Polarisation sous régime galvanostatique.

Les signatures galvanostatiques obtenues en décharge à C/10 entre 3.0 et 4.3 V sont présentées sur la Figure 3.9 pour NMC850, NMC900, NMC950 et NMC1000. Elles correspondent toute à la signature de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . Il n'y a pas de différence notable au niveau de la polarisation entre les matériaux étudiés. A cette vitesse de décharge, les capacités spécifiques ne varient pas d'un matériau à l'autre : 154 mAh/g pour NMC850-950-1000 et 151 mAh/g pour NMC900. Les différences de polarisation en régime galvanostatique peuvent être plus facilement étudiées grâce aux courbes  $dQ/dV$ . Il s'agit simplement de la dérivée des courbes illustrées sur la Figure 3.9.a. Elles sont présentées sur la Figure 3.9.b. Les dérivées permettent de se rendre compte des potentiels auxquels l'insertion du lithium a lieu ou d'un possible étalement de la capacité, elles permettent en fait de retrouver une représentation semblable à celles obtenues en voltampérométrie cyclique. On peut constater sur la Figure 3.9

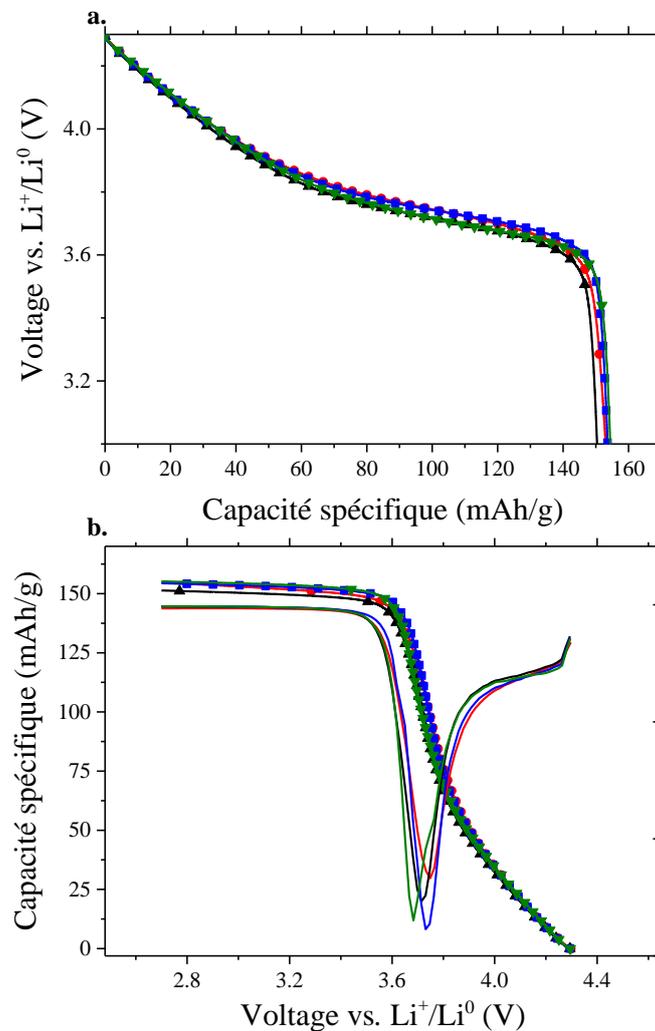


Figure 3.9 : **a.** Signatures galvanostatiques de NMC850 (cercle, rouge), 900 (triangle haut, noir) 950 (carrés, bleu) et 1000 (triangle bas, vert) obtenues entre 3.0 et 4.3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  à C/10 **b.** Courbes de  $dQ/dV$  obtenues pour les décharges à C/10 pour les mêmes matériaux.

que les pics de  $dQ/dV$  sont sans surprise semblables pour tous les matériaux, centrés autour de 3.73 V.

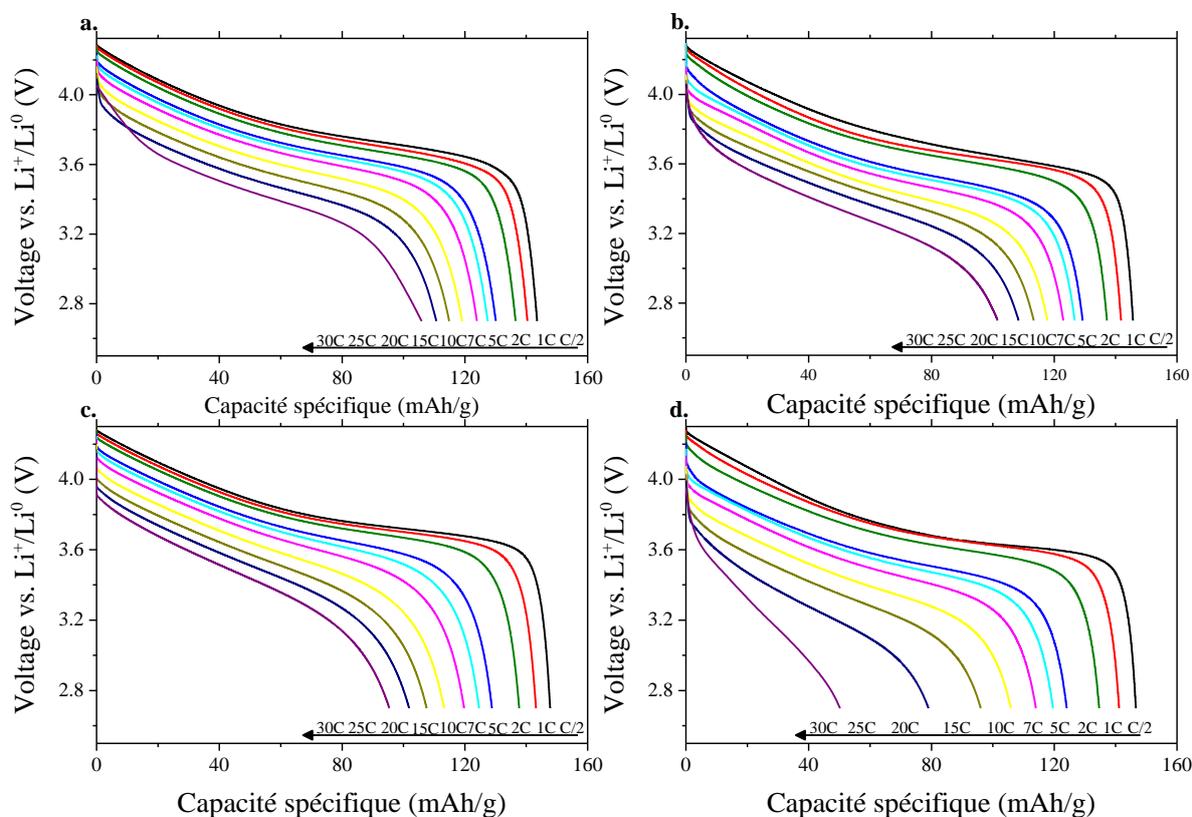


Figure 3.10 : Signatures galvanostatiques de a. NMC850, b. NMC900, c. NMC950 et d. NMC1000 obtenues en décharge entre 2.7 et 4.3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  à C/10, C/2, 1C, 2C, 5C, 7C, 10C, 15C, 20C, 25C et 30C.

Les signatures galvanostatiques des quatre matériaux NMC étudiés jusqu'à 30C sont présentées sur la Figure 3.10.a-d. La procédure de cyclage a été la suivante : un premier cycle à C/10 a été réalisé, puis les cycles suivants consistent en une charge à C/10 suivie d'une décharge à un courant de plus en plus élevé. De façon générale, l'allure est globalement conservée pour toutes les vitesses de décharge, mais une augmentation du courant induit l'augmentation de la polarisation juste au début de la décharge. Cette polarisation est conservée tout au long du processus d'insertion. L'augmentation du courant conduit aussi à un changement de la courbure de fin de décharge, ce qui conduit à une diminution de la longueur du plateau de réduction et au final de la capacité déchargée. Cette polarisation supplémentaire est parfois décrite comme l'impact de la diffusion sur le potentiel. Les courbes de décharge de NMC1000 sont plus déformées avec l'augmentation de la vitesse de décharge, ce matériau semble plus impacté par la cinétique.

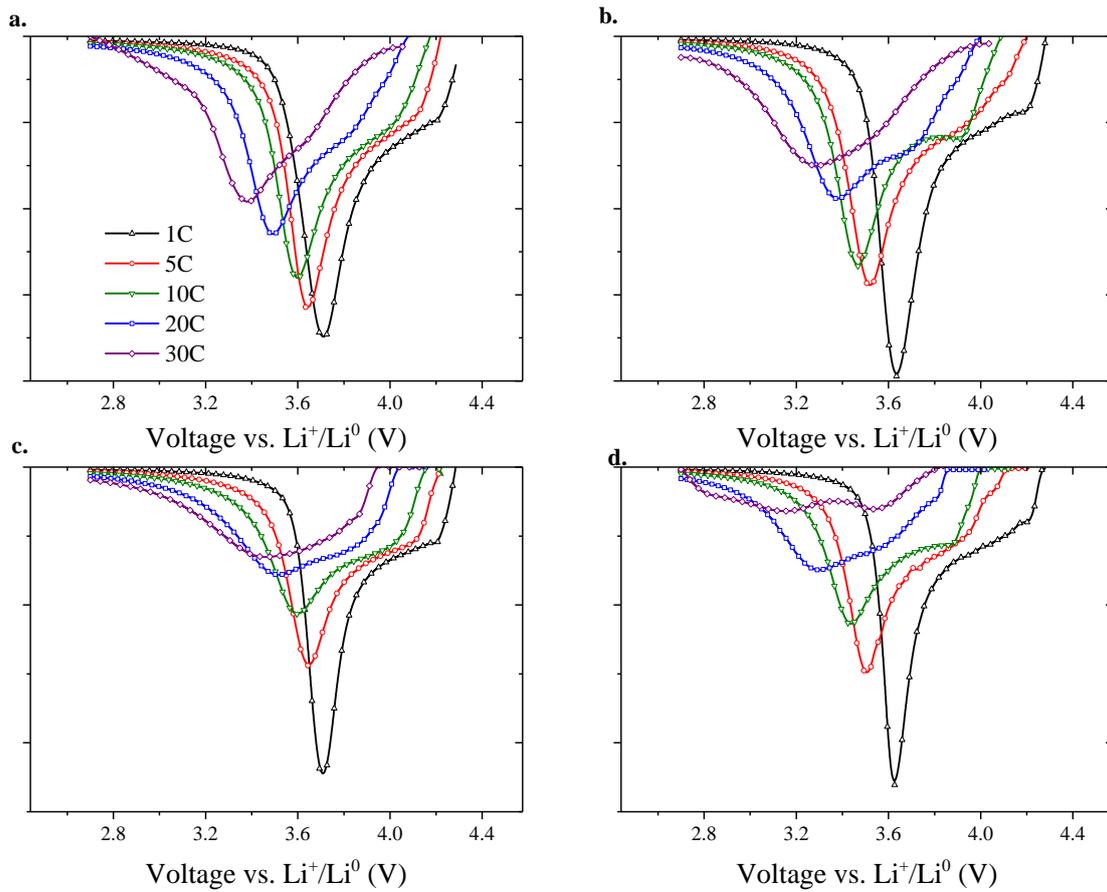


Figure 3.11 :  $dQ/dV$  à 1C (triangle haut, noir), 5C (cercle, rouge), 10C (triangle bas, vert), 20C (carré, bleu), 30C (losange, violet) pour a. NMC850, b. NMC900, c. NMC950 et d. NMC1000.

La Figure 3.11 illustre les courbes de  $dQ/dV$  pour NMC850 (a.), NMC900 (b.), NMC950 (c.), et NMC1000 (d.) calculées à partir des signatures galvanostatiques à 1C, 5C, 10C, 20C et 30C. Pour tous les matériaux, l'augmentation du régime de décharge entraîne un décalage à des potentiels plus bas et un étalement du pic. Ces deux impacts sont la conséquence des deux phénomènes observés sur les signatures galvanostatiques : augmentation de la polarisation et de la courbure du potentiel en fin d'insertion. Pour NMC850, le pic de  $dQ/dV$  se situe aux potentiels de 3.71 V, 3.65 V, 3.59 V, 3.49 V et 3.38 V (Tableau 3-1) pour des courants de 1C, 5C, 10C, 20C et 30C, respectivement. Une multiplication du courant par cinq entraîne donc une polarisation de 60 mV, par dix de 120 mV, par vingt de 220 mV, et par trente de 330 mV. La proportionnalité *courant-potentiel* attendue pour un phénomène purement ohmique ( $U = Ri$ ) n'est pas tout à fait respectée, car les courbes de  $dQ/dV$  sont certainement déformées

Tableau 3-1 : Valeurs (V) des maximums de  $dQ/dV$  pour NMC850-900-950-1000 à 1C, 5C, 10C, 20C, et 30C.

	<b>NMC850</b>	<b>NMC900</b>	<b>NMC950</b>	<b>NMC1000</b>
1C	3.71	3.63	3.71	3.63
5C	3.65	3.52	3.64	3.51
10C	3.59	3.47	3.59	3.44
20C	3.49	3.37	-	-
30C	3.38	-	-	-

par des phénomènes supplémentaires, non-linéaires, de diffusion et de transfert de charge. Les polarisations de NMC900 sont de façon surprenante assez élevées (110 mV à 5C) alors que celles de NMC950 sont identiques à celles de NMC850. Les polarisations de NMC1000 sont aussi assez élevées (120 mV à 5C, 190 mV à 10C).

Avec l'augmentation du courant, les pics de  $dQ/dV$  s'étalent sur des gammes de potentiels de plus en plus larges, à cause des effets cinétiques (transport ou transfert) qui ralentissent le processus. C'est particulièrement visible à 20 et 30C. On peut noter que les pics de NMC850 sont les moins déformés, suivis de NMC900, puis NMC950 et enfin NMC1000. NMC850 présente la plus grande porosité interne et la plus grande surface développée ce qui peut favoriser la diffusion (en réduisant la longueur de diffusion) et l'insertion (en augmentant la surface d'échange). Il n'est pas possible de dissocier les deux composantes du processus électrochimique sous contrôle galvanostatique et d'aller plus loin dans la discussion. Ce sera le sujet de l'étude par voltampérométrie cyclique (Chapitre 3. III).

Nous pouvons observer aux fortes vitesses de décharge la présence de deux pics de réduction, particulièrement visibles à partir de 20C pour tous les matériaux. Un pic apparaît en effet à haut potentiel, il correspond à la partie linéaire du circuit en potentiel ouvert (Figure 3.8 V, stœchiométrie  $< 0.65$ ). Il se peut qu'il s'agisse de la dissociation des deux systèmes électrochimiques  $Ni^{4+}/Ni^{3+}$  et  $Co^{4+}/Co^{3+}$ . Notons qu'il s'agit des vitesses de cyclage les plus élevées utilisées au cours de cette étude. Les vitesses utilisées en voltampérométrie cyclique par la suite sont inférieures du fait de la chute ohmique trop importante en pile bouton. C'est ici que l'idée initiale de cycliser sur très peu de matériau (microélectrode à cavité ou grilles TEM) – et ainsi monter à des vitesses en CV bien plus importantes – était pertinente pour dissocier les processus électrochimiques.

### **I.4. Performances en puissance.**

#### *I.4.1 Capacités délivrées sur électrodes standards.*

Les capacités restituées sur électrodes standards ( $\sim 0.8$  mAh/cm<sup>2</sup>) en décharge des quatre matériaux étudiés en fonction de la vitesse de décharge sont présentées sur la Figure 3.12.a. Les performances en puissance de NMC850 sont les plus élevées : 146 mAh/g à C/2, 143 mAh/g à 1C, 136 mAh/g à 2C, 130 mAh/g à 5C, 127 mAh/g à 7C, 124 mAh/g à 10C, 119 mAh/g à 15C, 115 mAh/g à 20C, 111 mAh/g à 25C et 106 à 30C. NMC900 est capable de délivrer les mêmes capacités jusqu'à 20C. Au-dessus, des capacités légèrement plus faibles sont obtenues : 108 mAh/g à 25C et 101 mAh/g à 30C. Tous les matériaux présentent les mêmes performances jusqu'à une vitesse de décharge de 2C. Elles chutent sévèrement pour NMC1000 au-delà : 124 mAh/g à 5C, 114 mAh/g à 10C, 105 mAh/g à 15C, 96 mAh/g à 20C, 79 mAh/g à 25C et 50 mAh/g à 30C. Les capacités déchargées de NMC950 diffèrent de celles de NMC850-900 au-dessus de 5C mais restent assez élevées : 125 mAh/g à 7C, 113 mAh/g à 15C, 95 mAh/g à 30C.

Le Tableau 2-1 et la Figure 3.12.b récapitulent les performances en puissance exprimées en pourcentage de la capacité délivrée par NMC850 pour chaque matériau. Sur cette représentation, il est plus clair que NMC950 maintient des performances en puissance élevées jusqu'à 5C (99.13 %, puis 97.86 % à 7C). NMC1000 présente lui des performances significativement plus faibles dès 2C (98.67 %).

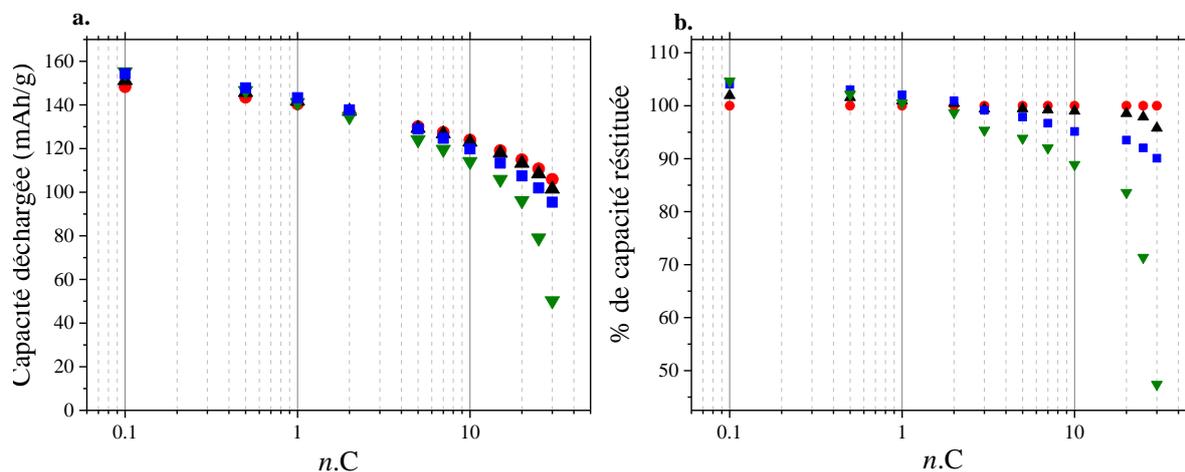


Figure 3.12 : a. Capacités obtenues en décharge pour NMC850 (cercle, rouges), 900 (triangle haut, noir) 950 (carré, bleu) et 1000 (triangle bas, vert) obtenues entre 3.0 et 4.3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  à différentes vitesses de décharge et b. pourcentage de la capacité déchargée par NMC850 aux différentes vitesses de décharge appliquées pour NMC900, NMC950 et NMC1000.

Tableau 3-2 : % de la capacité déchargée par NMC850 aux différentes vitesses de décharge appliquées pour NMC900, NMC950 et NMC1000..

Régime (n.C)	% de capacité à C/10			
	NMC850	NMC900	NMC950	NMC1000
0.1	100.00	101.94	104.06	104.63
0.5	100.00	101.55	103.03	102.16
1	100.00	100.93	102.04	100.51
2	100.00	100.45	100.94	98.67
5	100.00	99.37	99.13	95.37
7	100.00	99.44	97.86	93.85
10	100.00	99.20	96.69	92.02
15	100.00	98.98	95.15	88.90
20	100.00	98.54	93.50	83.62
25	100.00	97.87	92.03	71.36
30	100.00	95.77	90.08	47.40

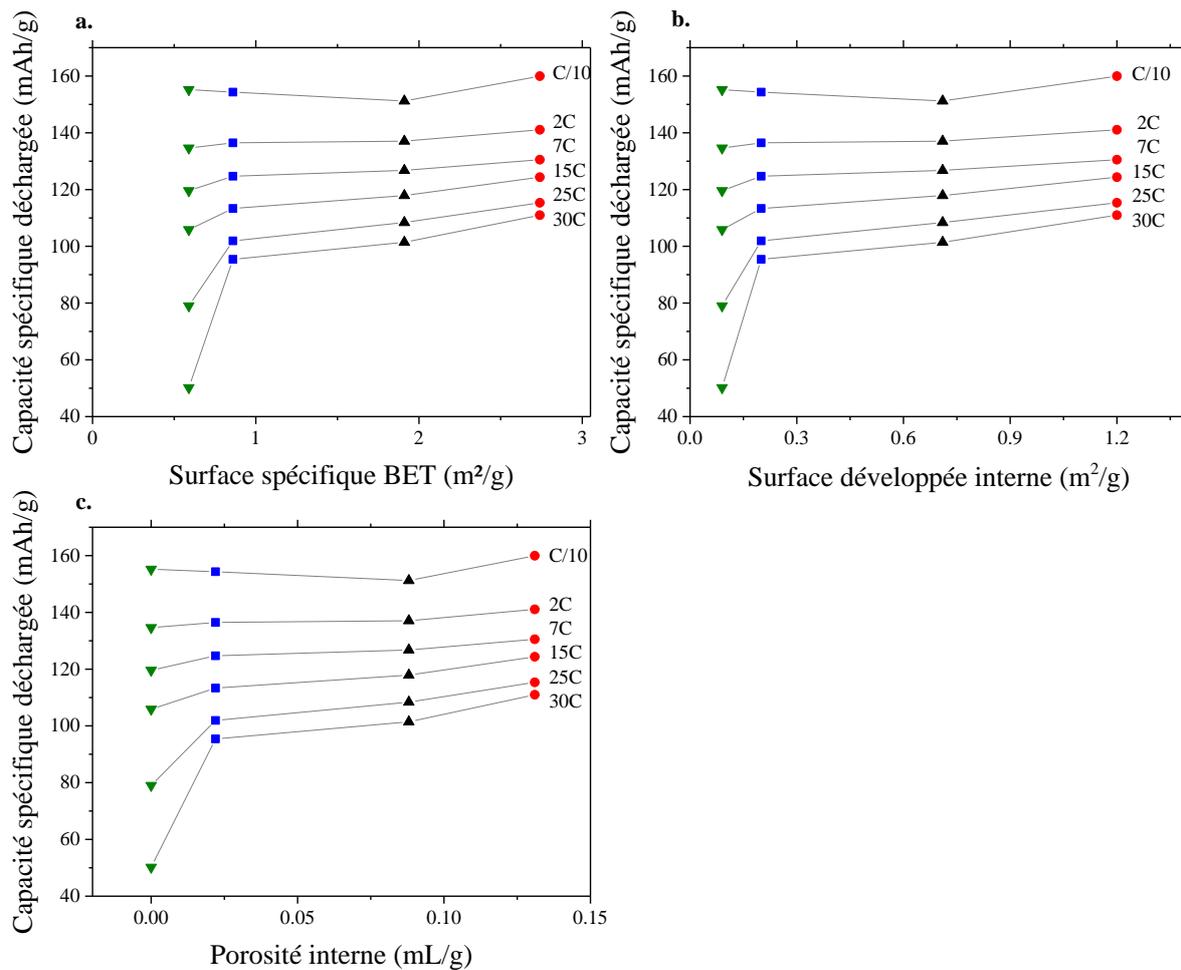


Figure 3.13 : Capacités obtenues en décharge à C/10, 2C, 7C, 15C, 25C et 30C en fonction de **a.** la surface développée calculée par BET sur les courbes d'adsorption azote, **b.** la surface développée interne calculée à partir des résultats de porosimétrie mercure et **c.** la porosité interne mesurée par porosimétrie mercure. La couleur et la forme des symboles rappellent celles utilisées pour les matériaux : NMC850 (rouge, cercle), NMC900 (noir, triangle haut), NMC950 (bleu, carré), NMC1000 (vert, triangle bas).

La Figure 3.13 illustre les capacités spécifiques obtenues en décharge en fonction des paramètres géométriques quantifiées dans le Chapitre 2. : la surface développée calculée par BET, la surface développée interne aux agglomérats calculée à partir des résultats de porosimétrie mercure, et enfin la porosité intra-agglomérat mesurée par porosimétrie mercure. Deux zones peuvent être observées pour ces trois paramètres : une légère diminution de capacité avec la diminution de surface ou porosité est observée (qui correspond au passage de NMC850 à NMC950), puis une chute drastique aux faibles valeurs qui correspond au comportement de NMC1000. Dégager une tendance ici paraît peu convaincant pour tous les paramètres : une diminution de surface spécifique d'un facteur trois entre NMC950 et NMC850 (0.86 et 2.74 m<sup>2</sup>/g, respectivement) induit un changement de capacité spécifique de 5 mAh/g à 2C, 11 mAh/g à 15C, et 15 mAh/g à 30C, alors qu'une diminution d'un facteur de 1.5 (de NMC950 à NMC1000) résulte en une chute importante de capacité.

Le paramètre géométrique qui n'est pas pris en compte dans les graphiques de la Figure 3.13 est le facteur de forme des particules primaires et leur agglomération : des plaquettes fines

pour NMC850-900 et des polyèdres pour NMC950-1000. La Figure 3.14 schématise les deux domaines possibles, fondés sur la forme des cristallites. Si on reprend les conclusions de l'étude faite dans le chapitre précédent, NMC850 et 900 présentent des surfaces et porosités intra-agglomérats élevées. Il se peut que les cristallites agissent indépendamment les unes des autres. La longueur de diffusion est donc faible (inférieure à la moitié de la taille d'une cristallite). L'augmentation de la porosité ne conduit donc pas à l'augmentation des performances. La raison pour laquelle NMC850 ne profite pas de sa surface spécifique élevée n'est toutefois pas claire. Pour NMC950 et NMC1000 les surfaces et porosités intra-agglomérats sont faibles. Les ions lithium s'insèrent en majorité sur l'enveloppe des agglomérats (Figure 3.14. droite) et doivent ensuite diffuser jusqu'au cœur. Une augmentation de porosité interne conduit à la diminution de la longueur de diffusion,  $R_d$ , et donc à l'augmentation des performances. A partir des expériences galvanostatiques seules, il n'est toutefois pas possible de conclure de façon certaine et seules ces hypothèses peuvent être avancées.

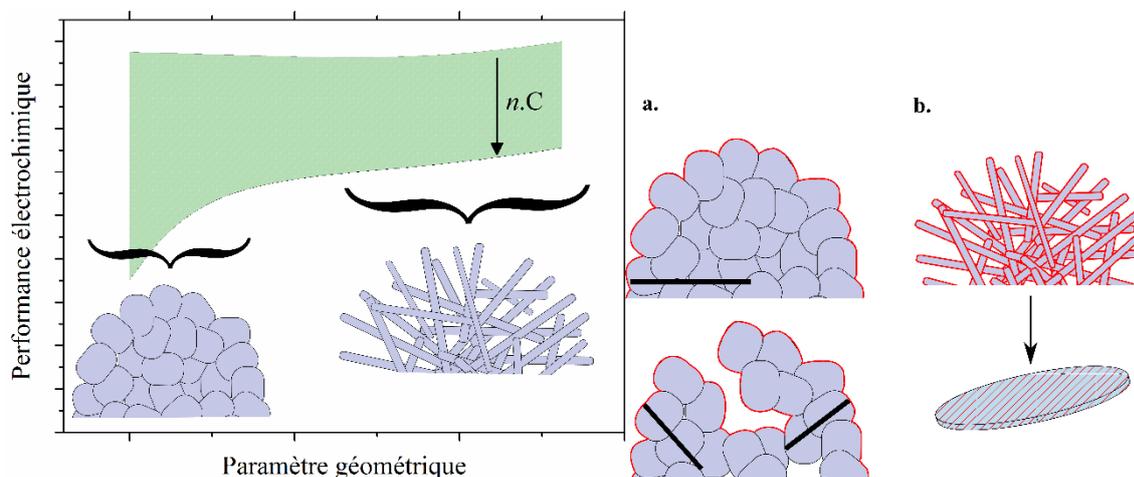


Figure 3.14 : Gauche : Représentation schématique des deux domaines visibles sur les courbes traçant les performances électrochimiques gravimétriques en fonction d'un paramètre géométrique. Droite : représentation schématique de la différence de morphologie entre NMC850-900, NMC950 et NMC1000 qui pourrait expliquer les différentes tendances. En rouge, surface où l'insertion peut avoir lieu, en noire les longueurs de diffusion ( $R_d$ ) possibles.

#### I. 4. 2 Energies délivrées en puissance.

La Figure 3.15 illustre l'énergie spécifique restituée en fonction du régime de décharge. Elle a été calculée en intégrant les courbes *potentiel-capacité* présentées sur la Figure 3.10. Cette représentation permet de prendre en compte à la fois les différences de polarisations et de capacités des matériaux. A C/10, tous les matériaux ont une énergie spécifique proche de 550 Wh/kg. L'énergie spécifique de NMC850 est la plus élevée pour toutes les vitesses de décharge : 454 Wh/kg à 10C, 429 Wh/kg à 15C, 407 Wh/kg à 20C, 386 Wh/kg à 25C et 363 Wh/kg à 30C. Suivent ensuite celles de NMC900 et NMC950 : 390 Wh/kg et 379 Wh/kg à 20C, respectivement. La différence entre NMC850 et 900 est notamment plus marquée ici, du fait de la polarisation élevée mesurée sur NMC900. NMC1000 est lui bien en dessous des autres matériaux, et ce dès 2C : 445 Wh/kg à 5C, 401 Wh/kg à 10C.

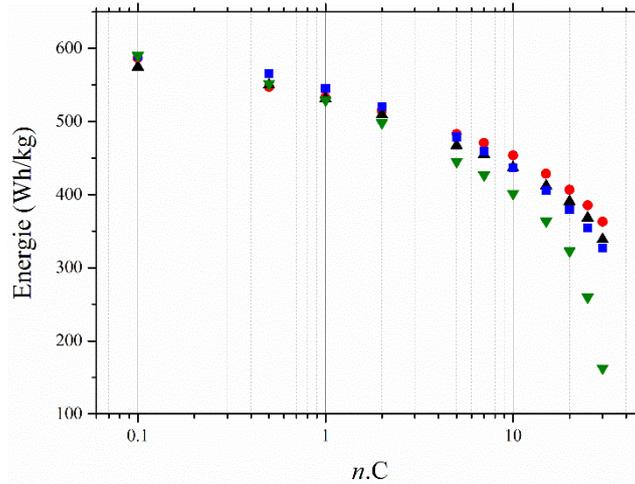


Figure 3.15 : Densités d'énergie massique obtenues en décharge pour NMC850 (cercle, rouge), 900 (triangle haut, noir) 950 (carré, bleu) et 1000 (triangle bas, vert) obtenues entre 3.0 et 4.3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  à différents régimes de décharge.

En combinant avec les résultats de porosimétrie mercure et de pycnométrie hélium présentés dans le chapitre précédent, il est possible de calculer une densité d'énergie volumique. Celle-ci est aujourd'hui considérée comme plus importante que la densité d'énergie spécifique pour des applications de transport. A l'échelle du matériau actif, son calcul n'est pourtant pas clair : certains utilisent la masse volumique cristallographique[3], d'autres une masse volumique de poudre pressée[16,34] ou tapée[35,36]. Au final, la densité d'électrode est ce qui importe, mais une définition claire à l'échelle du matériau actif nous paraît nécessaire. Plusieurs définitions de la masse volumique d'un matériau sont en effet possibles[37] et mesurables par différentes techniques :

- Masse volumique *apparente*, incluant les pores inaccessibles, mesurée par pycnométrie hélium,  $\rho_{\text{apparent}}$ . Schématisée sur la Figure 3.16.a. En l'absence de porosité inaccessible, elle vaut la masse volumique *vraie* ( $4.77 \text{ g/cm}^3$  pour NMC).
- Masse volumique *tapée*, mesurée par tassage mécanique de la poudre.
- Masse volumique *bulk*, incluant tous les pores et les espaces inter-particulaires, qui est calculée à partir des mesures de porosimétrie mercure,  $\rho_{\text{bulk}}$  (Figure 3.16.b).

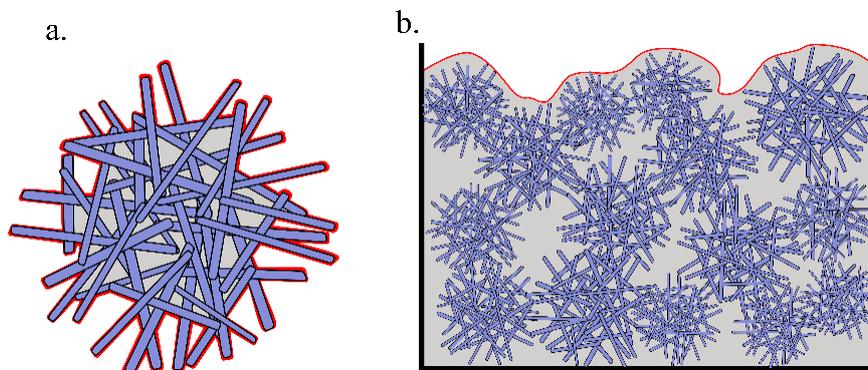


Figure 3.16 : Schémas des volumes considérés (enveloppe rouge) pour les calculs de masses volumiques **a.** *apparente* et **b.** *bulk*. Sur le schéma **a.** tous les pores internes sont supposés inaccessibles. Du fait de la structure 3D, certains sont bien entendus accessibles à l'hélium et ne sont donc pas considérés dans la mesure du volume du matériau.

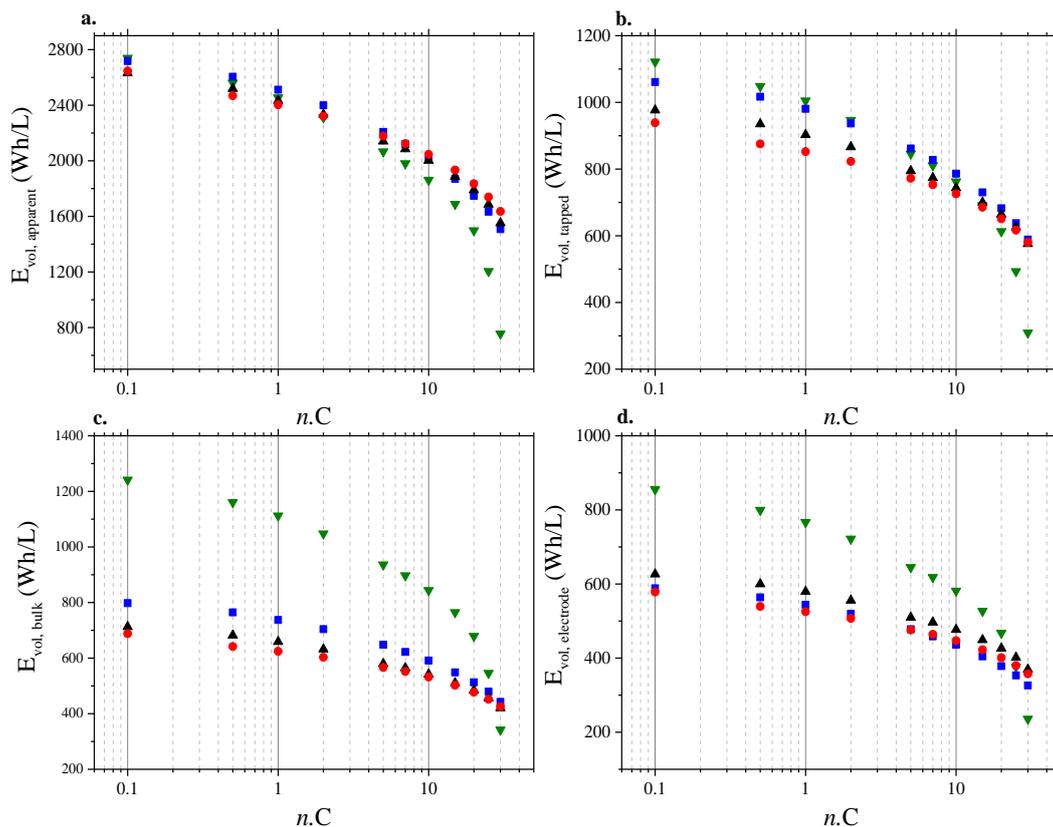


Figure 3.17 : Densités d'énergies volumiques obtenues en décharge pour NMC850 (cercle, rouge), 900 (triangle haut, noir), 950 (carré, bleu) et 1000 (triangle bas, vert) obtenues entre 3.0 et 4.3 V vs.  $Li^+/Li^0$  à différentes vitesses de décharge, calculées à partir des masses volumiques a. apparente, b. tapée, c. bulk et d. d'électrode..

Le vocabulaire désignant les différentes masses volumiques n'est pas univoque dans la littérature. Certains parlent de masse volumique *apparente* pour ce que nous appelons la masse volumique du *bulk*, notamment dans l'industrie où elle est opposée à la densité tapée. Nous utilisons ici le vocabulaire préconisé par Rouquerol et al.[37]. Notons également que le terme densité (rapport de masses volumiques) est utilisé pour parler de masse volumique.

La Figure 3.17 illustre  $E_{apparent}$  (a.),  $E_{tapped}$  (b.),  $E_{bulk}$  (c.) et  $E_{electrode}$  (d.) qui sont les énergies volumiques calculées à partir de la masse volumique apparente, tapée, *bulk* et de l'électrode, respectivement. On note premièrement une grande différence entre les densités d'énergie calculées à partir de la masse volumique du squelette, obtenue par pycnométrie hélium, et à partir de celle de la poudre, que ce soit la masse volumique tapée ou du *bulk*. A C/10, on passe ainsi d'une densité d'énergie  $E_{apparent}$  voisine de 2 500-2 600 Wh/L pour tous les matériaux, à une énergie volumique *bulk* 642, 690, 765 et 1 160 Wh/L pour NMC850, 900, 950 et 1000, respectivement. En ce qui concerne  $E_{apparent}$  les différences entre les matériaux sont conservées par rapport aux énergies massiques (Figure 3.15) à l'exception de NMC850 qui souffre de sa masse volumique plus faible (4.51 g/mL, comparée à 4.58 g/mL pour NMC900) et donc présente des densités d'énergie plus faibles à bas régimes (2 468 contre 2 629 Wh/L pour NMC900 à C/2 par exemple), puis identiques à des régimes de 7C et plus. La Figure 3.17.b montre que dès que la porosité de poudre est prise en compte, les performances volumiques ne suivent plus celles massiques. NMC1000 et NMC950 sont ainsi les meilleurs matériaux en

puissance jusqu'à 10C. Cette inversion des performances est encore plus visible en prenant en compte la masse volumique du *bulk* : NMC1000 présente largement la plus haute densité volumique d'énergie jusqu'à un régime de décharge de 25C (1 160 Wh/L à C/2, puis 1 048, 844 et 546 Wh/L à 2C, 10C et 25C, respectivement) alors que NMC850 présente les plus faibles (642, 603, 352 et 452 Wh/L à C/2, 2C, 10C et 25C, respectivement). NMC900 est légèrement plus performant que NMC850 alors que NMC950 est nettement inférieur à NMC1000 : 647 contre 936 Wh/L à 5C par exemple. NMC850, NMC900 et NMC950 offrent donc des performances élevées à forts courants en terme de capacité ou d'énergie massique mais leur intérêt n'existe plus lorsque l'on s'intéresse aux performances volumiques. Notre étude ne vise pas à travailler sur l'architecture des électrodes, il est toutefois intéressant d'essayer de lier l'échelle du matériau actif avec celle de l'électrode. La Figure 3.17.d montre les énergies volumiques calculées à partir du volume d'électrode. NMC1000 permet d'atteindre les meilleures performances alors que NMC850-900-950 sont similaires. La mesure de la masse volumique du bulk paraît la plus adéquate pour discriminer nos matériaux.

Pour remettre ces valeurs dans le contexte du développement des batteries Li-ion, le US Department of Energy a notamment chiffré les objectifs d'énergies massiques et volumiques à l'échelle du matériau actif pour 2025 : 675-800 Wh/kg et 3 600-4 300 Wh/L[38]. La densité d'énergie spécifique de NMC se situe juste en dessous et seulement un changement de chimie permettra d'atteindre les valeurs cibles ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.08}\text{O}_2$  le permet par exemple). Nous montrons ici qu'une définition claire de la masse volumique est toutefois nécessaire. La densité *cristallographique* (proche de la densité mesurée par pycnométrie hélium) du matériau est utilisée, mais celle-ci ne rend pas compte de l'impact des différences de morphologie pour une même chimie. La tendance aujourd'hui est de nanostructurer les nouvelles chimies pour pallier les limitations de diffusion, de conduction électronique ou de transfert de charge[39], ce qui conduit dans la pratique à une diminution de la masse volumique du matériau. Il y a donc tout à parier que l'énergie volumique des matériaux de nouvelle génération sera encore plus éloignée de celle calculée en prenant en compte une masse volumique pertinente.

Dans le contexte actuel d'utilisation des batteries Li-ion, les données de Tesla indiquent que pour les stations de type Supercharger, les voitures passent en moyenne 40 min en charge, ce qui correspond à un régime de charge de 2C/3 alors que les puissances en décharge atteignent 4C pour des packs de 80 kWh[40]. Pour le stockage stationnaire, le Powerwall Residential de Tesla est annoncé capable d'assurer des pics de puissance de 2C (modèle 7 kWh). Si en énergie spécifique NMC1000 paraît moins avantageux à des régimes supérieurs à 2C, il est clair que, pour la gamme d'utilisation de ces systèmes, il est bien plus avantageux que les autres matériaux si on s'intéresse aux densités d'énergie et de puissance volumiques. Les études qui se concentrent sur la capacité spécifique restituée en puissance ne sont donc pas suffisantes pour rendre compte des performances des matériaux microstructurés.

### I. 4. 3 Résultats sur électrodes épaisses.

Les limitations en puissance des batteries Li-ion sont parfois décrites comme provenant de la structuration de l'électrode et non du matériau actif. Cela a notamment été largement décrit

dans la littérature pour  $\text{LiFePO}_4$ [41]. Ce matériau est utilisé sous la forme de nanoparticules enrobées de carbone, afin de s'affranchir des limitations cinétiques intrinsèques à  $\text{LiFePO}_4$ , ce qui conduit à des limitations à l'échelle de l'électrode. Il est de ce fait intéressant d'examiner la pertinence des différences de performances en puissance avec des électrodes plus épaisses pour nos matériaux micrométriques.

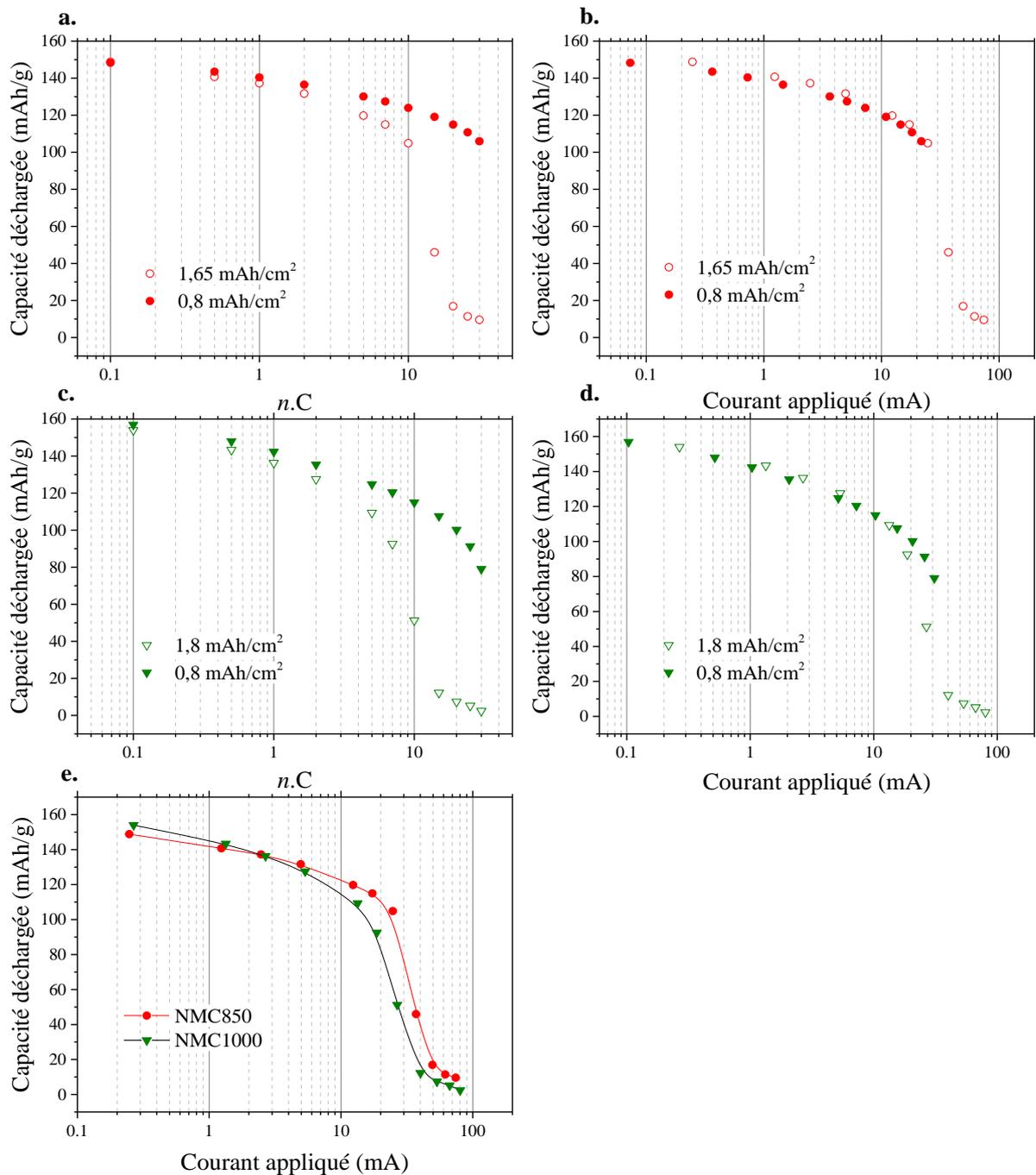


Figure 3.18 : Capacités déchargées obtenues sur les électrodes épaisses (symbole évidé) et fines (symbole plein) pour a., b. NMC850 (cercle, rouge) et c., d. NMC1000 (triangle bas, vert) et e. comparaison des capacités sur électrode épaisse de NMC850 (cercle, rouge) et NMC1000 (triangle bas, vert)

Nous avons préparé des électrodes en visant le double de chargement en matériau actif en ajustant la hauteur de racle utilisée pour l'enduction à 200  $\mu\text{m}$  au lieu de 100  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur des électrodes après calandrage fait 40  $\mu\text{m}$  pour NMC850 et 50  $\mu\text{m}$  pour NMC1000 ( $\sim 20 \mu\text{m}$  en temps normal). Ceci correspond à des chargements surfaciques de 1.65 mAh/cm<sup>2</sup> et de 1.8 mAh/cm<sup>2</sup>, respectivement. Il y a une légère différence de chargement entre les deux matériaux car il est difficile de faire des enductions reproductibles aussi grammées à l'échelle du laboratoire. Les électrodes industrielles sont plus grammées pour les batteries dédiées aux applications demandant de l'énergie ( $\geq 2 \text{ mAh/cm}^2$ ).

La Figure 3.18.a-b illustre les capacités déchargées obtenues pour NMC850 en fonction de la vitesse de décharge exprimée en *C-rate* (a.) et en fonction du courant appliqué (b.). En termes de *C-rate*, on note une nette différence de performance entre l'électrode fine et l'électrode épaisse. Les capacités déchargées diffèrent à partir de 1C et l'électrode épaisse n'est plus capable de délivrer de capacité à partir de 20C. On retrouve le même comportement pour NMC1000 (Figure 3.18.c).

Ces différences de puissance proviennent de la définition du *C-rate* qui normalise le courant appliqué par la masse de matériau actif présent dans l'électrode. Les Figure 3.18.b et Figure 3.18.d illustrent les capacités déchargées en fonction du courant appliqué pour NMC850 et NMC1000, respectivement. Pour NMC850, les capacités obtenues pour les deux chargements surfaciques sont pratiquement identiques jusqu'à 22 mA. Au-dessus, la capacité des électrodes épaisses chute mais nous n'avons pas de points de comparaison avec les électrodes fines ( $> 30\text{C}$ ). On retrouve le même comportement pour NMC1000, même si aux plus forts courants ( $> 18.7 \text{ mA}$ ) les capacités obtenues semblent être plus faibles pour l'électrode épaisse : 51 mAh/g contre 91 mAh/g à 25 mA. Cela peut provenir de défauts dans la structuration de l'électrode qui entraîne des inhomogénéités de porosité ou de conduction électronique. Dans la gamme de nos chargements surfaciques, l'effet d'épaisseur d'électrode n'est donc pas ou peu présent si on exprime les capacités déchargées en fonction du courant réellement appliqué. Les deux représentations – en fonction du *C-rate* ou du *courant* – sont équivalentes. La pertinence de l'une ou de l'autre dépend de ce que l'on veut comparer, ou de ce qui est pertinent pour l'application. Si l'on veut une batterie qui se décharge ou charge vite (par exemple pour les systèmes de charge rapide de voiture électrique), la notion de temps est centrale et la représentation en *C-rate* plus adaptée. En revanche, si on s'intéresse au courant véritablement délivré par la batterie (pour des applications qui nécessitent de la puissance), le courant appliqué devient plus pertinent.

Pour notre étude cela montre que les observations de différences de performances électrochimiques sur électrodes fines se retrouvent sur des électrodes plus épaisses, qui sont plus pertinentes dans le contexte des batteries Li-ion. La Figure 3.18.e illustre les capacités obtenues avec NMC850 et NMC1000 sur électrode épaisse. NMC850 délivre plus de capacité pour des courants supérieurs à 2.5 mA. A 40 mA, la capacité de NMC850 est encore de 46 mAh/g là où NMC1000 n'est plus en mesure de délivrer de charges ( $< 13 \text{ mAh/g}$ ). Aux

courants plus élevés, les deux matériaux ne délivrent plus de capacité et les limitations peuvent être dues à d'autres parties du système (électrolyte, lithium métal...).

En conclusion, cette étude en régime galvanostatique montre qu'il existe un lien entre la microstructure et les performances en puissance pour nos matériaux. Les matériaux diffèrent en termes de capacités restituées et de polarisations aussi bien sur des électrodes standards que des électrodes épaisses. Il est cependant difficile de mettre en avant une tendance entre les paramètres géométriques quantifiés dans le Chapitre 2. et les performances en puissance. On constate deux comportements distincts : pour NMC850-900, une augmentation des porosités et des surfaces développées induit une faible augmentation des performances. Pour NMC950-1000, l'ouverture des agglomérats augmente nettement les performances électrochimiques. Nous ne sommes pas à ce stade capables de rationaliser ces comportements. Nous reviendrons sur l'étude du processus limitant dans la troisième partie de ce chapitre, qui propose d'utiliser la voltampérométrie cyclique pour aller plus loin dans l'analyse de l'impact de la géométrie sur le processus électrochimique.

## II Etude la conductivité électronique par spectroscopie diélectrique large bande.

La composante électronique du processus électrochimique est rarement étudiée pour les matériaux d'insertion. Oh et al.[17] ont toutefois proposé qu'en facilitant le transport électronique dans le matériau actif par une morphologie adéquate (ressemblant à celle de NMC850), on peut réduire la quantité d'additif conducteur dans l'électrode et donc augmenter significativement la densité d'énergie volumique. Cette approche paraît intéressante, ils n'ont toutefois pas de méthode pour mesurer la conductivité électronique. Les méthodes de type mesure 4 points ne permettent en effet pas de rendre compte des différences de morphologie, mais mesurent la conductivité à l'échelle de l'échantillon. La spectroscopie diélectrique large bande paraît la seule technique capable de différencier nos matériaux. Elle mesure la conductivité électronique entre quelques dizaines de Hz et 10 GHz, ce qui permet de discriminer les différentes échelles du matériau : cristallites, agglomérats, échantillon. Elle nécessite un appareillage et une expertise particulière. Les expériences ont été réalisées GeePs (Génie Electrique et Electronique de Paris, CentraleSupélec) avec l'assistance et l'expertise de Dr. J.-C. Badot et Dr. O. Dubrunfaut. Nous l'avons utilisée sur NMC850 et NMC1000.

### II.1. Technique de spectroscopie diélectrique large bande : quelques bases théoriques, intérêt de la technique sur nos matériaux et montage expérimental.

Cette partie a pour but de donner une courte introduction à la technique de spectroscopie diélectrique large bande (BDS). Pour une description détaillée, l'ouvrage de référence est celui de F. Kremer et A. Schönhals[42].

La BDS est une technique de mesure des propriétés diélectriques d'un matériau en fonction de la fréquence. Elle est fondée sur les interactions d'un champ électromagnétique avec un échantillon, qui sont décrites par les équations de Maxwell[43]. La permittivité complexe,  $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$ , est mesurée sur une large gamme de fréquences ( $f$ , de quelques dizaines de Hz à une dizaine de GHz). Elle est liée à la conductivité électronique complexe par  $\sigma^* = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*$ , avec  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide ( $8.854 \times 10^{-12}$  F/m) et  $\omega = 2\pi f$ . Sa mesure permet d'étudier les mécanismes de transport de charges ionique ou électrique. Dans un matériau semi-conducteur, celles-ci sont portées à hautes fréquences par le champ extérieur ( $\geq 10$  GHz) sur des distances atomiques alors qu'à très basses fréquences, elles se propagent sur des chemins de percolation d'un côté à l'autre de l'échantillon. Ainsi, en scannant la fréquence on peut scanner les différentes échelles de longueurs. Dans un semi-conducteur, le transport de charges peut avoir lieu lorsqu'elles sont des petits polarons dont la conduction par sauts (hopping) est accompagnée d'une relaxation électrique. Les charges mobiles y sont en effet entourées des charges de signe opposées. Un saut de charge doit donc s'accompagner d'une polarisation. Dans le cas contraire, il y a une grande probabilité que la charge mobile retrouve sa position initiale. Ceci induit donc une relaxation caractérisée par  $\tau_e$ , le temps de relaxation. Si la fréquence du champ extérieur est très grande

devant  $1/\tau_\epsilon$ , l'effet du champ sur le transport se moyenne. En revanche il participe au transport de charge si cette fréquence est inférieure à  $1/\tau_\epsilon$ .

Les relaxations sont des processus de réponse d'un système linéaire à un stimulus extérieur, ici le champ électrique. La réponse est déphasée par rapport au stimulus à cause des pertes d'énergie libre en chaleur. Plusieurs mécanismes de relaxation et de résonance existent[44]. L'évolution typique des composantes réelle et imaginaire de la permittivité sont représentées sur la Figure 3.19. La partie réelle de la permittivité décroît avec la fréquence. Aux basses fréquences, cette baisse se fait par paliers successifs, qui traduisent chacun la réorientation d'un dipôle.

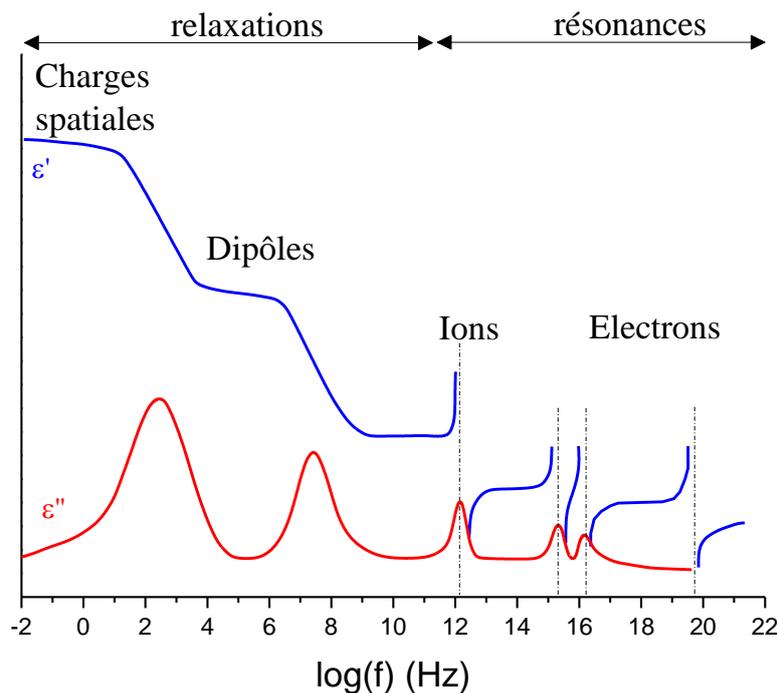


Figure 3.19 : Evolution de la permittivité réelle (haut, bleu) et imaginaire (bas, rouge) avec la fréquence.

On note plusieurs domaines :

- A basses fréquences : relaxation de dipôles macroscopiques liée soit à l'accumulation de charges libres, soit à des hétérogénéités macroscopiques du matériau. L'orientation des dipôles est fixée par les joints de grains, ou autres interfaces macroscopiques.
- Polarisation d'orientation de dipôles qui sont dues aux mouvements locaux de charges (échelle nanométrique et en dessous).
- A plus hautes fréquences, les polarisations ioniques (oscillations du réseau cristallin) et électroniques sont observées. Elles ne peuvent pas être étudiées par BDS.

La BDS permet d'étudier les polarisations d'orientation et de dipôles macroscopiques. Il est utile d'utiliser le plan de Nyquist,  $\epsilon'$  vs.  $\epsilon''$ , afin de distinguer les relaxations. Elles y sont décrites par la fonction de Cole-Cole:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau_{\epsilon})^{1-\alpha}} \quad (2)$$

où  $\epsilon_{\infty}$  est la limite à haute fréquence ( $\omega\tau_{\epsilon} \gg 1$ ) de la permittivité et  $\Delta\epsilon$  est l'incrément de permittivité conséquent à une relaxation (égale à  $\epsilon_{\infty} - \epsilon_s$ , avec  $\epsilon_s$  la limite à basse fréquence de la permittivité).  $\alpha$  est un paramètre compris entre 0 et 1 et permet d'induire une déviation à la loi de Debye ( $\alpha = 0$ ) pour laquelle le temps de relaxation est unique.

L'intérêt de cette technique sur les matériaux hiérarchisés a notamment été montré par Seid et al.[45] sur  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . Ils ont utilisé deux matériaux faits d'agglomérats de 3 et 10  $\mu\text{m}$  de diamètre, respectivement. Leurs données montrent que la conductivité électronique est largement affectée par les différentes échelles (plus de 3 ordres de grandeurs). En revanche, les auteurs ne mettent pas en évidence pas de différence entre leurs matériaux, qui sont faits des mêmes cristallites. Dans nos matériaux, on peut compter plusieurs *motifs* : les atomes, les cristallites, puis les agglomérats. La BDS est une technique tout indiquée pour étudier les propriétés diélectriques et la conductivité électronique de tels matériaux. Comme illustré sur la Figure 3.20, le balayage sur une grande plage de fréquence permet de découpler ces échelles. Par rapport à Seid et al.[45], il sera intéressant de voir si la morphologie des particules primaires impacte la conductivité, comme l'ont pressenti Oh et al.[17].

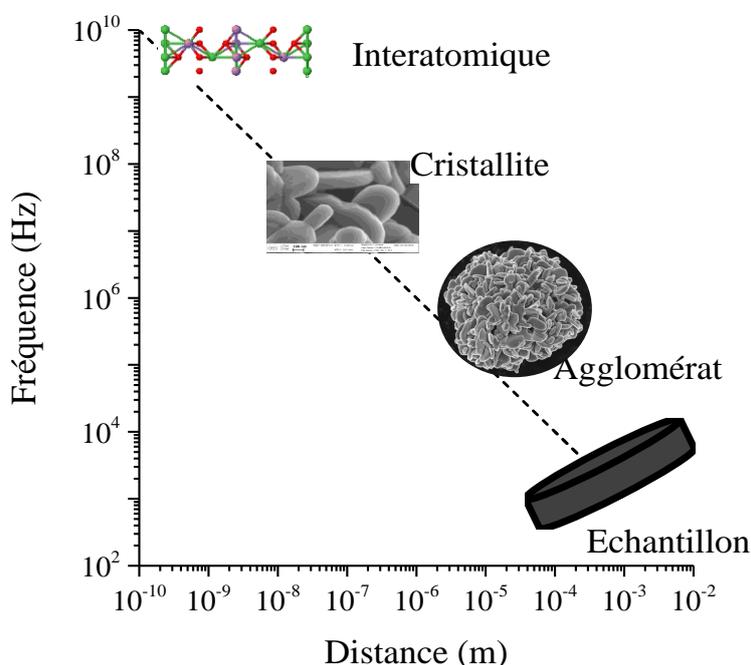


Figure 3.20 : Schématisation des différentes échelles attendues dans nos matériaux en fonction de la fréquence et de la distance.

Les expériences ont été réalisées GeePs (Génie Electrique et Electronique de Paris, CentraleSupélec) avec l'assistance et l'expertise de Dr. J.-C. Badot et Dr. O. Dubrunfaut. Le montage expérimental est le même que Seid et al.[45] (il s'agit du même laboratoire). Les

expériences ont été réalisées sur des pastilles de 7 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur présentées sur la Figure 3.21. Une face est recouverte d'un dépôt d'or et l'autre de laque d'argent. Elle est placée au bout d'un guide d'onde coaxial dans lequel une onde électromagnétique transverse est émise.

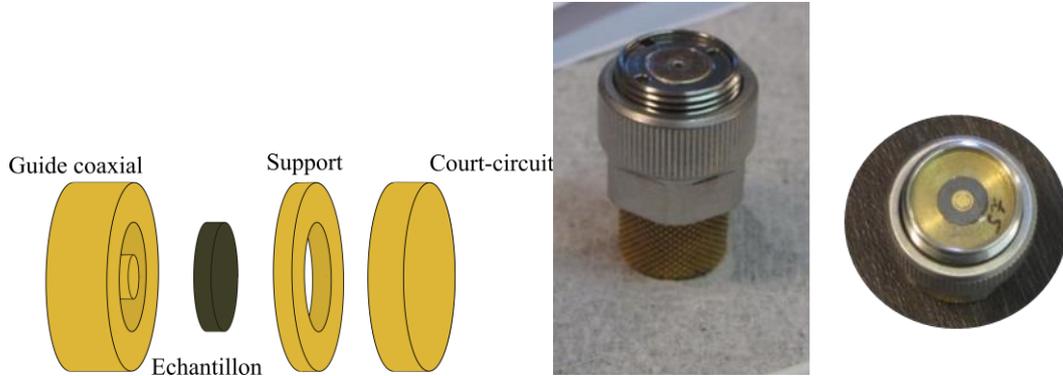


Figure 3.21 : Schéma et cliché du montage expérimental utilisé pour les mesures BDS.

La réponse diélectrique est calculée à partir du coefficient de réflexion de l'onde électromagnétique. Le problème a été résolu analytiquement par Belhadj-Tahar et al.[46]. Les mesures sont réalisées par deux analyseurs d'impédance, Agilent 4294 entre 40 et  $1.1 \times 10^8$  Hz et Agilent 4291 entre  $10^6$  et  $1.8 \times 10^9$  Hz, et un analyseur de réseau Agilent PNA E8364B entre  $10^7$  et  $10^{10}$  Hz. L'utilisation de plusieurs analyseurs permet de couvrir toute la gamme de fréquences. Il y a des recouvrements sur certaines plages de fréquences, ce qui évite des discontinuités de spectres, comme illustre la Figure 3.22.

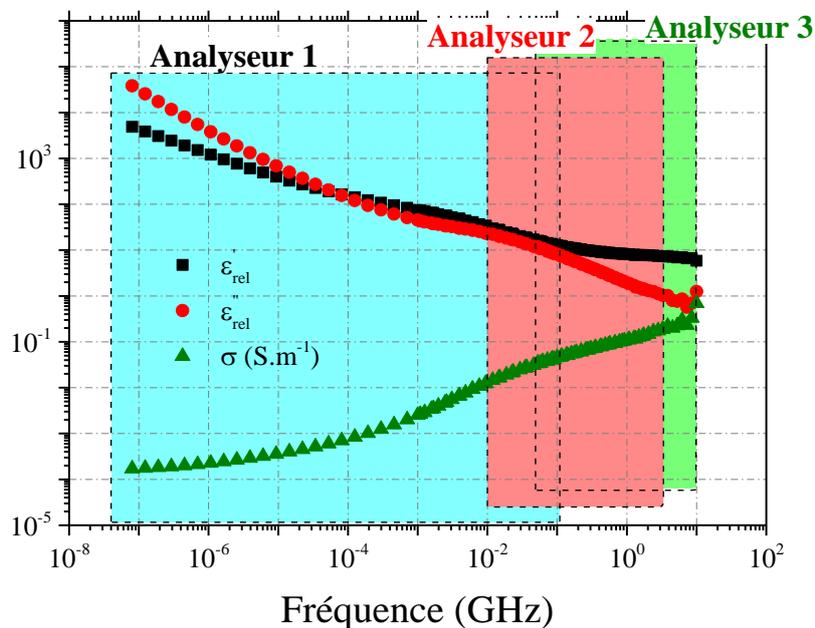


Figure 3.22 : Gamme de fréquences associées à chacun des analyseurs.

## II.2. Résultats sur NMC850 et NMC1000.

### II. 2. 1 *Mesures de conductivité et de permittivité.*

La Figure 3.23 montre la partie réelle de la conductivité électronique ( $\sigma'$ , a.) et les parties réelle ( $\epsilon'$ , b.) et imaginaire ( $\epsilon''$ , c.) de la permittivité mesurées entre 60 Hz et 10 GHz sur NMC850 et NMC1000. Des variations importantes, sur plusieurs ordres de grandeur, sont observées pour les deux matériaux. De plus, les courbes présentent au moins un phénomène de relaxation autour de 5 MHz (forme sigmoïde pour la conductivité). Les variations sont dues à la morphologie hiérarchisée des matériaux étudiés et au dispositif expérimental. Toute la difficulté du travail d'interprétation des données consistent à identifier et assigner à un processus physique les relaxations. Il a été largement décrit dans de précédentes publications de Ragot et al.[47] sur différents matériaux  $V_2O_5$ , Badot et al.[48] sur  $LiNiO_2$  et notamment par Seid et al.[45] sur  $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ . Ce travail nécessite une connaissance fine de la microstructure et de la structure cristalline du matériau étudié, ce que nous avons obtenu au Chapitre 2. . Cette décomposition spectrale sera réalisée dans le paragraphe II. 2. 2.

Une première observation montre que les valeurs de  $\sigma'$  mesurées sur NMC850 sont largement supérieures à celles de NMC1000 sur une large plage de fréquences (de 60 Hz à plus de 1 GHz). Nous montrons ici que la conductivité électronique dépend fortement de la forme des cristallites composant les agglomérats. La conductivité électronique de NMC850 est supérieure à celle de NMC1000 et ce n'est qu'à très haute fréquence que les deux matériaux se rejoignent. Nous verrons qu'il s'agit d'une gamme de fréquences qui décrit les mouvements électroniques locaux. Ils ne dépendent que de la structure cristalline.

A basses fréquences ( $< 10^4$  Hz), les courbes de  $\sigma'$  deviennent indépendantes de la fréquence, alors que les pertes diélectriques décroissent de façon linéaire avec un coefficient directeur proche de -1. Ce comportement est caractéristique du régime statique de la pastille utilisée pour la mesure. De plus, les valeurs mesurées de  $\epsilon'$  sont élevées ( $\geq 10^2$ ) ce qui indique un fort effet capacitif dû à une interface de type semi-conducteur/métal. Ici, le semi-conducteur est le matériau actif, et le métal la laque d'argent ou le dépôt d'or utilisé comme contact. Nous retrouvons ici ce que K. A. Seid a montré dans ses travaux doctoraux.[49] Les spectres diélectriques et de conductivité sont affectés par les jonctions métal/échantillon à des fréquences inférieures à  $10^4$  Hz et on ne mesure les propriétés intrinsèques du matériau qu'à des fréquences supérieures à  $10^6$  Hz.

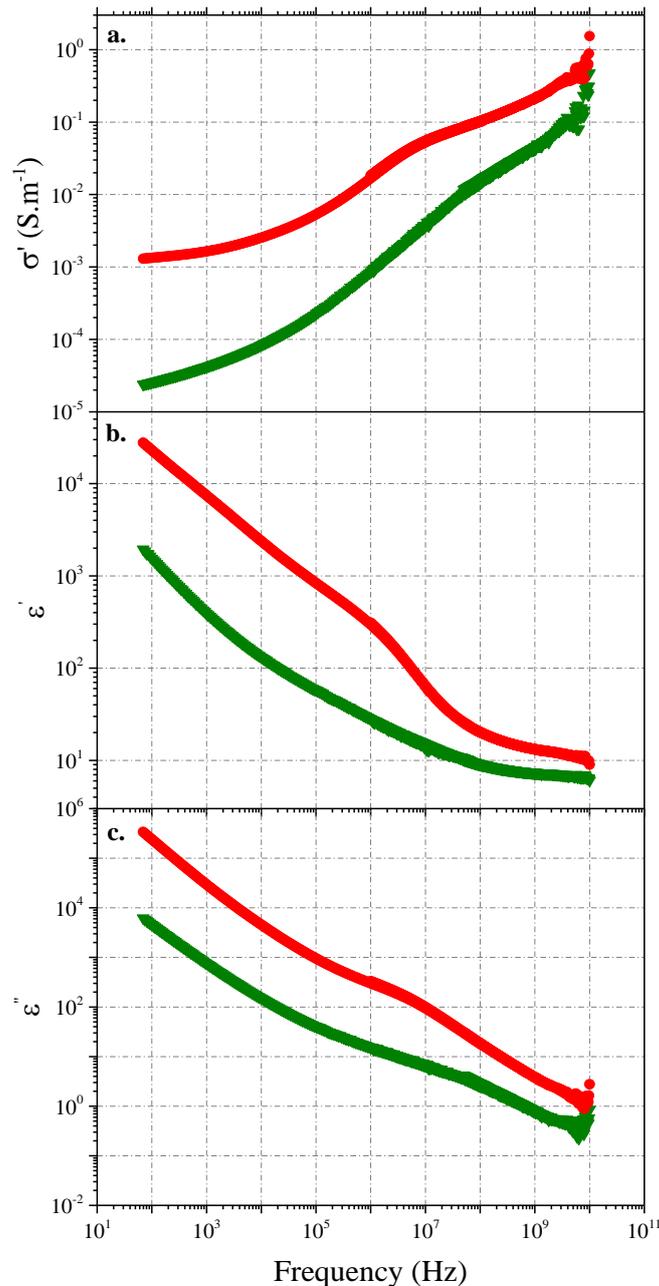


Figure 3.23 : **a.** Partie réelle de la conductivité électronique, **b.** partie réelle et **c.** partie imaginaire de la permittivité mesurées sur NMC850 (cercle, rouge) et NMC1000 (triangle bas, vert) entre 60 Hz et 10 GHz.

## II. 2. 2 Etude de NMC850.

Les possibles relaxations diélectriques sont difficilement visibles sur la Figure 3.23. Une représentation en diagramme de Nyquist – que ce soit pour la permittivité ( $\epsilon''$  vs  $\epsilon'$ ), pour la résistivité ( $\rho''$  vs  $\rho'$ ) ou pour la conductivité ( $\sigma''$  vs  $\sigma'$ ) – est plus adéquate pour les mettre en évidence. De plus, les polarisations qui se manifestent à différentes échelles sont additives de par leur caractère vectoriel. Il est donc possible de les décomposer (soustraire ou additionner) sur les diagrammes de Nyquist. La procédure consiste à soustraire les contributions de façon successive, des fréquences faibles aux fréquences élevées[47,48,50–52]. Nous avons choisi de présenter ici l'étude des diagrammes sur NMC850, le même travail a été réalisé sur NMC1000 (voir annexe pour l'ensemble des diagrammes).

La Figure 3.24 illustre le diagramme de Nyquist complet (de 40 à  $10^{10}$  Hz) de la permittivité mesurée sur NMC850. Il est largement dominé par la contribution à basse fréquence (entre 60 et 130 Hz) qui peut être représentée par une droite quasi-verticale. Elle correspond aux pertes diélectriques émanant de la conductivité en régime quasi-statique, i.e. de la pastille de poudre utilisée pour la mesure.

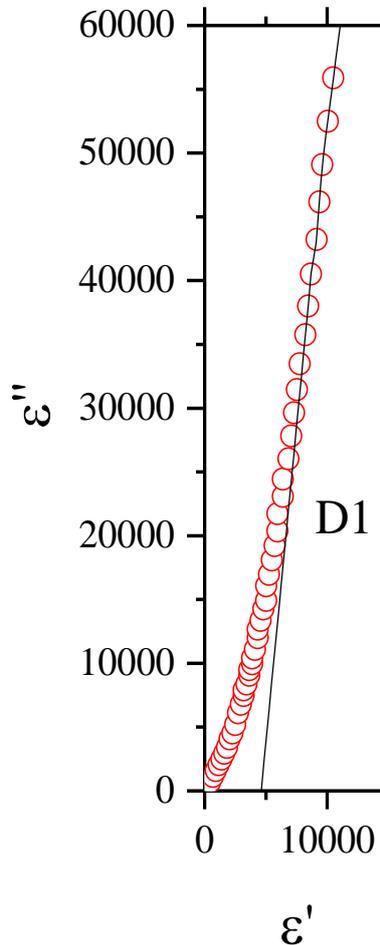


Figure 3.24 : Diagramme de Nyquist complet de la permittivité mesurée sur NMC850 (cercle, rouge). La partie à basse fréquence définit un domaine, D1, représenté par une droite (noir).

La Figure 3.25 illustre le diagramme de Nyquist obtenu après soustraction de D1 du diagramme de Nyquist complet. Un second domaine, D2, est mis en évidence entre 1.2 et 21 kHz. Il peut être représenté par un demi-cercle suivant la loi de Cole-Cole de fréquence de relaxation caractéristique,  $\nu_\epsilon$ , 3.8 kHz (temps caractéristique,  $\tau_\epsilon$ , de 42  $\mu$ s), d'incrément de permittivité,  $\Delta\epsilon$ ,  $4.691 \times 10^3$  et de  $\alpha$  égal à 0.3.

Cette relaxation est due à l'existence d'une polarisation interfaciale à la jonction entre l'échantillon et la métallisation (barrière de type semi-conducteur/métal, appelée barrière de Scottky), ici certainement celle avec la laque d'argent. Les électrons du semiconducteur situés près de l'interface possèdent une plus grande énergie que ceux du métal, et vont donc être transférés vers ce dernier pour égaliser les niveaux de Fermi à l'interface, en laissant des atomes donneurs positifs dans le semi-conducteur. Il se crée donc une zone de déplétion chargée positivement dans l'échantillon dont la réponse à un champ électrique alternatif est une relaxation diélectrique. La valeur de  $\alpha$  ( $\neq 0$ ) témoigne de la rugosité de cette interface, et donc

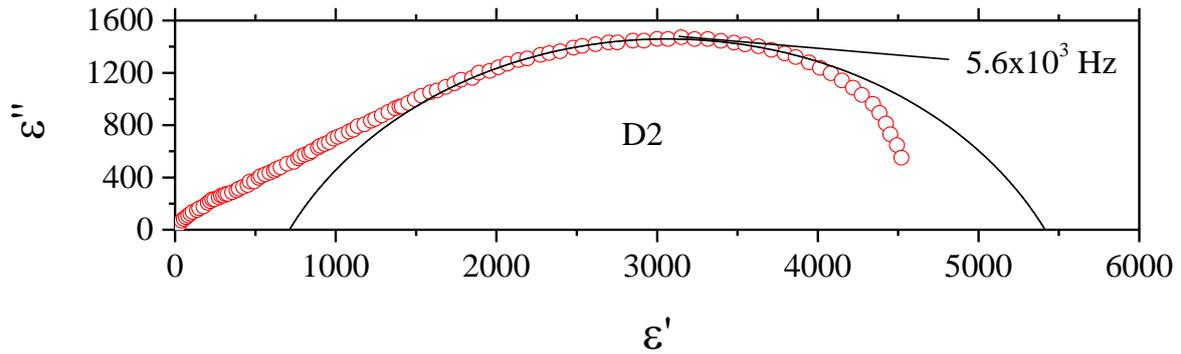


Figure 3.25 : Diagramme de Nyquist (cercle, rouge) obtenu entre  $1.15 \times 10^3$  et  $2.06 \times 10^4$  Hz après soustraction du domaine à basses fréquences. Un second domaine, D2, correspondant à une relaxation diélectrique est mis en évidence (noir) et représenté par la loi de Cole-Cole avec  $\Delta\varepsilon = 4.691 \times 10^3$ ,  $\alpha = 0.3$  et  $\tau_\varepsilon = 42 \mu\text{s}$ .

des différences de tailles de zones de déplétion qui induisent une distribution de temps caractéristiques.

La soustraction de D2 du diagramme de Nyquist permet de mettre en évidence un troisième domaine, présenté sur la Figure 3.26. Il se trouve également à des fréquences basses, entre 24 et 300 kHz ( $< 10^6$  Hz). La relaxation diélectrique est donc également issue des contacts métalliques. Nous avons utilisé deux types de contacts métalliques (laque d'argent et d'or), ce qui explique la présence de deux relaxations distinctes. Celle-ci est décrite par une fonction de Cole-Cole de paramètres :  $\nu_\varepsilon = 180$  kHz ( $\tau_\varepsilon = 0.88 \mu\text{s}$ ),  $\Delta\varepsilon = 6 \times 10^2$  et  $\alpha = 0.2$ .

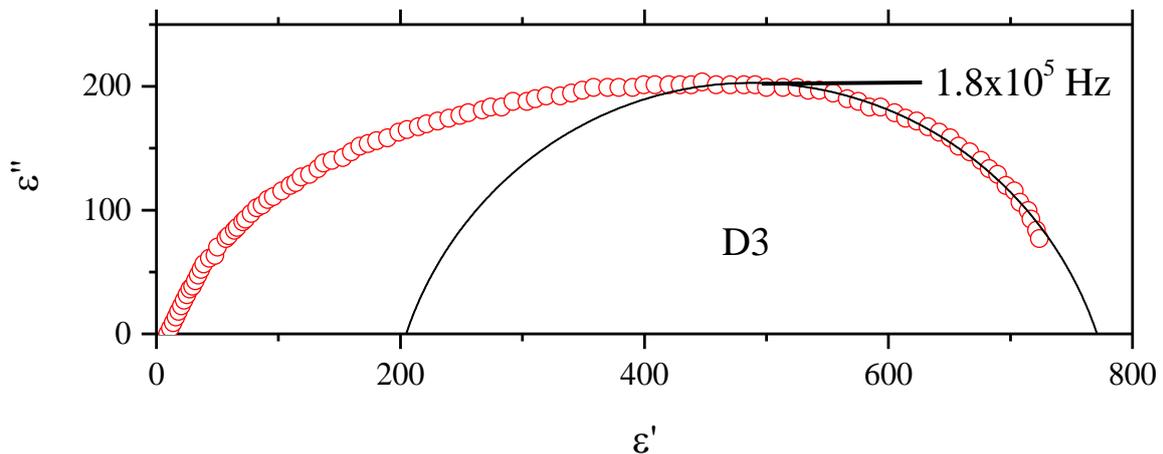


Figure 3.26 : Diagramme de Nyquist (cercle, rouge) obtenu entre  $2.38 \times 10^4$  et  $2.97 \times 10^5$  Hz après soustraction du domaine D2. Un troisième domaine, D3, correspondant à une relaxation diélectrique est mis en évidence (noir) et représenté par la loi de Cole-Cole avec  $\Delta\varepsilon = 6 \times 10^2$ ,  $\alpha = 0.2$  et  $\tau_\varepsilon = 0.88 \mu\text{s}$ .

La Figure 3.27 montre le diagramme de Nyquist entre 0.65 et 9.4 MHz, obtenu après soustraction de D3. Il met en évidence une nouvelle relaxation, représentée par une fonction de Cole-Cole avec comme coefficients  $\nu_\epsilon = 2.5 \times 10^6$  Hz ( $\tau_\epsilon = 64$  ns),  $\Delta\epsilon = 2 \times 10^2$  et  $\alpha = 0.2$ . A ces hautes fréquences, la polarisation a nécessairement lieu dans matériau actif. Comme nous l'avons décrit précédemment, les agglomérats et les grains qui les constituent peuvent être considérés comme des dipôles géants sièges de relaxation de charges d'espace. A cette fréquence, la relaxation diélectrique a été identifiée comme étant engendrée à l'échelle des agglomérats par Seid et al.[45] La valeur de  $\alpha$ , différente de 0, témoigne de l'étalement des tailles d'agglomérats mesurées dans le Chapitre 2. .

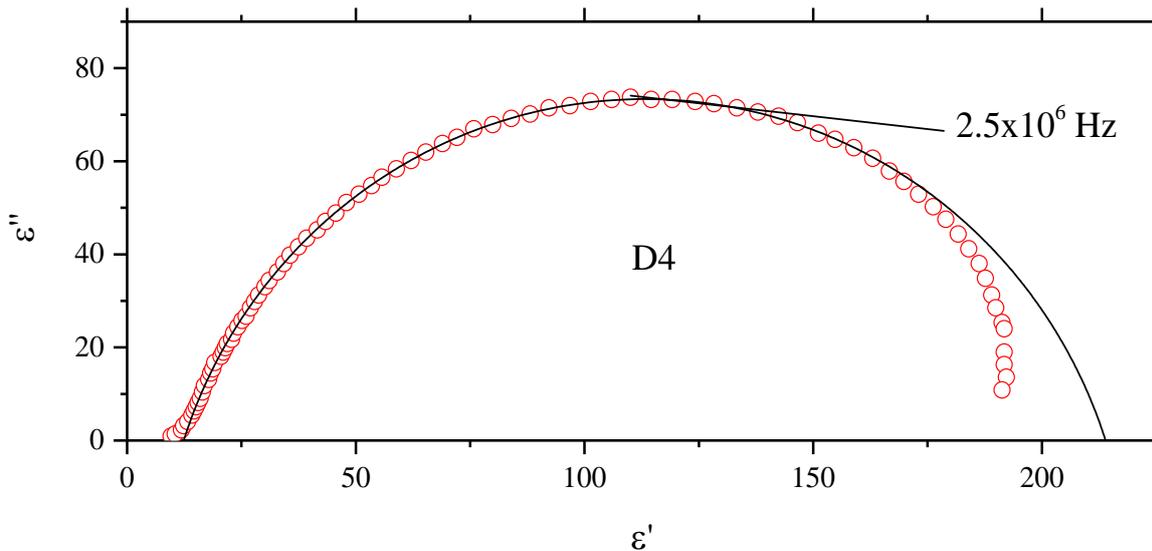


Figure 3.27 : Diagramme de Nyquist (cercle, rouge) obtenu entre  $6.58 \times 10^5$  et  $9.57 \times 10^7$  Hz après soustraction du domaine D3. Un troisième domaine, D4, correspondant à une relaxation diélectrique est mis en évidence (noir) et représenté par la loi de Cole-Cole avec  $\Delta\epsilon = 2 \times 10^2$ ,  $\alpha = 0.2$  et  $\tau_\epsilon = 64$  ns.

La soustraction de D4 du diagramme de Nyquist permet de mettre en évidence un dernier domaine, présenté sur la Figure 3.28. A très hautes fréquences (points expérimentaux à gauche sur le diagramme), on observe une forte dispersion due aux incertitudes de mesures. Les matériaux NMC ne sont pas assez conducteurs pour monter jusqu'à 10 GHz. La partie basse fréquence de ce domaine peut toutefois être représenté par une fonction de Cole-Cole avec comme coefficients  $\nu_\epsilon = 5.7 \times 10^9$  Hz ( $\tau_\epsilon = 28$  ps),  $\Delta\epsilon = 2.682$  et  $\alpha = 0.4$ . La polarisation est ici engendrée à l'échelle des cristallites car elle résonne à la fréquence la plus élevée.

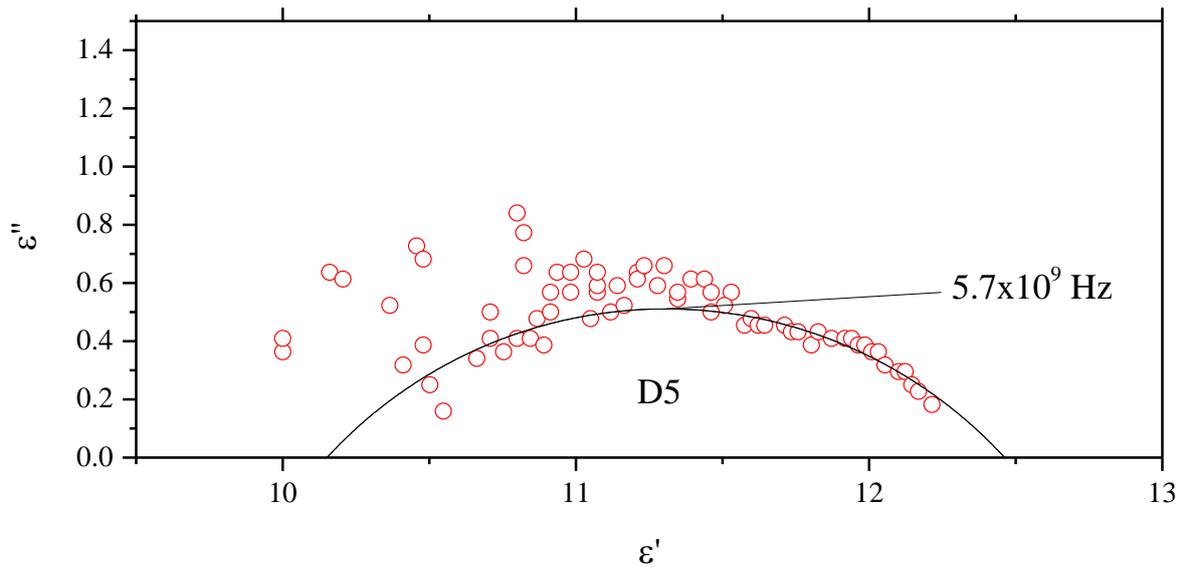


Figure 3.28 : Diagramme de Nyquist (cercle, rouge) obtenu entre  $6.58 \times 10^5$  et  $9.57 \times 10^7$  Hz après soustraction du domaine D3. Un troisième domaine, D4, correspondant à une relaxation diélectrique est mis en évidence (noir) et représenté par la loi de Cole-Cole avec  $\Delta\epsilon = 2.682$ ,  $\alpha = 0.4$  et  $\tau_\epsilon = 28$  ps.

Nous pouvons décomposer successivement les diagrammes de Nyquists de permittivité en cinq relaxations, et remonter jusqu'aux deux motifs composants la microstructure de nos matériaux : les cristallites et les agglomérats. Le même travail peut être effectué en résistivité ou en conductivité électronique. Il y a équivalence de par la formule  $\sigma(\omega) = \rho(\omega)^{-1} = i\omega\epsilon_0\epsilon(\omega)$ . Chaque représentation ayant son avantage selon la conductivité du matériau (la représentation en résistivité est par exemple adéquate pour le traitement à très haute fréquence,  $> 8$  GHz).

Les diagrammes de Nyquist en conductivité permettent notamment d'obtenir les valeurs de conductivité à chaque échelle (Figure 3.29). Les conductivités sont déterminées lorsque la partie imaginaire tend vers zéro. Les domaines de conductivité sont représentés par des droites pour chaque diagramme, chaque soustraction de ces droites permet d'obtenir les diagrammes suivants (de a. à c.) de la même façon que les diagrammes en permittivité étaient obtenus par soustraction des cercles Cole-Cole. Nous pouvons ainsi mesurer les conductivités électroniques à chaque échelle. La valeur à l'échelle atomique est à relativiser, car les matériaux utilisés sont trop peu conducteurs pour atteindre une bonne précision à ces fréquences. Les valeurs mesurées sont inscrites dans Tableau 3-3. On observe une chute de conductivité à mesure que l'échelle augmente : environ un ordre de grandeur de différence est observé entre chaque échelle.

Tableau 3-3 : Valeurs de conductivité et fréquences de relaxation mesurées sur NMC850.

	Fréquence (Hz)	Conductivité (S/m)
Echantillon	$3.8 \times 10^3$	$1.6 \times 10^{-3}$
Agglomérat	$2.5 \times 10^8$	$7.8 \times 10^{-2}$
Cristallite	$5.7 \times 10^9$	$3 \times 10^{-1}$
Interatomique	$\gg 10^{10}$ *	$\sim 30$

\*relaxation non détectée car en dehors de la plage de fréquences.

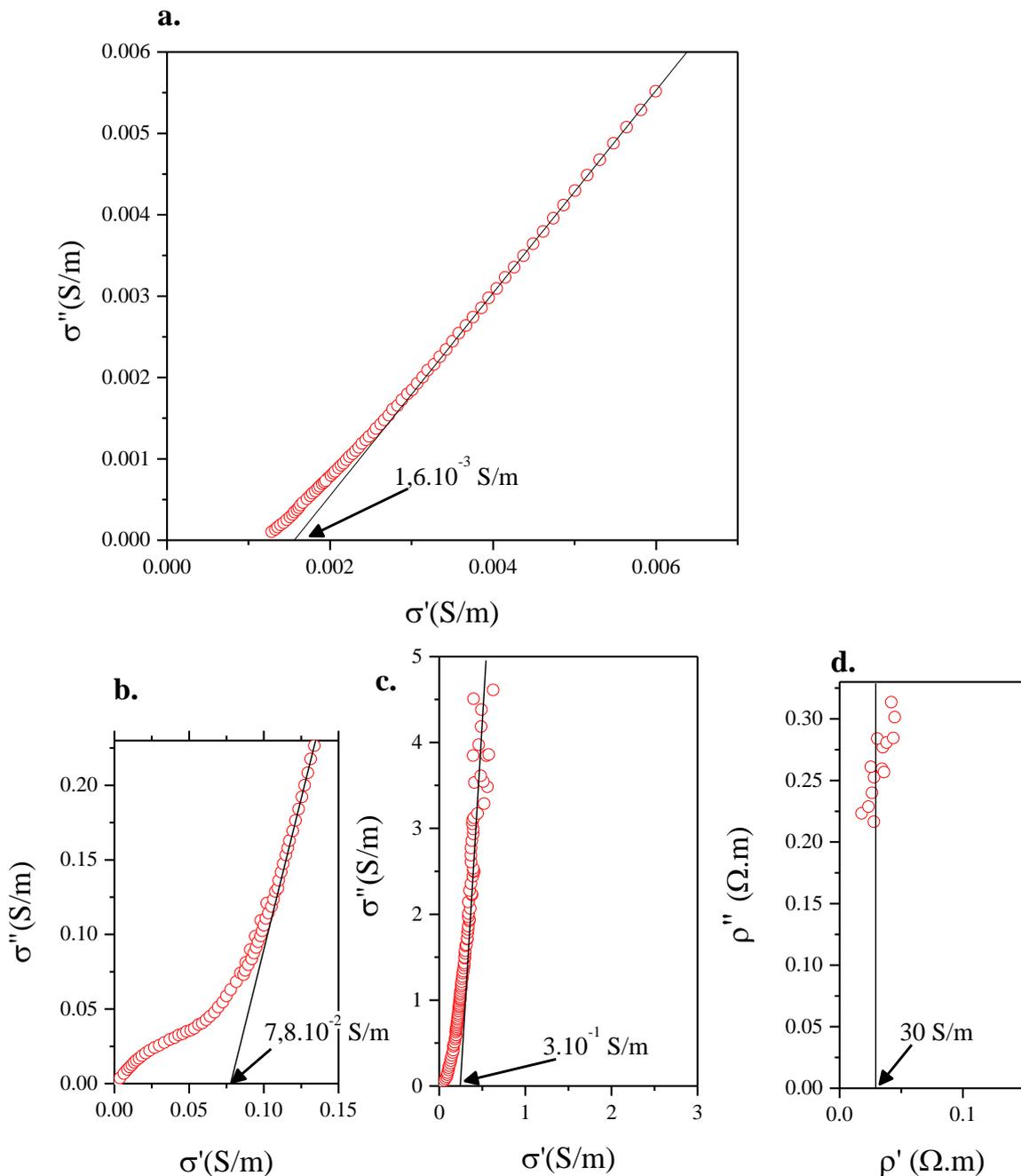


Figure 3.29 : Diagrammes de Nyquist de conductivité obtenus sur NMC850 (cercle, rouge) à l'échelle **a.** de l'échantillon, **b.** de l'agglomérat et **c.** de la cristallite. **d.** Diagramme de Nyquist de résistivité à l'échelle interatomique. Les droites (noir) permettent d'obtenir les valeurs de conductivité.

Les valeurs trouvées ici peuvent être mises en perspective avec celles mesurées par Seid et al.. Les matériaux sont semblables (agglomérats de 10  $\mu m$  de diamètres), mais les cristallites ne semblent pas agglomérées de la même façon (voir Figure 3.30). Ils trouvent  $3,5 \times 10^{-5}$ ,  $1,0 \times 10^{-4}$  et  $2,0 \times 10^{-1}$  S/m à l'échelle de l'échantillon, de l'agglomérat et de la cristallite, respectivement. Ces valeurs sont plus faibles mais la tendance reste la même au niveau de la perte de conductivité liée aux changements d'échelles. Nous verrons par la suite que les différences s'expliquent par la microstructure du matériau. A l'échelle interatomique, ils trouvent une valeur proche de la notre (19 S/m). D'autres groupes[53-55] ont publié des valeurs de conductivité, quantifiées principalement par des mesures quatre pointes (mode dc, ou quasi-

statique). Les valeurs trouvées sont faibles :  $5.2 \times 10^{-6}$ ,  $10^{-3}$  et  $4 \times 10^{-4}$  S/m. Elles correspondent aux mesures aux fréquences faibles dans notre matériau, et rendent compte du comportement de l'échantillon et non du matériau actif en lui-même. Ceci est bien démontré par la valeur mesurée par Gu et al. sur une pastille frittée,  $10^{-1}$  S/m. Il s'agit de l'ordre de grandeur de nos mesures à l'échelle de la cristallite. Même s'ils ne donnent pas de détails sur la morphologie de la pastille, on peut imaginer que l'étape de frittage conduit à sa densification, voire à la formation d'une couche monocristalline, et permet potentiellement mesurer la conduction électronique de la cristallite.

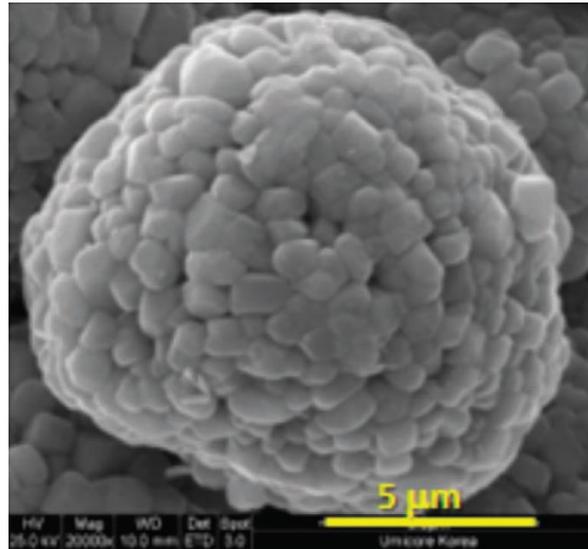


Figure 3.30 : Cliché MEB du matériau étudié par Seid et al. reproduite de [45].

### II. 2. 3 Comparaison NMC850 et NMC1000.

Le même travail a été réalisé sur NMC1000. Le Tableau 3-4 regroupe les valeurs mesurées de  $\nu_e$ ,  $\Delta\epsilon$ ,  $\alpha$ ,  $\sigma$  sur les deux matériaux aux échelles de la cristallite, de l'agglomérat, des contacts métalliques (D2 et D3) et de l'échantillon. Plusieurs remarques peuvent être faites sur  $\nu_e$ ,  $\Delta\epsilon$ ,  $\alpha$ :

- Les valeurs des fréquences caractéristiques sont toutes plus élevées pour NMC850.
- Aux échelles de la cristallite et des agglomérats, les valeurs de  $\Delta\epsilon$  sont supérieures pour NMC850. Ceci peut être expliqué par les variations de surface spécifique entre les matériaux (supérieures pour NMC850)[45].
- Aux mêmes échelles, la valeur de  $\alpha$  utilisée pour NMC850 est inférieure à celle utilisée pour NMC1000. Plus ce paramètre est grand, plus on observe une déviation de la loi de Debye due à une distribution de temps caractéristiques. A l'échelle de l'agglomérat, nous observons ici une conséquence de l'étalement plus prononcé de la distribution de tailles de particules pour NMC1000, comparé à celui de NMC850 (span de 2.1 et 0.9, respectivement). La valeur de  $\alpha$  à l'échelle des cristallites laisse penser que la taille des cristallites est plus homogène dans NMC850 que dans NMC1000.

Tableau 3-4 : Valeurs de  $v_\varepsilon$ ,  $\Delta\varepsilon$ ,  $\alpha$ ,  $\sigma$  mesurées sur NMC850 et NMC1000 aux différentes échelles

		<b>NMC850</b>	<b>NMC1000</b>
<b>Cristallite</b>	$v_\varepsilon$ (Hz)	$5.7 \times 10^9$	$1.3 \times 10^9$
	$\Delta\varepsilon$	2.682	1.03
	$\sigma$ (S/m)	$3 \times 10^{-1}$	$5 \times 10^{-2}$
	$\alpha$	0.4	0.6
<b>Agglomérat</b>	$v_\varepsilon$ (Hz)	$2.5 \times 10^6$	$1.2 \times 10^6$
	$\Delta\varepsilon$	204	26.6
	$\sigma$ (S/m)	$7.8 \times 10^{-2}$	$9 \times 10^{-3}$
	$\alpha$	0.2	0.5
<b>D3</b>	$v_\varepsilon$ (Hz)	$180 \times 10^3$	$17.4 \times 10^3$
	$\Delta\varepsilon$	$6.02 \times 10^3$	109
	$\sigma$ (S/m)	-	-
	$\alpha$	0.4	0.4
<b>D2</b>	$v_\varepsilon$ (Hz)	$3.8 \times 10^3$	$6.8 \times 10^2$
	$\Delta\varepsilon$	$4.7 \times 10^3$	$3.54 \times 10^3$
	$\sigma$ (S/m)	-	-
	$\alpha$	0.2	0.2
<b>Echantillon</b>	$\sigma$ (S/m)	$1.6 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-5}$

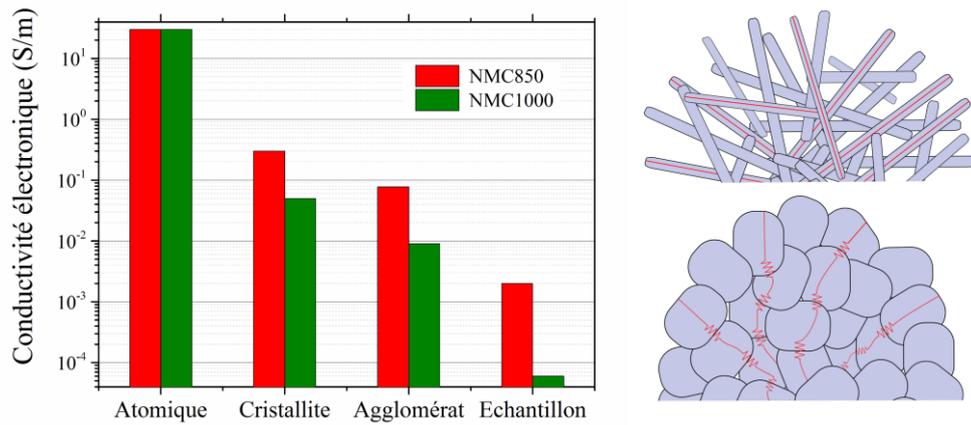


Figure 3.31 : Conductivités électroniques mesurées sur NMC850 (rouge, colonne gauche) et NMC1000 (vert, colonne droite) aux différentes échelles. Les valeurs à l'échelle atomique doivent être vues comme des ordres de grandeur. A droite, schémas des possibles chemins de conduction dans NMC850 (haut) et NMC1000 (bas). NMC1000 comporte des joints de grain.

Les conductivités électroniques mesurées à toutes les échelles sont supérieures dans NMC850. Les différences mesurées sont plus visibles sur la Figure 3.31. A partir de l'échelle de la cristallite, la conductivité de NMC850 est supérieure d'environ un ordre de grandeur à toutes les échelles. Oh et al.[17] avaient précédemment proposé qu'un matériau Li-rich présentant une morphologie proche de celle de NMC850 faciliterait la conduction électronique au cœur des agglomérats (schéma en haut sur la Figure 3.31), comparé à des cristallites agglomérées étroitement qui créent nécessairement des joints de grain réduisant la conductivité (schéma bas sur la Figure 3.31). Ce concept leur permet de concevoir leur électrode (quantité d'additif conducteur) en fonction de la microstructure. Ici, grâce à la technique de spectroscopie diélectrique large bande, nous démontrons que leurs hypothèses sont bonnes. Nous pouvons même aller plus loin : la conduction électronique des flocons est supérieure à celle des cuboïdes dès l'échelle des cristallites. Les propriétés de transport sont affectées par le facteur de forme des cristallites, ce qui a du sens pour les matériaux anisotropes comme les oxydes lamellaires. Nous n'avons malheureusement pas d'outils expérimentaux pour travailler sur la diffusion ionique comme nous l'avons fait ici avec la conduction électronique. Nos résultats valident en tout cas l'approche de Oh et al.[17], qui prend le soin d'architecturer l'électrode en fonction de la morphologie du matériau actif et permet d'atteindre des densités d'énergie volumique plus élevées.

### III Etude par voltampérométrie cyclique.

#### III.1. Comportement en voltampérométrie cyclique : exemple de NMC950.

Cette partie vise à présenter la réponse à une expérience de voltampérométrie cyclique de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  en utilisant NMC950 comme exemple. Le comportement des quatre matériaux est similaire en ce qui concerne l'analyse faite dans cette section, les données expérimentales pour NMC850, NMC900 et NMC1000 sont données en annexe. Les différences entre les matériaux synthétisés proviennent des vitesses de balayage auxquelles le comportement électrochimique évolue et seront étudiées par la suite.

##### III. 1. 1 *Signature en voltampérométrie cyclique de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ .*

La Figure 3.32 présente la réponse de NMC950 à expérience de voltampérométrie cyclique réalisée à une vitesse de balayage de  $5 \mu\text{V/s}$  entre 2.7 et 4.5 V (courbe noire, axe y de gauche). Le changement de composition,  $x$  dans  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , associé au courant mesuré est également indiqué (rouge, axe des ordonnées de droite). Il a été calculé en intégrant la courbe *courant-temps* et en supposant que le matériau initial a une stœchiométrie  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . L'évolution du potentiel avec la composition est appelée isotherme d'intercalation dans la littérature[24], et à très faibles vitesses de balayage (régime quasi-stationnaire) elle s'approche du potentiel en circuit ouvert. La signature obtenue consiste en un pic anodique à 3.776 V, qui pourrait être la somme de deux pics, et d'un pic cathodique à 3.736 V. Le courant ne devient jamais nul à haut potentiel mais présente un plateau qui a été décrit comme *capacitive-like* dans la littérature[56]. Le processus électrochimique y a lieu de façon continue et correspond à environ 0.2 lithium (~30 % de la capacité). Son origine n'est pas claire dans la littérature, mais il ne s'agit pas d'une composante purement capacitive.

Le processus électrochimique anodique a lieu en 61 heures et 40 minutes (~C/62 en mode galvanostatique) et le courant de pic, le courant le plus élevé subit par le matériau, correspond à C/14.6. L'oxydation conduit à l'extraction de 0.68 ions lithium. Même à cette

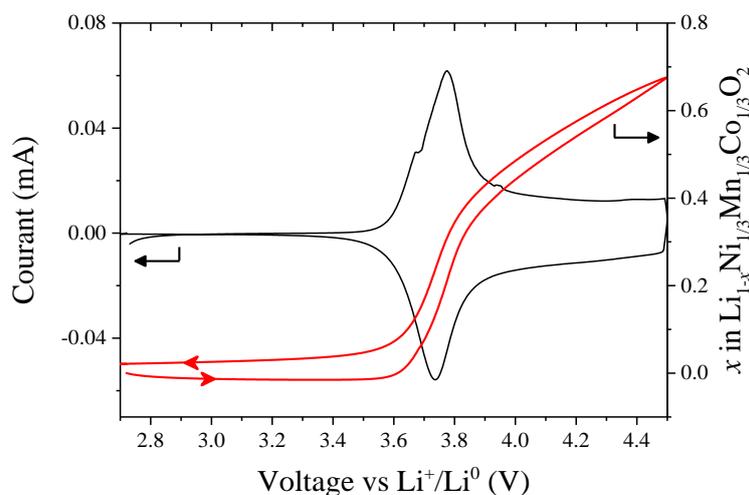


Figure 3.32 : Voltampérométrie cyclique obtenue à  $5 \mu\text{V/s}$  entre 2.7 et 4.5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  sur NMC950 (noir, axe des ordonnées de gauche) et changement de composition correspondant (rouge, axe des ordonnées de droite).

faible vitesse de balayage, 0.02 ions lithium ne peuvent être réinsérer dans la structure (~3 %). Le ratio des pics cathodique et anodique,  $i_{p,c}/i_{p,a}$ , vaut 0.9 et la différence entre les potentiels des pics,  $\Delta E_p$ , 40 mV.

Tsai et al.[31] ont notamment montré qu'il s'agit d'une réaction d'oxydation/réduction en deux étapes successives impliquant les couples  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ . Le potentiel d'équilibre de la paire de pics observée en CV, 3.76 V, est celui calculé par Yabuuchi et al.[57] et attribué à  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ . La partie plate du voltampérogramme à plus haut potentiel correspond à la montée en potentiel linéaire observée en GITT et peut être attribué à un équilibre entre les couples  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$  et  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ . A des valeurs d'extraction plus élevée,  $x > 0.7$ , les métaux de transition sont inactifs et l'oxygène joue le rôle de donneur d'électrons pour compenser l'entrée ou la sortie cationique. Pour utiliser cette capacité, il faut monter à des potentiels supérieurs à 4.5 ou 4.6 V selon les conditions de cyclage. Le matériau perd en stabilité structurale et les électrolytes carbonates se dégradent, ce qui explique que les capacités pratiques de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , c'est-à-dire stables en cyclage, se situent sur des plages de potentiels inférieurs à 4.6 V[3,16,58,59].

### III. 1. 2 Evolution en fonction de la vitesse de balayage.

La signature obtenue à  $100 \mu\text{V/s}$  est illustrée sur la Figure 3.33.a. Le processus électrochimique est toujours composé d'une paire de pics anodique et cathodique mais le ratio  $i_{p,c}/i_{p,a}$  vaut 0.57 et  $\Delta E_p$  140 mV. Le processus n'est donc pas réversible mais quasi-réversible. L'oxydation dure 171 min (~C/3) et la réduction près de 420 min (~C/7), là où les courants maximums correspondent à 1.5 et 0.8C, respectivement. Les capacités spécifiques obtenues en charge et décharge sont proches – 177 mAh/g et 172 mAh/g, respectivement – mais la réduction a lieu sur presque toute la plage de potentiels alors que l'oxydation a lieu à haut potentiel (> 3.5 V). L'étalement de capacité est plus visible sur la Figure 3.33.b où la valeur absolue du courant est illustrée. Cette dissymétrie entre la charge et la décharge a également été observée

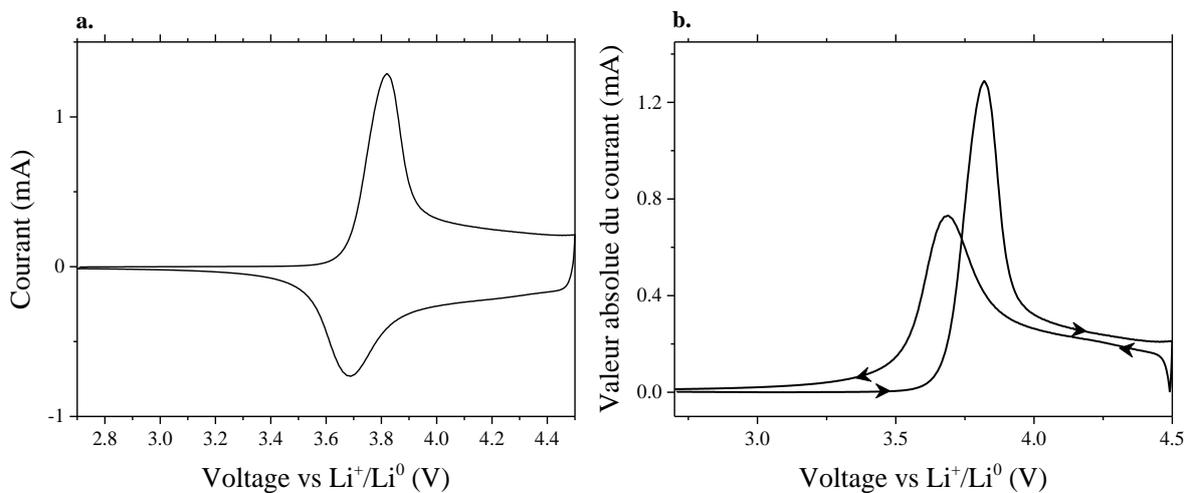


Figure 3.33 : **a.** Voltampérométrie cyclique obtenue à  $100 \mu\text{V/s}$  entre 2.7 et 4.5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  sur NMC950. **b.** Signature en prenant la valeur absolue du courant pour une plus simple comparaison des processus anodique et cathodique. Les flèches indiquent le sens du balayage.

sur  $\text{LiCoO}_2$ [56]. La décharge, i.e. l'entrée des cations lithium dans la structure puis leur diffusion dans le solide, est plus affectée par la cinétique que le processus de charge.

La Figure 3.34.a illustre les voltampérogrammes obtenus à 0.005, 0.010, 0.020, 0.050, 0.100, 0.200, 0.500, 1 et 2 mV/s. La procédure de cyclage est la suivante : après chaque cycle de voltampérométrie, une décharge supplémentaire à C/10 en mode galvanostatique est réalisée. La valeur des courants mesurés augmentent avec la vitesse de balayage. Avec l'augmentation de la vitesse de balayage, les pics anodiques et cathodiques deviennent également de plus en plus déformés par les limitations cinétiques (diffusion ou transfert de charge) du matériau et sont décalés dans le sens de la vitesse de balayage. On montre ici que le processus électrochimique de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  est quasi-réversible, ce qui est important pour l'exploitation quantitative des résultats de CV.

L'évolution du potentiel de pic anodique et cathodique est présentée sur la Figure 3.34.b. Les potentiels corrigés de la chute ohmique sont également présentés (carré, rouge). A des vitesses supérieures à  $20 \mu\text{V/s}$ , la séparation des pics devient de plus en plus prononcée, atteignant 340 mV à 2 mV/s. Les pics anodiques sont déplacés à des potentiels plus élevés alors que ceux cathodiques se déplacent vers des potentiels plus bas. Le déplacement anodique est notamment plus élevé que le cathodique (227 mV contre 72 mV à 2 mV/s par exemple), et ce

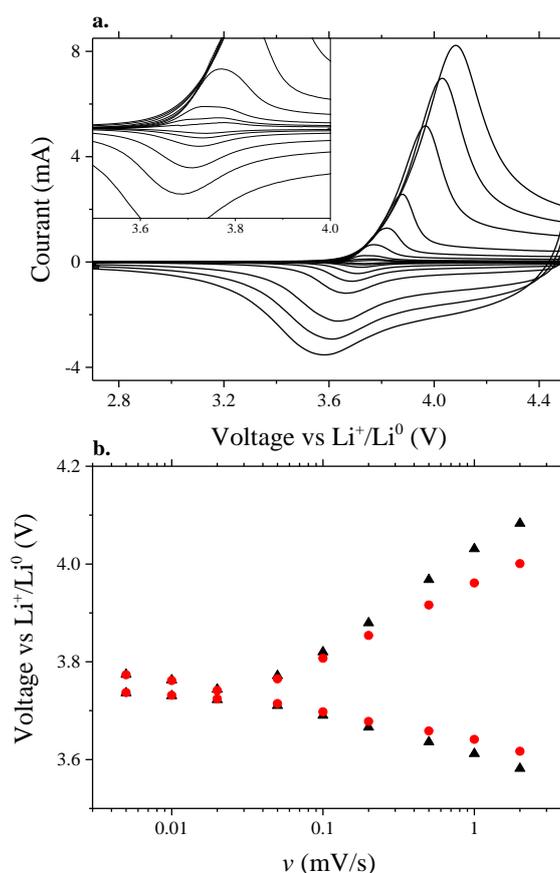


Figure 3.34. **a.** Voltampérogrammes obtenus entre 2.7 et 4.5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  sur NMC950 à 0.005, 0.010, 0.020, 0.050, 0.100, 0.200, 0.500, 1 et 2 mV/s. **cartouche**: mêmes données, grossissement sur les vitesses de scan les plus faibles. **b.** Evolution du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage, non-corrigée (triangle bas, noir) et corrigée (carré, rouge) par la chute ohmique.

même après correction de la chute ohmique. Le processus de charge est déplacé à des potentiels plus élevés mais conserve une allure de pic fine, là où le processus de décharge présente un pic moins polarisé par la vitesse de balayage mais bien plus étalé en potentiels.

La capacité incrémentale – le courant mesuré divisé par la vitesse de balayage – permet de comparer plus facilement différentes vitesses de balayage. Elle est représentée sur la Figure 3.35. En oxydation, on peut voir que pour les vitesses de balayage de  $5 \mu\text{V/s}$  à  $50 \mu\text{V/s}$ , la signature est peu changée : la majorité de la capacité se situe au niveau du pic. A des vitesses plus rapides, le pic est déplacé à des potentiels supérieurs, sa valeur maximale diminue et il s'élargit. Un pic est discernable à toutes les vitesses de scan. En réduction, la déformation du pic est observée dès le passage de  $5 \mu\text{V/s}$  à  $10 \mu\text{V/s}$  avec un élargissement et une diminution de la valeur maximal. L'élargissement augmente nettement avec la vitesse de balayage et, à 1 et 2 mV/s, la présence d'un pic anodique n'est plus perceptible. Le processus de réduction apparaît ainsi plus déformé par la cinétique que celui d'oxydation. C'est également ce qui avait été observé en GITT, avec une polarisation qui augmente nettement pour des stœchiométries supérieures à  $\text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  en décharge (Figure 3.6, page 85).

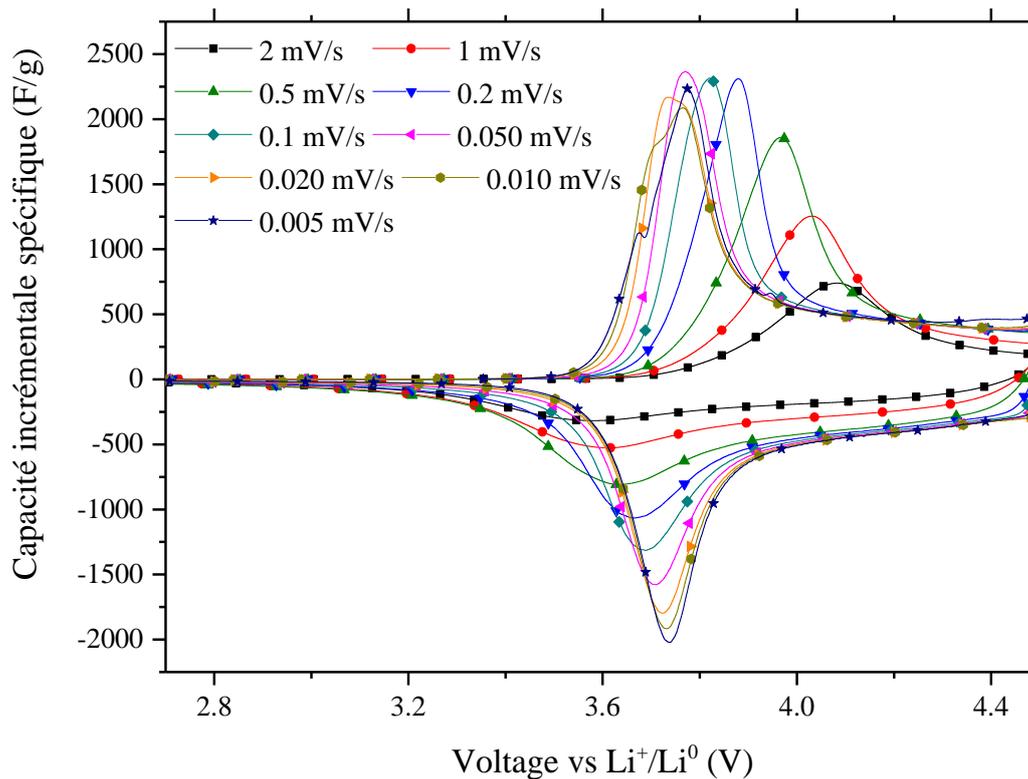


Figure 3.35 : Capacité incrémentale des voltampérogrammes présentés sur la Figure 3.35.

Les capacités spécifiques anodiques et cathodiques récupérées entre 2.7 et 4.5 V en fonction de la vitesse de balayage sont rapportées sur la Figure 3.36. A 5  $\mu\text{V/s}$ , 196 mAh/g sont obtenus en charge et 192 mAh/g en décharge. Il s'agit de la capacité spécifique attendue sur cette plage de potentiels[59]. Les capacités obtenues chutent ensuite avec l'augmentation de la vitesse de balayage : 186 mAh/g à 20  $\mu\text{V/s}$ , 178 mAh/g à 100  $\mu\text{V/s}$  et 159 mAh/g à 2 mV/s. Pour toutes les vitesses de balayage appliquées, la décharge procure moins de capacité que la charge. Les scans ont été réalisés de façon successive, en partant des vitesses de balayage les plus lentes, et suivi chacun d'une décharge complémentaire à C/10.

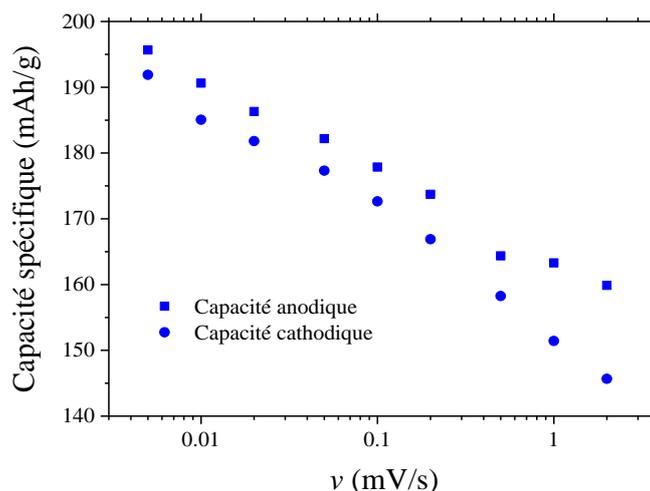


Figure 3.36 : Capacité spécifique récupérée au cours des scans de voltampérométrie cyclique entre 2.7 et 4.5 V en fonction de la vitesse de scan appliquée

### III. 1. 3 Discussion sur l'équivalence avec le régime galvanostatique.

Il est intéressant de comparer les expériences de voltampérométries cycliques à celles en conditions galvanostatiques. Pour cela, il faut trouver une correspondance entre la vitesse de balayage et le régime de charge/décharge des expériences galvanostatiques, exprimé en *C-rate*. Deux grandeurs peuvent être utilisées à partir des voltampérométries cycliques : la durée  $\Delta t$  au cours de laquelle le courant mesuré est différent de zéro – lorsque qu'il y a une réaction électrochimique – ou le courant de pic  $i_p$ , le courant maximum subit par le matériau. Nous avons choisi de limiter le traitement des données de CV à 4.3 V, puisqu'il s'agit de la limite en potentiel utilisée en mode galvanostatique. La Figure 3.37 illustre cette correspondance pour les deux méthodes de calcul (en noir et en rouge, respectivement). Les valeurs sont inscrites dans le Tableau 3-5.

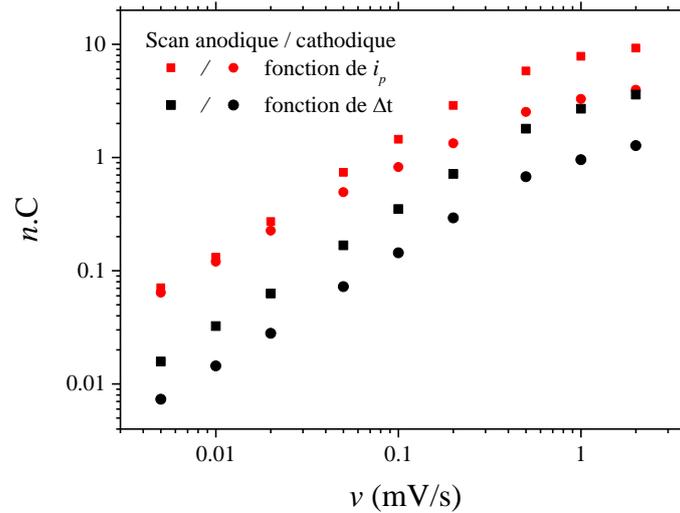


Figure 3.37 : Correspondance vitesse de scan et régime de charge/décharge en termes de C-rate pour les scans anodiques (carré) et cathodiques (cercle) pour des vitesses calculées en fonction du courant de pic (rouge) ou du temps que prend le processus électrochimique (noir).

Tableau 3-5 : Vitesse du processus anodique/cathodique selon la méthode de calcul, et capacités spécifiques anodiques et cathodiques récupérées entre 2.7 et 4.5 V.

Vitesse de balayage (mV/s)	n.C basé sur le courant maximum		n.C basé sur la durée du processus		Capacité cathodique (mAh/g)
	Anodique	Cathodique	Anodique	Cathodique	
<b>0.005</b>	0.07	0.06	0.02	0.01	164.4
<b>0.010</b>	0.13	0.12	0.04	0.03	162.9
<b>0.020</b>	0.27	0.23	0.08	0.05	160.72
<b>0.050</b>	0.74	0.49	0.21	0.13	159.11
<b>0.100</b>	1.45	0.82	0.43	0.24	155.52
<b>0.200</b>	2.89	1.33	0.89	0.50	152.2
<b>0.500</b>	5.81	2.53	2.25	1.08	146.69
<b>1</b>	7.84	3.29	3.17	1.48	142.77
<b>2</b>	9.25	3.97	3.99	1.97	139.42

De façon générale, le courant de pic donne des valeurs de régimes de charge/décharge plus élevés que la durée du processus électrochimique. Les valeurs anodiques et cathodiques calculées grâce à  $i_p$  sont équivalentes à faible vitesse de balayage ( $< 20 \mu\text{V/s}$ ), puis elles divergent. Le C-rate du processus cathodique est inférieur à celui du processus anodique. C'est toujours le cas pour les valeurs calculées sur la base de  $\Delta t$ . Ceci traduit l'étalement du processus cathodique, bien plus prononcé que celui du processus anodique, avec l'augmentation de la vitesse de balayage (Figure 3.35).

Selon la méthode de calcul choisie, les voltampérométries cycliques à  $50 \mu\text{V/s}$  et  $200 \mu\text{V/s}$  correspondent chacune à une décharge à C/2 (0.49C et 0.5C, respectivement). De même une décharge à 2 C correspond soit à une CV à 2 mV/s, soit inférieure 0.500 mV/s (voir le Tableau 3-5). La Figure 3.38 présente ces voltampérométries ainsi que les courbes de  $dQ/dV$  obtenues à partir des décharges galvanostatiques à C/2 et à 2C. La courbe  $dQ/dV$  à C/2 est raisonnablement proche (même potentiel de pic, étalement très semblable) de la CV obtenue à  $50 \mu\text{V/s}$ . Celle à 2C ne correspond à aucune des deux CV : elles présentent une plus grande polarisation et un plus large étalement de pic. La signature obtenue en CV à 0.5 mV/s est plus

proche de la courbe  $dQ/dV$  calculée à 10C. Le  $C$ -rate correspondant est donc sous-estimé. Dans les deux cas, les vitesses de balayage calculées à partir des courants de pic sont les plus proches des  $dQ/dV$ . On peut donc conclure que les courants de pic rendent mieux compte d'une correspondance entre le mode galvanostatique et la voltampérométrie cyclique. Les expériences de voltampérométries cycliques peuvent ainsi raisonnablement être placées dans une gamme de  $C$ -rate correspondants. Ceci est important, notamment pour la discussion sur l'étape cinétiquement limitante, afin de se replacer dans le contexte galvanostatique qui est plus courant pour l'utilisation des batteries Li-ion.

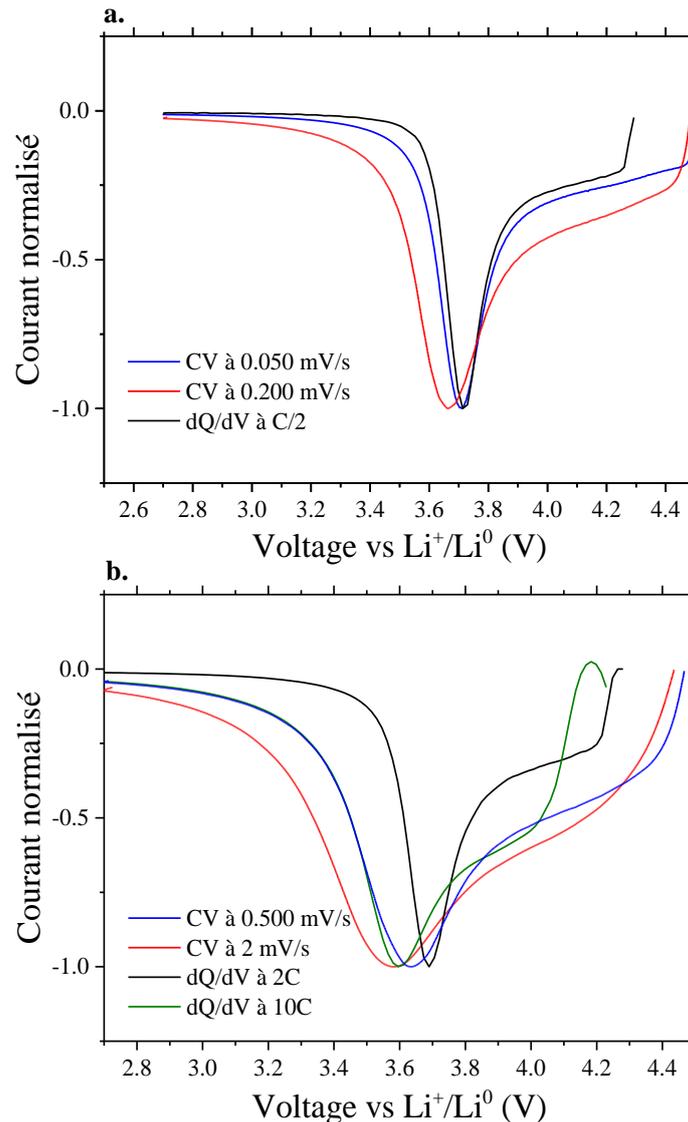


Figure 3.38 : **a.** Voltampérométrie cyclique obtenue à 0.050 mV/s (bleu) et 0.200 mV/s (rouge) et courbe de  $dQ/dV$  calculée à partir de la décharge galvanostatique à C/2. **b.** Voltampérométrie cyclique obtenue à 0.500 mV/s (bleu) et 2 mV/s (rouge) courbe de  $dQ/dV$  calculée à partir de la décharge galvanostatique à 2C et 10C.

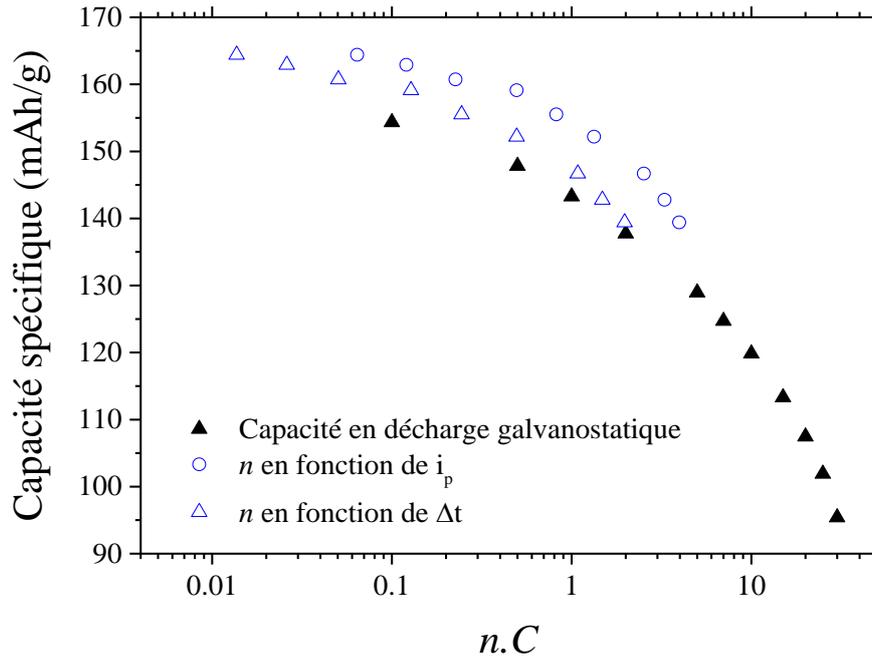


Figure 3.39 : Capacités spécifiques cathodiques récupérées au cours des voltampérométries entre 2.7 et 4.3 V (bleu) et des décharges galvanostatiques (triangle, noir) en fonction de la vitesse de décharge calculée à partir du courant de pic (cercle, bleu) et de  $\Delta t$  (carré, bleu).

Les capacités récupérées entre 2.7 et 4.3 V en voltampérométrie cyclique et celles récupérées sur la même plage de potentiels en régime galvanostatique sont représentées sur la Figure 3.39 en fonction du  $C$ -rate. Les capacités récupérées en cyclage galvanostatique sont sensiblement inférieures aux capacités récupérées en voltampérométrie cyclique, et ce même si les  $C$ -rate équivalents sont sous-estimés. En se basant sur le courant de pic, les capacités sont nettement supérieures en voltampérométrie cyclique : 159 mAh/g contre 148 à  $C/2$ , 152 mAh/g contre environ 143 mAh/g à  $1C$ , et environ 139 mAh/g contre 129 mAh/g à  $5C$ .

On observe donc ici une différence en mode galvanostatique et au cours d'une CV. Il a été montré notamment par impédance et GITT que les paramètres cinétiques des matériaux d'insertion dépendent de la stœchiométrie du matériau : le courant d'échange, i.e. la vitesse d'intercalation/de déintercalation des ions lithium, et le coefficient de diffusion en phase solide peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeur[11,14]. Nous discuterons par la suite de la quantification de ces paramètres par l'électrochimie, mais cette dépendance vis-à-vis de la composition est également supportée par des considérations théoriques[60]. En mode galvanostatique, la valeur du courant est imposée sur toute la plage de potentiels quelle que soit la capacité du matériau à fournir du courant. Il en résulte que les polarisations dues au transfert de charge et à la diffusion peuvent trop devenir importantes et induire une fin de décharge prématurée (voltage qui atteint la borne inférieure de cyclage), alors qu'en voltampérométrie cyclique le courant est modulé par la cinétique du matériau.

### III.2. Comparaison de NMC850-900-950-1000.

#### III. 2. 1 Description des signatures CV.

Nous avons réalisé les mêmes expériences de CV entre 2.7 et 4.5 V sur NMC850, 900, 950 et 1000. La Figure 3.40 illustre les potentiels de pics cathodiques,  $E_c$ , et anodiques,  $E_a$ , pour chaque matériau, corrigés de la chute ohmique. Aux faibles vitesses de balayages – inférieures à 20  $\mu\text{V/s}$  – les matériaux présentent des polarisations similaires. NMC1000 paraît légèrement plus polarisé :  $E_c$  et  $E_a$  valent 3.719 et 3.781 V contre 3.730 et 3.759 V pour NMC850 à 10  $\mu\text{V/s}$ . Cela fait une différence entre les deux matériaux de 11 mV et 22 mV pour les processus cathodiques et anodiques, respectivement. A ces faibles vitesses, on peut supposer que la polarisation plus importante provient de la conduction électronique, les phénomènes de transport et de transfert étant peu impactés. Nous avons montré par BDS (Paragraphe II) que NMC1000 a une conductivité électronique plus faible que NMC850, ce qui pourrait expliquer cette polarisation. Elle est accentuée au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente : 21 et 87 mV à 50  $\mu\text{V/s}$ , 56 et 168 mV à 500  $\mu\text{V/s}$  et plus de 300 mV à 2000  $\mu\text{V/s}$  pour les processus cathodique et anodique, respectivement. A ces vitesses, l'origine de la polarisation provient des phénomènes de transport ou de transfert, et on voit ici que NMC1000 est plus impacté. NMC950 présente une polarisation plus élevée que NMC850 et NMC900 pour le processus anodique à partir de 100  $\mu\text{V/s}$  ; mais pas pour le régime cathodique, au cours duquel elle est égale, et même inférieure, à la polarisation de NMC900 pour des régimes supérieurs à 1 mV/s. Ceci est toutefois à considérer avec précaution, car le pic cathodique n'est pas clairement défini à ces vitesses de balayage pour NMC950 (voir Figure 3.41).

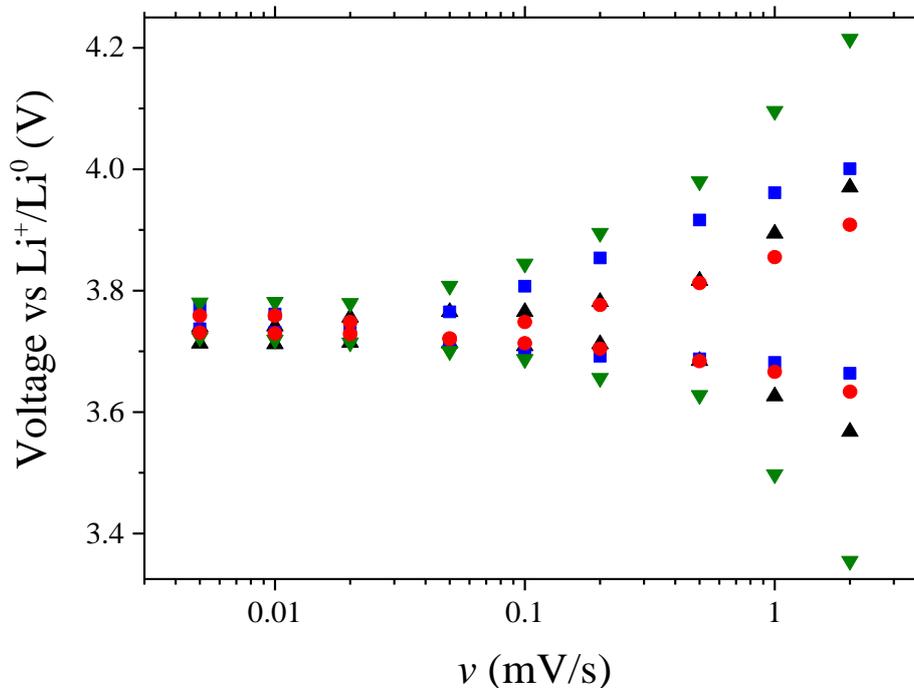


Figure 3.40 : Potentiels des pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage de NMC850 (cercle, rouge), NMC900 (triangle haut, noir), NMC950 (carré, bleu) et NMC1000 (triangle bas, vert).

La Figure 3.41 illustre les voltampérogrammes obtenus à 10, 100, 500 et 1 000  $\mu\text{V/s}$ . Le courant a été divisé par la quantité de matière active. A 10  $\mu\text{V/s}$ , les signatures des quatre matériaux se ressemblent. A 100  $\mu\text{V/s}$ , le potentiel du pic est déplacé avec la température de calcination. Les différences d'étalement en potentiel se voient particulièrement à 0.5 mV/s : la largeur à mi-hauteur vaut 206 mV pour NMC850, NMC900 et NMC950 alors qu'elle vaut 296 mV pour NMC1000. La pente à la base du pic anodique (cartouche) est particulièrement révélatrice de cet aplatissement. Elle est plus raide pour NMC850-900 que pour NMC1000. NMC950 se trouve entre ces deux extrêmes. Nous n'observons aucune différence pour la signature hors du pic (plateau supérieur à 4 V) malgré les différences de surface spécifique, ce qui démontre que le processus n'y est pas capacitif.

Une fois encore, le processus cathodique est bien plus déformé que le processus anodique. C'est d'autant plus vrai pour les matériaux calcinés à 950 et 1000°C. L'intensité du courant de pic devient nettement inférieure à celle de NMC850-900 et le pic n'est plus discernable à 1 mV/s, similairement à ce que nous avons observé sur les courbes  $dQ/dV$  à 20C et plus.

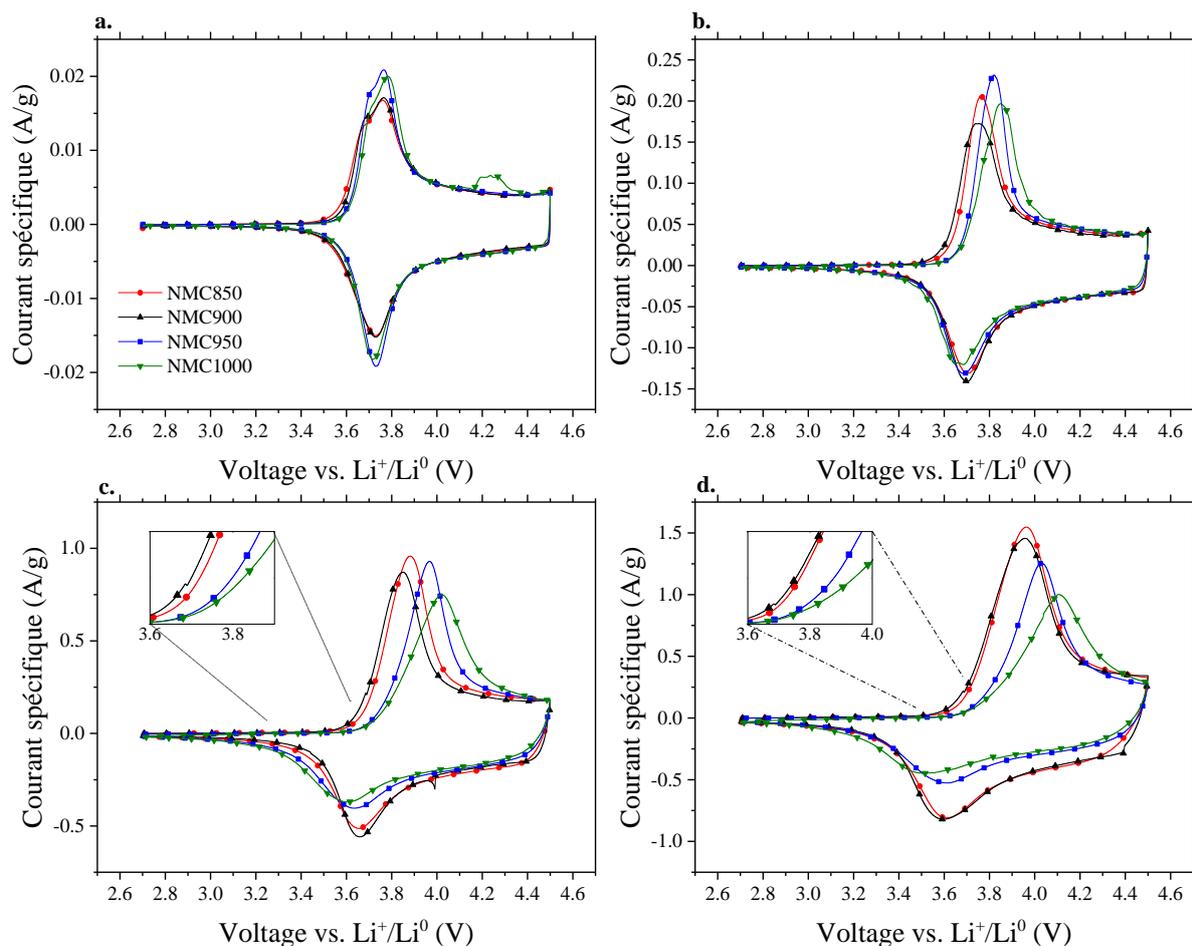


Figure 3.41 Voltampérométrie obtenue à **a.** 10  $\mu\text{V/s}$ , **b.** 100  $\mu\text{V/s}$  et **c.** 500  $\mu\text{V/s}$  et **d.** 1 mV/s pour NMC850 (cercle, rouge), NMC900 (triangle haut, noir), NMC950 (carré, bleu) et NMC1000 (triangle bas, vert).

### III. 2. 2 Discussion qualitative des différences observées.

Au final, l'observation qualitative des signatures obtenues en CV conduit à plusieurs remarques :

- La pente à la base du pic anodique diminue fortement de NMC850 à 1000 à des vitesses de balayages élevées. Elle est similaire pour NMC850 et 900. Une pente faible a été décrite comme significative d'un processus affecté par la diffusion[61].
- L'intensité de la polarisation du potentiel de pic est plus importante et le courant de pic plus affecté par le régime appliqué pour NMC950-1000. NMC950 est moins affecté que NMC1000. Ces déformations sont décrites dans la littérature comme issues à la fois de la diffusion, la conduction électronique et de la cinétique de transfert de charge[61].
- Il y a une nette dissymétrie entre le processus cathodique et anodique pour tous les matériaux. Le processus cathodique est plus fortement impacté par le régime appliqué, et les différences entre NMC850-900 et 950-1000 sont exacerbées. A forte vitesse de balayage, le pic cathodique n'est plus nettement discernable pour NMC950-1000.

La dissymétrie entre charge et décharge montre qu'il est plus *facile* de sortir les ions lithium que de les insérer dans la structure. Les distorsions en résultant paraissent d'autant plus marquées que la morphologie est dense. La décharge est peut-être plus impactée par la diffusion des ions lithium dans la structure.

La pente à la base du pic laisse penser que les temps caractéristiques du processus de diffusion ( $\tau_d \approx R_d^2/D$  où  $R_d$  est la longueur de diffusion et  $D$  le coefficient de diffusion du lithium en phase solide) sont identiques dans NMC850 et NMC900. Il est plus grand pour NMC1000 et enfin celui de NMC950 se trouverait entre les deux. La différence entre NMC950 et NMC1000 vient de la porosité intra-agglomérat mesurée par porosimétrie mercure à 0.022 mL/g pour le premier et nulle pour le second. Cette porosité, accessible par l'électrolyte, réduit la distance de diffusion et donc facilite le transport ( $R_d$  diminue, donc  $\tau_d$  diminue). Les comportements identiques de NMC850 et 900 ne sont pas explicables à ce stade car ces matériaux diffèrent en termes de porosité intra-agglomérat (0.131 et 0.088 mL/g, respectivement) et de longueur de cristallites (700-1000 nm contre 500-800 nm, respectivement).

### III.3. Etude de l'étape cinétique limitante par suivi de courant de pic.

La technique de voltampérométrie cyclique a largement été développée pour étudier la cinétique du processus électrochimique[62]. Plus précisément, l'évolution du courant de pics a été étudiée en fonction de l'étape limitant le processus, pour de l'électrochimie en solution. Le courant de pic est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage,  $v^{1/2}$ , pour les systèmes limités par le transport. Cette proportionnalité a été montrée pour des systèmes réversibles, quasi-réversibles et irréversibles sur des électrodes planes et sphériques. Des corrections, qui ne changent pas la relation de linéarité, à l'*idéalité* du système réversible sur électrode plane étant à apporter pour chaque cas. Pour des systèmes limités par le transfert de charge (électrochimie sur des couches minces notamment), il a été montré que le courant de pic

est proportionnel à la vitesse de balayage,  $v$ . Des écarts à ces cas extrêmes sont attendus pour les géométries complexes (les effets de rugosité de surface ont notamment été étudiés en détails par le biais de la théorie des fractales) et pour des processus limités par un mélange des deux composantes cinétiques[61,63].

L'analyse théorique d'électrochimie n'a pas été développée dans le contexte de l'insertion du lithium dans des matériaux aux géométries complexes. Toutefois, les relations de proportionnalités ont été déduites à partir de nombreuses conditions initiales, et il est donc intéressant d'étudier nos matériaux par ce biais. On cherche  $b$  dans la relation :

$$i_p = av^b \quad (3)$$

Avec  $i_p$  le courant de pic anodique ou cathodique (A),  $a$  le coefficient de proportionnalité ( $A.s^b.V^{-b}$ ), et  $v$  la vitesse de balayage ( $V.s^{-1}$ ). En résumé,  $b = 0.5$  pour un système limité par la diffusion et  $b = 1$  pour un système limité par le transfert de charge.

La Figure 3.42 illustre le courant de pic anodique en fonction de la vitesse de balayage, dans un diagramme log-log, pour NMC850-900 (a.) et NMC950-1000 (b.). Ces diagrammes sont très utiles pour identifier  $b$ , il s'agit de la pente dans la possible proportionnalité :

$$\log(i_p) = b \log v + \log a \quad (4)$$

Les allures de l'évolution de pics de courant diffèrent nettement pour NMC850-900 de celles pour NMC950-1000. Pour les premiers, il semble qu'une seule région de linéarité soit visible là où les seconds présentent clairement deux régions, avec une cassure autour de 0.2 mV/s. Nous avons donc tout d'abord réalisé des régressions linéaires sur toute la plage de vitesses pour NMC850-900 et sur deux plages de potentiels – [0.005 ; 0.200 mV/s] et [0.500 ; 2 mV/s] – pour NMC950-1000. Les résultats des fits (coefficient directeur, ordonnée à l'origine et coefficient de détermination  $R^2$ ) sont inscrits dans le Tableau 3-6. Premièrement,  $R^2$  est proche de l'unité pour tous les résultats, ce qui démontre la bonne proportionnalité entre  $\log(i_p)$  et  $\log(v)$ . La valeur la plus basse est 0.94 pour le fit entre 0.500 mV/s et 2 mV/s pour NMC950. Pour NMC850 et NMC900,  $b$  prend la valeur de 0.97 et 0.981, respectivement. Pour les deux autres matériaux entre 5 et 200  $\mu V/s$ , nous trouvons des valeurs de 1.02 et 1.05, respectivement. Ces valeurs sont très proches de 1, ce qui montre que sur ces plages de potentiels,  $i_{p,a}$  est proportionnel à  $v$  (Equation (3)). Pour les régressions linéaires sur la plage de vitesse de balayage de 0.5 à 2 mV/s,  $b$  vaut 0.507 et 0.51 pour NMC950 et NMC1000.  $i_{p,a}$  est proportionnel à  $v^{1/2}$

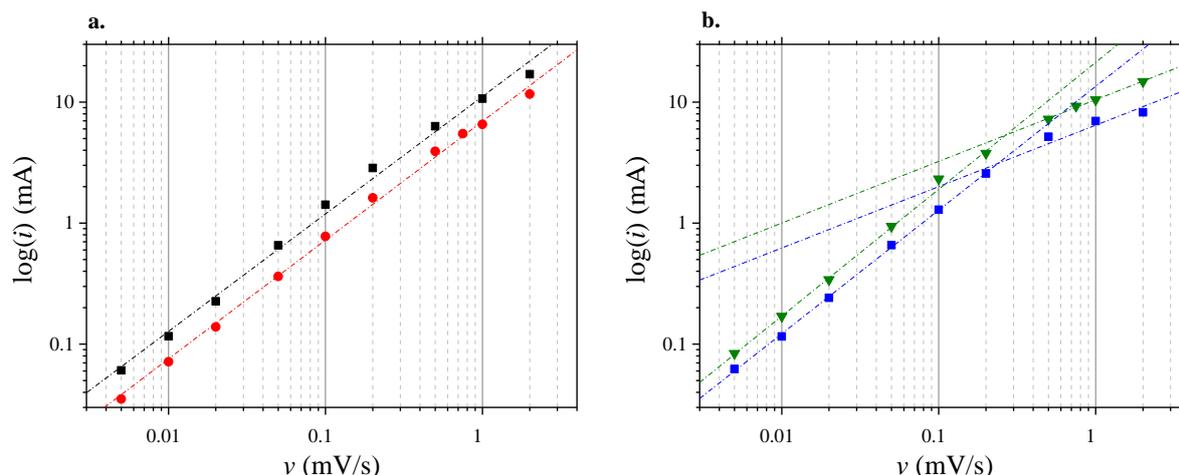


Figure 3.42 Courant de pic anodique en fonction de la vitesse de balayage pour **a.** NMC850 (cercle, rouge) et NMC900 (triangle haut, noir) et **b.** NMC950 (carré, bleu) et NMC1000 (triangle bas, vert). Les droites résultantes des régressions linéaires (Tableau 3-6) sont indiquées en pointillé.

	<b>b</b>		<b>a</b>		<b>R<sup>2</sup></b>
	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	
<b>NMC850</b>	0.970	0.02687	0.970	0.03531	0.99466
<b>NMC900</b>	0.981	0.01953	0.841	0.02086	0.99723
<b>NMC950</b>	1.02	0.01295	1.13	0.02073	0.99936
	0.507	0.08859	0.81	0.03625	0.94254
<b>NMC1000</b>	1.05	0.01711	1.33	0.03186	0.99973
	0.510	0.01993	1.02	0.00442	0.99695

Tableau 3-6 : Résultats de fit sur les courbes  $i_{p,a}$  vs.  $v$  présentées sur la courbe Figure 3.42. Pour NMC950 et NMC1000, les valeurs inscrites sur la ligne supérieure correspondent à la plage de vitesses de balayage [0.005 ; 0.200 mV/s], celles sur la ligne inférieure à [0.500 ; 2 mV/s].

Les valeurs de  $b$  trouvées ici sont certes proches des valeurs théoriques, mais ne sont pas exactement égales à 0.5 et 1. Un écart à ces valeurs est notamment attendu dans le cas de surfaces avec une rugosité élevée ou présentant des micropores[63]. Nous avons montré, par application de la théorie BJH sur les résultats d'adsorption azote, que nos matériaux ne présentent pas de porosité à des diamètres inférieurs à 100 nm. Une autre méthode d'analyse consiste à fixer les pentes des régressions linéaires à 1 et 0.5 et de trouver la plage de vitesses de balayage qui minimise  $R^2$ . La régression linéaire ne se fait que sur l'ordonnée à l'origine. On s'attend à ce que les plages limitées par le transfert de charge soient aux vitesses de balayage basses, et donc on commence par optimiser sur toute la plage de potentiels, puis on réduit la borne haute ([0.005 ; 2 mV/s], puis [0.005 ; 1 mV/s], [0.005 ; 0.5 mV/s] etc.) : on cherche donc  $v_{max}$  dans [0.005 ;  $v_{max}$ ]. A l'inverse, les régimes limités par la diffusion sont attendues aux vitesses de balayage élevées, on augmente donc au fur et à mesure la borne basse ([0.005 ; 2 mV/s], puis [0.010 ; 2 mV/s], [0.020 ; 2 mV/s] etc.) : on cherche  $v_{min}$  dans [ $v_{min}$  ; 2 mV/s].

Les résultats de  $R^2$  obtenus sur le processus anodique sont donnés dans les Tableau 3-7 et Tableau 3-8 pour  $b = 1$  et 0.5, respectivement. Pour une pente à 1, les meilleurs valeurs de  $R^2$  sont obtenues sur des plages plus petites au fur et à mesure que la température augmente :  $\leq 1$  mV/s pour NMC850,  $\leq 0.5$  mV/s pour NMC900,  $\leq 0.2$  mV/s pour NMC950 et NMC1000.

Les coefficients de détermination trouvés pour les régressions linéaires avec  $b = 0.5$  ont le comportement complémentaire : par exemple pour NMC950  $v_{max}$  vaut 0.2 mV/s et  $v_{min}$  0.5 mV/s. La transition s'effectue donc entre ces deux vitesses. Cette technique d'étude permet donc d'identifier avec plus de certitude les vitesses de balayage auxquelles il y a une transition d'une proportionnalité à  $v$  à une proportionnalité à  $v^{1/2}$  : entre 0.5 et 1 mV/s pour NMC900 et entre 0.2 et 0.5 mV/s pour NMC950-1000. Nous ne voyons pas la transition pour NMC850, mais ajouter le point à 2 mV/s pour une régression linéaire avec  $b = 1$  conduit notamment à la réduction du  $R^2$  de 0.99883 à 0.99782. Il y a certainement proportionnalité entre  $i_{p,a}$  et  $v^{1/2}$  pour ce matériau à des valeurs de vitesse de balayage supérieure à 1 mV/s, ce qui ne pouvait pas être révélé par une régression linéaire *aveugle* (Tableau 3-6).

Tableau 3-7 : Coefficient de détermination obtenue par régression linéaire de  $i_{p,a}$  vs.  $v$  en fixant la pente à 1 pour les quatre matériaux et différentes plages de vitesses de balayage. La valeur de transition de  $R^2$  est mise en valeur en gras, rouge.

Plage de vitesses de balayage	<b>Pente à 1</b>			
	<b><math>R^2</math></b>			
	NMC850	NMC900	NMC950	NMC1000
$\leq 2$ mV/s	0.99782	0.99374	0.95355	0.96743
$\leq 1$ mV/s	<b>0.99883</b>	0.99691	0.98546	0.98236
$\leq 0.5$ mV/s	0.99877	<b>0.99712</b>	0.99736	0.99238
$\leq 0.2$ mV/s	0.99830	0.99545	<b>0.99889</b>	<b>0.99329</b>
$\leq 0.1$ mV/s	0.99875	0.99465	0.99828	0.98938

Tableau 3-8 : Coefficient de détermination obtenue par régression linéaire de  $i_{p,a}$  vs.  $v$  en fixant la pente à 0.5 pour les quatre matériaux et différentes plages de vitesses de balayage. La valeur de transition de  $R^2$  est mise en valeur en gras, rouge.

Plage de vitesses de balayage	<b>Pente à 0.5</b>			
	<b><math>R^2</math></b>			
	NMC850	NMC900	NMC950	NMC1000
$\geq 0.005$ mV/s	0.75442	0.76091	0.80519	0.79373
$\geq 0.100$ mV/s	0.79688	0.83834	0.91082	0.956398
$\geq 0.200$ mV/s	0.82555	0.86999	0.94234	0.96398
$\geq 0.500$ mV/s	0.86962	0.90879	<b>0.98633</b>	<b>0.9966</b>
$\geq 1$ mV/s	0.84175	<b>0.93537</b>	0.91082	0.99998

La Figure 3.43 montre les résultats des régressions linéaires pour les quatre matériaux. Les meilleurs sont en traits pleins et les plages de potentiels sur lesquelles ils sont obtenus sont coloriées en rouge ou bleu, selon qu'ils soient obtenus pour  $b = 1$  ou 0.5, respectivement. Pour NMC850, la droite à  $b = 0.5$  n'est pas obtenue par régression linéaire car nous avons qu'un seul point, mais elle est tout de même indiquée. Les plages de potentiels sur lesquelles les matériaux sont limités par le transfert de charge sont coloriées en rouge, celles limitées par la diffusion en bleu. Pour tous les matériaux, nous observons donc une transition d'un mécanisme limité par la cinétique d'insertion à un processus limité par la diffusion. Cette transition est attendue pour les matériaux d'insertion, elle a été observée sur le graphite et  $\text{LiFePO}_4$  notamment[64,65]. La vitesse à laquelle s'effectue la transition dépend de la microstructure, et notamment du facteur de forme des cristallites. Pour NMC850 et 900, on pouvait imaginer à partir des résultats sous contrôle galvanostatiques que le milieu de diffusion est celui des cristallites. Ils sont faits de plaquettes et ne sont limités par la diffusion qu'à des vitesses élevées : supérieures à 0.5 et 1 mV/s, respectivement. Les résultats de CV vont donc dans le sens de la première interprétation faite sur ces matériaux. Pour quelle raison la transition s'effectue avant pour

NMC900 (alors que les cristallites y sont plus courtes) n'est pas claire. Pour les matériaux faits de cuboïdes étroitement agglomérés, la transition se fait plus rapidement, à 0.2 mV/s pour les deux matériaux. Le milieu de diffusion y est certainement un assemblage de cristallites. Ces résultats confortent ici ce que nous avons proposé à partir des résultats obtenu en régime galvanostatique.

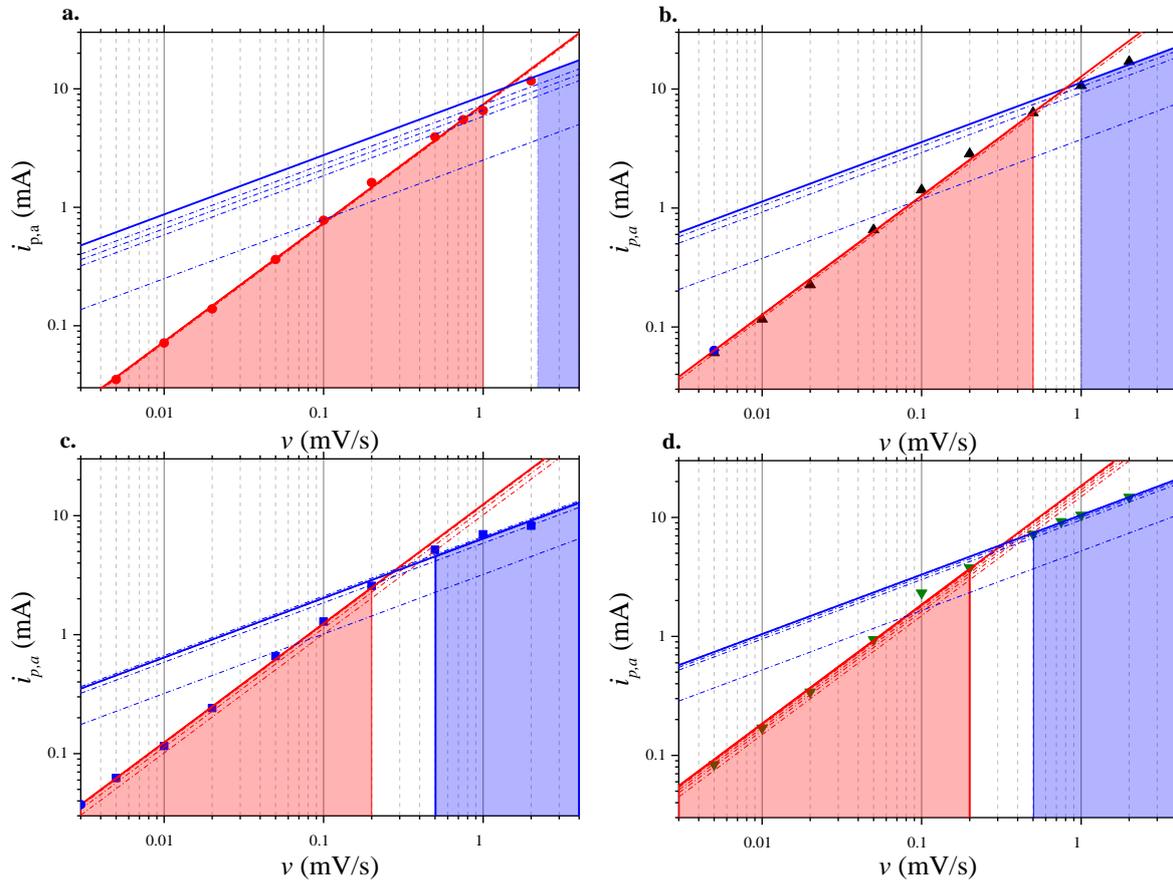


Figure 3.43 Résultats des régressions linéaires pour le processus anodique avec pente fixée à 1 (rouge) et 0.5 (bleu) pour a. NMC850, b. NMC900, c. NMC950, d. NMC1000. Les meilleurs résultats sont en traits pleins et les plages de potentiels sur lesquelles ils sont obtenus sont coloriées en rouge ou bleu.

Le même travail a été effectué sur le processus cathodique. Les voltammogrammes sont plus déformés (voir les Figure 3.33 et Figure 3.34) – et donc les pics nettement moins bien définis – ce qui rend la définition des courants de pics plus compliquée. Les valeurs des coefficients de déterminations pour les régressions linéaires en imposant  $b = 1$  et 0.5 sont inscrites dans le Tableau 3-9. Pour NMC850, les valeurs les plus élevées sont obtenues pour des plages de potentiels inférieures à 0.05 mV/s ( $b = 1$ ) et supérieures à 0.5 mV/s ( $b = 0.5$ ).  $R^2$  obtenu en imposant la pente à 1 sur la plage de potentiels [0.005 ; 0.200 mV/s] est toutefois également élevé (0.99856, contre 0.99899), ce qui laisse à penser que l'on peut découper les régimes cinétiques en deux plages de potentiels : [0.005 ; 0.200 mV/s] pour  $b = 1$  et [0.500 ; 2 mV/s] pour  $b = 0.5$ . La même décomposition est possible pour NMC900. En ce qui concerne les régressions linéaires sur NMC1000 et NMC950 avec  $b = 1$ ,  $R^2$  augmente lorsque l'on diminue la plage de potentiels utilisée. Il est maximum sur la plus petite plage de vitesse utilisée : [0.005 ; 0.02 mV/s]. Avec  $b = 0.5$ , il est maximum sur la plage [0.100 ; 2 mV/s].

Tableau 3-9 : Coefficient de détermination obtenue par régression linéaire de  $i_{p,c}$  vs.  $v$  en fixant la pente à 1 (haut) et 0.5 (bas) pour les quatre matériaux et différentes plages de vitesses de balayage. La valeur de transition de  $R^2$  est mise en valeur en gras, rouge.

Plage de vitesses de balayage	$R^2$			
	Pente à 1		Pente à 0.5	
	NMC850	NMC900	NMC950	NMC1000
$\leq 2$ mV/s	0.96051	0.96425	0.81631	0.86238
$\leq 1$ mV/s	0.97242	0.98048	0.89029	0.88584
$\leq 0.5$ mV/s	0.99136	0.98814	0.93495	0.9283
$\leq 0.2$ mV/s	<b>0.99856</b>	<b>0.99385</b>	0.95549	0.95102
$\leq 0.1$ mV/s	0.99755	0.99612	0.97235	0.96314
$\leq 0.05$ mV/s	0.99899	0.99708	0.9854	0.97816
$\leq 0.02$ mV/s	-	-	<b>0.99136</b>	<b>0.98918</b>
Plage de vitesses de balayage	$R^2$			
	Pente à 0.5		Pente à 1	
	NMC850	NMC900	NMC950	NMC1000
$\geq 0.005$ mV/s	0.82583	0.82568	0.89571	0.89257
$\geq 0.100$ mV/s	0.8879	0.89055	<b>0.96311</b>	<b>0.98549</b>
$\geq 0.200$ mV/s	0.93841	0.91357	0.9497	0.97398
$\geq 0.500$ mV/s	<b>0.94687</b>	<b>0.9543</b>	0.70649	0.98514
$\geq 1$ mV/s	0.9014	0.9991	0.26566	0.97731

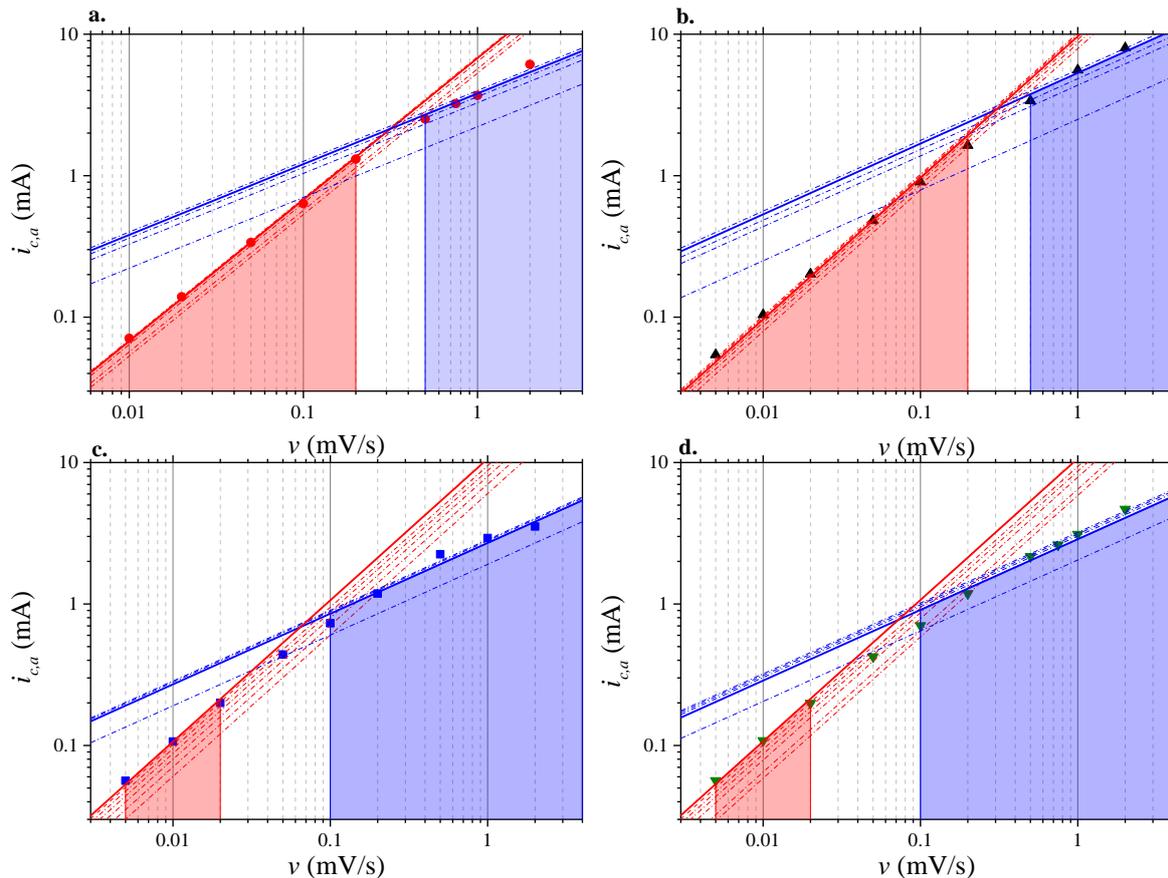


Figure 3.44 Résultats des régressions linéaires pour le processus cathodique avec pente fixée à 1 (rouge) et 0.5 (bleu) pour a. NMC850, b. NMC900, c. NMC950, d. NMC1000. Les meilleurs résultats sont en traits pleins et les plages de potentiels sur lesquelles ils sont obtenus sont colorées en rouge ou bleu

La Figure 3.44 illustre les résultats des régressions linéaires sur le processus cathodique pour les quatre matériaux. De la même façon que sur la Figure 3.43, les meilleurs sont en traits

pleins et les plages de potentiels sur lesquelles ils sont obtenus sont colorées en rouge ou bleu, selon qu'ils soient obtenus pour  $b = 1$  ou 0.5, respectivement. On retrouve donc la transition d'un régime limité par le transfert de charge à un régime limité par la diffusion. Cette transition se fait à des vitesses de balayage nettement plus lentes que la transition observée sur le processus anodique : 0.2 mV/s pour NMC850-900 et 0.05 mV/s pour NMC950-1000. Ceci confirme que le processus cathodique est plus affecté par la diffusion que le processus anodique, et contribue à expliquer l'asymétrie observée par GITT et CV.

La Figure 3.45 montre les plages correspondantes en  $C$ -rate pour les processus cathodique et anodique. La correspondance entre les vitesses de balayage et le régime galvanostatique est établie par le courant de pic. Pour le processus cathodique, cette correspondance paraît moins établie du fait de l'étalement large des pics. Cette représentation permet de mettre en évidence que le processus cathodique – insertion des ions dans la structure – est bien plus rapidement limité par la diffusion que le processus anodique. La transition entre le régime limité par le transfert de charge et celui limité par la diffusion en décharge se fait entre 0.21 et 0.75C pour NMC1000, 0.27 et 1.44C pour NMC950, 1.83 et 4.44C pour NMC900 et 2.5 et 5.7C pour NMC850. En charge, les transitions s'effectuent à des régimes plus élevées : entre 2.29 et 4.67C pour NMC1000, 2.89 et 5.81C pour NMC950, 4.44 et 7.42C pour NMC900 et 9.7 et 15C pour NMC850. Ces valeurs sont certainement sous-estimées, surtout pour le processus cathodique (Figure 3.38). C'est entre 2C et 5C que la capacité déchargée de NMC1000 commence à différer de celles des autres matériaux (de 99 à 95 %, respectivement. Voir Tableau 3-1 et Figure 3.12.b) ce qui correspond au  $C$ -rate de transition trouvé pour le processus anodique. Pour NMC950, la différence de performance commence entre 5 et 10C (de 99 à 97 %) ce qui peut correspondre également. Pour NMC900, la baisse de capacité se fait à des vitesses élevées (25-30C) et il paraît compliqué de faire une correspondance directe avec les limitations par diffusion.

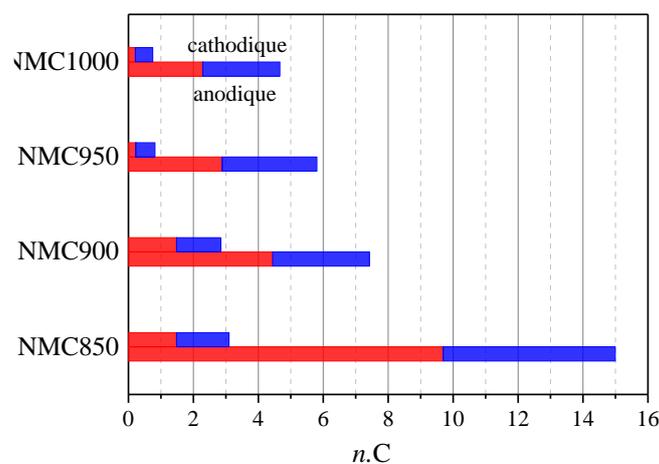


Figure 3.45 : Représentation des plages de régimes galvanostatiques limitées par le transfert de charge (rouge) et limitées par la diffusion (bleu foncé) pour les quatre matériaux et les processus cathodique (barres du haut) et anodique (bas).

## **IV Conclusions**

Ce chapitre est dédié à l'étude par électrochimie des quatre matériaux *modèles* obtenus au chapitre précédent. Nous montrons que les performances gravimétriques en puissance dépendent grandement de la microstructure. Les matériaux sont d'autant plus performants que la température de calcination est basse. En effet, les capacités spécifiques déchargées à des régimes entre C/10 et 30C sont élevées pour NMC850-900, suivis de près par NMC950. NMC1000 apparaît bien moins performant. Ceci n'est pas nouveau : les matériaux poreux présentent de meilleures performances en puissance. La quantification de la porosité réalisée au chapitre précédent nous permet de définir proprement trois masses volumiques : apparente, tapée et bulk. Nous pouvons ainsi calculer et comparer différentes définitions de densité d'énergie volumique. La masse volumique apparente est similaire pour tous nos matériaux, proche de la masse volumique vraie de NMC, si bien que les performances gravimétriques et volumiques s'accordent sur le meilleur matériau en puissance. En revanche, dès que la porosité est prise en compte dans le calcul, les performances volumiques s'inversent : NMC1000 est, de loin, le meilleur matériau suivi de NMC950 puis NMC900 et NMC850. Cette tendance se retrouve à l'échelle de l'électrode. L'idée qu'ouvrir la porosité diminue les performances volumiques est fréquemment mentionnée dans la littérature, mais rarement quantifiée du fait de la difficulté de définir une masse volumique. Nos résultats remettent en question l'ouverture des porosités et la nanostructuration des matériaux actifs, tant la densité d'énergie volumique est centrale pour de nombreuses applications de batterie. Pour nos matériaux et nos électrodes, la masse volumique du bulk semble le plus s'accorder avec les tendances observées à l'échelle de l'électrode. Un travail plus poussé de la structuration d'électrode est un prolongement possible de notre étude.

Nous avons également étudié la conductivité électronique de NMC850 et NMC1000 par spectroscopie diélectrique large bande. Nous montrons que la morphologie des matériaux actifs impacte le transport électronique à toutes les échelles. Une différence d'un ordre de grandeur en conductivité électronique est mesurée en faveur des cristallites en plaquettes. Cette meilleure conductivité est retrouvée à toutes les échelles supérieures : agglomérats et échantillons. Ces résultats nous poussent à penser que les designs d'électrode doivent être pensés en fonction de la morphologie des matériaux actifs, comme l'ont proposé Oh et al.[17] Nos résultats confirment directement leur approche.

L'idée est de mettre en relation les performances avec la description exhaustive de la microstructure que nous avons réalisée au chapitre précédent. Nous montrons qu'il n'existe pas de paramètre géométrique mesuré – porosités ou surfaces développées – capable de prédire le fonctionnement en régime galvanostatique. Deux tendances peuvent être pressenties en se fondant sur la forme des cristallites. L'ouverture de porosité conduit à l'augmentation des performances pour les matériaux constitués de l'agglomération étroite des cuboïdes (NMC950-1000). En revanche, les matériaux constitués de cristallites sous forme de plaquettes (NMC850-900) ne bénéficient pas d'une augmentation de porosité ou de surface développée. Ces deux comportements distincts sont mis en évidence par CV. L'étude du comportement du

Le courant de pic en fonction de la vitesse de balayage montre que NMC850-900 ne sont limités par la diffusion qu'à très fortes vitesses de balayage ( $\geq 1$  mV/s) alors que les matériaux faits de cuboïdes sont rapidement limités par le phénomène de transport. Les cristallites sous forme de plaquette semblent fonctionner indépendamment les unes des autres, la surface d'échange est donc présente dans tous l'agglomérat (Figure 3.46). L'échelle des agglomérats est pertinente pour les matériaux faits de cuboïdes. L'insertion a lieu sur l'enveloppe des agglomérats, elle est suivie de la diffusion du lithium jusqu'au cœur. Ceci est supporté par l'étude détaillée de la microstructure présentée au Chapitre 2. La surface développée intra-agglomérat est faible pour NMC950-1000 alors qu'elle est majoritaire pour NMC850 et importante pour NMC900.

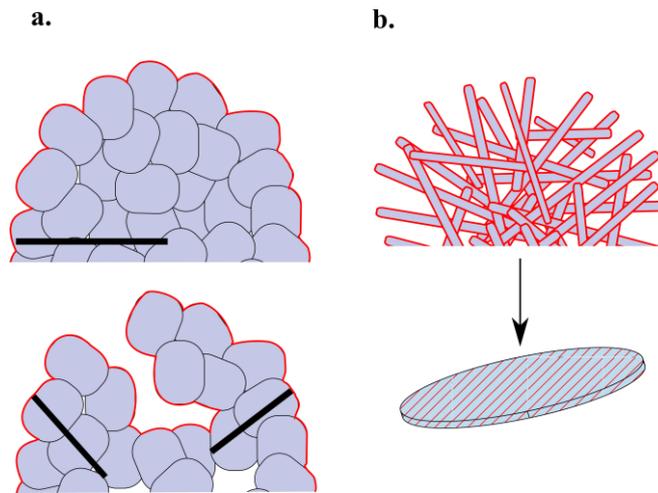


Figure 3.46 : Schéma des comportements possibles après étude galvanostatique entre **a.** NMC1000 et NMC950 et **b.** NMC850-900. La surface électroactive est représentée en rouge. Pour NMC1000 et 950, l'ouverture des porosités conduit à baisse significative de la longueur de diffusion.

L'interprétation des données d'électrochimie ne permet toutefois pas d'aller plus loin et ceci reste une interprétation possible des données expérimentales. Des questions restent également ouvertes. Notamment pour quelles raisons NMC900 est limité par la diffusion à des régimes plus faibles que NMC850, ou encore pour quelles raisons NMC850 ne profite pas de sa plus grande surface développée alors que le processus est limité par le transfert de charge. Le prochain chapitre propose de s'appuyer sur des outils de simulation numérique pour examiner plus en profondeur les phénomènes de transport et de transfert.

## Références bibliographiques du troisième chapitre.

- [1] D.D. MacNeil, Z. Lu, J.R. Dahn, Structure and Electrochemistry of  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1/2$ ), *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1332–A1336. doi:10.1149/1.1505633.
- [2] K.M. Shaju, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, Performance of layered  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  as cathode for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta.* 48 (2002) 145–151. doi:10.1016/S0013-4686(02)00593-5.
- [3] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, Novel lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 119–121 (2003) 171–174. doi:10.1016/S0378-7753(03)00173-3.
- [4] Y.-M. Choi, S.-I. Pyun, J.-S. Bae, S.-I. Moon, Effects of lithium content on the electrochemical lithium intercalation reaction into  $\text{LiNiO}_2$  and  $\text{LiCoO}_2$  electrodes, *J. Power Sources.* 56 (1995) 25–30. doi:10.1016/0378-7753(95)80004-Z.
- [5] K.M. Shaju, G.V.S. Rao, B.V.R. Chowdari, Influence of Li-Ion kinetics in the cathodic performance of layered  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ , *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1324–A1332. doi:10.1149/1.1775218.
- [6] J. Barker, R. Pynenburg, R. Koksang, M.Y. Saidi, An electrochemical investigation into the lithium insertion properties of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , *Electrochimica Acta.* 41 (1996) 2481–2488. doi:10.1016/0013-4686(96)00036-9.
- [7] J.R. Dahn, U. von Sacken, C.A. Michal, Structure and electrochemistry of  $\text{Li}_{1\pm y}\text{NiO}_2$  and a new  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  phase with the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  structure, *Solid State Ion.* 44 (1990) 87–97. doi:10.1016/0167-2738(90)90049-W.
- [8] J. Xie, N. Imanishi, A. Hirano, M. Matsumura, Y. Takeda, O. Yamamoto, Kinetics investigation of a preferential (104) plane oriented  $\text{LiCoO}_2$  thin film prepared by RF magnetron sputtering, *Solid State Ion.* 178 (2007) 1218–1224. doi:10.1016/j.ssi.2007.06.007.
- [9] L. Peng, Y. Zhu, U. Khakoo, D. Chen, G. Yu, Self-assembled  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  nanosheet cathodes with tunable rate capability, *Nano Energy.* 17 (2015) 36–42. doi:10.1016/j.nanoen.2015.07.031.
- [10] J. Liu, H. Chen, J. Xie, Z. Sun, N. Wu, B. Wu, Electrochemical performance studies of Li-rich cathode materials with different primary particle sizes, *J. Power Sources.* 251 (2014) 208–214. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.11.055.
- [11] S.-L. Wu, W. Zhang, X. Song, A.K. Shukla, G. Liu, V. Battaglia, V. Srinivasan, High Rate Capability of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  Electrode for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A438–A444. doi:10.1149/2.062204jes.
- [12] J. Tian, Y. Su, F. Wu, S. Xu, F. Chen, R. Chen, Q. Li, J. Li, F. Sun, S. Chen, High-Rate and Cycling-Stable Nickel-Rich Cathode Materials with Enhanced  $\text{Li}^+$  Diffusion Pathway, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 582–587. doi:10.1021/acsami.5b09641.
- [13] M. Ecker, S. Käbitz, I. Laresgoiti, D.U. Sauer, Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery II. Model Validation, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1849–A1857. doi:10.1149/2.0541509jes.
- [14] X.-Y. Qiu, Q.-C. Zhuang, Q.-Q. Zhang, R. Cao, Y.-H. Qiang, P.-Z. Ying, S.-G. Sun, Investigation of layered  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode of lithium ion battery by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* 687 (2012) 35–44. doi:10.1016/j.jelechem.2012.09.027.
- [15] M. Noh, J. Cho, Optimized Synthetic Conditions of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  Cathode Materials for High Rate Lithium Batteries via Co-Precipitation Method, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A105–A111. doi:10.1149/2.004302jes.
- [16] K.M. Shaju, P.G. Bruce, Macroporous  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ : A High-Power and High-Energy Cathode for Rechargeable Lithium Batteries, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2330–2334. doi:10.1002/adma.200600958.
- [17] P. Oh, S. Myeong, W. Cho, M.-J. Lee, M. Ko, H.Y. Jeong, J. Cho, Superior Long-Term Energy Retention and Volumetric Energy Density for Li-Rich Cathode Materials, *Nano Lett.* 14 (2014) 5965–5972. doi:10.1021/nl502980k.
- [18] M. Gauthier, T.J. Carney, A. Grimaud, L. Giordano, N. Pour, H.-H. Chang, D.P. Fenning, S.F. Lux, O. Paschos, C. Bauer, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, Y. Shao-Horn, Electrode–Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries: Current Understanding and New Insights, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4653–4672. doi:10.1021/acs.jpcclett.5b01727.
- [19] K. Yamamoto, T. Minato, S. Mori, D. Takamatsu, Y. Orikasa, H. Tanida, K. Nakanishi, H. Murayama, T. Masese, T. Mori, H. Arai, Y. Koyama, Z. Ogumi, Y. Uchimoto, Improved Cyclic Performance of Lithium-

- Ion Batteries: An Investigation of Cathode/Electrolyte Interface via In Situ Total-Reflection Fluorescence X-ray Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 9538–9543. doi:10.1021/jp5011132.
- [20] F. Lin, I.M. Markus, D. Nordlund, T.-C. Weng, M.D. Asta, H.L. Xin, M.M. Doeff, Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries, *Nat. Commun.* 5 (2014) 3529. doi:10.1038/ncomms4529.
- [21] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller, A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions, *Solid State Ion.* 148 (2002) 405–416. doi:10.1016/S0167-2738(02)00080-2.
- [22] C. Wagner, Investigations on Silver Sulfide, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1819–1827. doi:10.1063/1.1698670.
- [23] Z. Li, F. Du, X. Bie, D. Zhang, Y. Cai, X. Cui, C. Wang, G. Chen, Y. Wei, Electrochemical Kinetics of the Li[Li<sub>0.23</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.47</sub>]O<sub>2</sub> Cathode Material Studied by GITT and EIS, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 22751–22757. doi:10.1021/jp1088788.
- [24] M.D. Levi, D. Aurbach, Frumkin intercalation isotherm — a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review, *Electrochimica Acta.* 45 (1999) 167–185. doi:10.1016/S0013-4686(99)00202-9.
- [25] J.R. Belt, D.M. Bernardi, V. Utgikar, Development and Use of a Lithium-Metal Reference Electrode in Aging Studies of Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A1116–A1126. doi:10.1149/2.062406jes.
- [26] F. La Mantia, C.D. Wessells, H.D. Deshazer, Y. Cui, Reliable reference electrodes for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 31 (2013) 141–144. doi:10.1016/j.elecom.2013.03.015.
- [27] X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, F. Wei, J.-G. Zhang, Q. Zhang, A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode, *Adv. Sci.* 3 (2016) n/a–n/a. doi:10.1002/adv.201500213.
- [28] W.-S. Yoon, C.P. Grey, M. Balasubramanian, X.-Q. Yang, D.A. Fischer, J. McBreen, Combined NMR and XAS Study on Local Environments and Electronic Structures of Electrochemically Li-Ion Deintercalated Li<sub>1-x</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Electrode System, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A53–A55. doi:10.1149/1.1643592.
- [29] B.J. Hwang, Y.W. Tsai, D. Carlier, G. Ceder, A Combined Computational/Experimental Study on LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3676–3682. doi:10.1021/cm030299v.
- [30] Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi, T. Ohzuku, Solid-State Chemistry and Electrochemistry of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> for Advanced Lithium-Ion Batteries I. First-Principles Calculation on the Crystal and Electronic Structures, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1545–A1551. doi:10.1149/1.1784823.
- [31] Y.W. Tsai, B.J. Hwang, G. Ceder, H.S. Sheu, D.G. Liu, J.F. Lee, In-Situ X-ray Absorption Spectroscopic Study on Variation of Electronic Transitions and Local Structure of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material during Electrochemical Cycling, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3191–3199. doi:10.1021/cm048027v.
- [32] J.-M. Kim, H.-T. Chung, The first cycle characteristics of Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> charged up to 4.7 V, *Electrochimica Acta.* 49 (2004) 937–944. doi:10.1016/j.electacta.2003.10.005.
- [33] W.-S. Yoon, M. Balasubramanian, K.Y. Chung, X.-Q. Yang, J. McBreen, C.P. Grey, D.A. Fischer, Investigation of the Charge Compensation Mechanism on the Electrochemically Li-Ion Deintercalated Li<sub>1-x</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Electrode System by Combination of Soft and Hard X-ray Absorption Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 17479–17487. doi:10.1021/ja0530568.
- [34] S. Jouanneau, K.W. Eberman, L.J. Krause, J.R. Dahn, Synthesis, characterization, and electrochemical behavior of improved Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-2x</sub>Mn<sub>x</sub>]O<sub>2</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.5), *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1637–A1642. doi:10.1149/1.1622956.
- [35] G.-H. Kim, S.-T. Myung, H.-S. Kim, Y.-K. Sun, Synthesis of spherical Li[Ni<sub>(1/3-z)</sub>Co<sub>(1/3-z)</sub>Mn<sub>(1/3-z)</sub>Mgz]O<sub>2</sub> as positive electrode material for lithium-ion battery, *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 2447–2453. doi:10.1016/j.electacta.2005.07.026.
- [36] Y. Liang, X. Han, X. Zhou, J. Sun, Y. Zhou, Significant improved electrochemical performance of Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> cathode on volumetric energy density and cycling stability at high rate, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 965–970. doi:10.1016/j.elecom.2006.11.039.
- [37] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 66 (1994). doi:10.1351/pac199466081739.
- [38] 2016 Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting Home Page, (n.d.). <http://www.annualmeritreview.energy.gov/> (accessed July 19, 2016).
- [39] R. Chen, T. Zhao, X. Zhang, L. Li, F. Wu, Advanced cathode materials for lithium-ion batteries using nanoarchitectonics, *Nanoscale Horiz.* (2016). doi:10.1039/C6NH00016A.

- [40] Bjørn Nyland, Live supercharger status, n.d. <https://www.youtube.com/watch?v=6cnu6L5VYdw> (accessed July 19, 2016).
- [41] W. Porcher, B. Lestriez, S. Jouanneau, D. Guyomard, Design of Aqueous Processed Thick LiFePO<sub>4</sub> Composite Electrodes for High-Energy Lithium Battery, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A133–A144. doi:10.1149/1.3046129.
- [42] F. Kremer, A. Schönhals, eds., *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-56120-7> (accessed September 19, 2016).
- [43] A. Schönhals, F. Kremer, Theory of Dielectric Relaxation, in: P.D.F. Kremer, P.-D.D.A. Schönhals (Eds.), *Broadband Dielectr. Spectrosc.*, Springer Berlin Heidelberg, 2003: pp. 1–33. [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-56120-7\\_1](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-56120-7_1) (accessed September 19, 2016).
- [44] Matériaux diélectriques | Techniques de l'Ingénieur, (n.d.). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/proprietes-electriques-et-electrochimiques-42336210/materiaux-dielectriques-k722/> (accessed September 19, 2016).
- [45] K.A. Seid, J.C. Badot, O. Dubrunfaut, M.T. Caldes, N. Stephant, L. Gautier, D. Guyomard, B. Lestriez, Multiscale electronic transport in Li(1+x)Ni(1/3-u)Co(1/3-v)Mn(1/3-w)O<sub>2</sub>: a broadband dielectric study from 40 Hz to 10 GHz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* PCCP. 15 (2013) 19790–19798. doi:10.1039/c3cp52384e.
- [46] N.-E. Belhadj-Tahar, A. Fourier-Lamer, Broad-Band Analysis of a Coaxial Discontinuity Used for Dielectric Measurements, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 34 (1986) 346–350. doi:10.1109/TMTT.1986.1133342.
- [47] F. Ragot, J.C. Badot, N. Baffier, A. Fourier-Lamer, Influence of the microstructure on dielectric and conducting properties of vanadium pentoxide, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1155–1161. doi:10.1039/JM9950501155.
- [48] J.C. Badot, V. Bianchi, N. Baffier, N. Belhadj-Tahar, Dielectric and conductivity spectroscopy of Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>1+x</sub>O<sub>2</sub> in the range of 10–10<sup>10</sup> Hz: polaron hopping, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) 6917. doi:10.1088/0953-8984/14/28/303.
- [49] K.A. Seid, Transport électronique aux différentes échelles de matériaux composites C-LifePO<sub>4</sub>/Carboxymethyl cellulose utilisés dans les batteries au lithium, Université de Nantes. Faculté des sciences et des techniques, 2011. <http://www.theses.fr/2011NANT2104> (accessed September 6, 2016).
- [50] J.C. Badot, A. Mantoux, N. Baffier, O. Dubrunfaut, D. Lincot, Submicro- and nanostructural effects on electrical properties of Li<sub>0.2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films obtained by atomic layer deposition (ALD), *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006) 1270–1274. doi:10.1016/j.jpcs.2006.01.098.
- [51] B. Pecquenard, J.C. Badot, N. Baffier, N. Belhadj-Tahar, Electronic Transport Properties in  $\alpha$  and  $\epsilon$  Phases of Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Bronzes: Radio- and Microwave Frequency Dielectric Studies, *Phys. Status Solidi A.* 159 (1997) 469–484. doi:10.1002/1521-396X(199702)159:2<469::AID-PSSA469>3.0.CO;2-0.
- [52] J.-C. Badot, L. Beluze, O. Dubrunfaut, Particle Size Effect on the Electronic Conductivity of Electroactive Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O Powders: A Study from 103 to 10<sup>10</sup> Hz, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 14549–14554. doi:10.1021/jp8030732.
- [53] H.-J. Noh, S. Youn, C.S. Yoon, Y.-K. Sun, Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 233 (2013) 121–130. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.063.
- [54] Z. Li, C. Ban, N.A. Chernova, Z. Wu, S. Upreti, A. Dillon, M.S. Whittingham, Towards understanding the rate capability of layered transition metal oxides LiNi<sub>y</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>1-2y</sub>O<sub>2</sub>, *J. Power Sources.* 268 (2014) 106–112. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.05.142.
- [55] Y. Sun, C. Ouyang, Z. Wang, X. Huang, L. Chen, Effect of Co Content on Rate Performance of LiMn<sub>0.5-x</sub>Co<sub>2x</sub>Ni<sub>0.5-x</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A504–A508. doi:10.1149/1.1647574.
- [56] M.D. Levi, G. Salitra, B. Markovsky, H. Teller, D. Aurbach, U. Heider, L. Heider, Solid-State Electrochemical Kinetics of Li-Ion Intercalation into Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>: Simultaneous Application of Electroanalytical Techniques SSCV, PITT, and EIS, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1279–1289. doi:10.1149/1.1391759.
- [57] N. Yabuuchi, Y. Makimura, T. Ohzuku, Solid-State Chemistry and Electrochemistry of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> for Advanced Lithium-Ion Batteries III. Rechargeable Capacity and Cycleability, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A314–A321. doi:10.1149/1.2455585.
- [58] J. Choi, A. Manthiram, Role of Chemical and Structural Stabilities on the Electrochemical Properties of Layered LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1714–A1718. doi:10.1149/1.1954927.

- [59] M.-H. Lee, Y.-J. Kang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, Synthetic optimization of Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> via co-precipitation, *Electrochimica Acta*. 50 (2004) 939–948. doi:10.1016/j.electacta.2004.07.038.
- [60] T.R. Ferguson, M.Z. Bazant, Nonequilibrium Thermodynamics of Porous Electrodes, *ArXiv12042934 Cond-Mat Physicsphysics*. (2012). <http://arxiv.org/abs/1204.2934> (accessed January 8, 2014).
- [61] S.Y. Vassiliev, E.E. Levin, V.A. Nikitina, Kinetic analysis of lithium intercalating systems: cyclic voltammetry, *Electrochimica Acta*. (n.d.). doi:10.1016/j.electacta.2015.12.172.
- [62] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001, 2nd ed., *Russ. J. Electrochem.* 38 (2002) 1364–1365. doi:10.1023/A:1021637209564.
- [63] M. Strømme, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Voltammetry on fractals, *Solid State Commun.* 96 (1995) 151–154. doi:10.1016/0038-1098(95)00363-0.
- [64] M.D. Levi, E.A. Levi, D. Aurbach, The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 2. Potentiostatic intermittent titration and in situ XRD studies of the solid-state ionic diffusion, *J. Electroanal. Chem.* 421 (1997) 89–97. doi:10.1016/S0022-0728(96)04833-4.
- [65] J. Come, P.-L. Taberna, S. Hamelet, C. Masquelier, P. Simon, Electrochemical Kinetic Study of LiFePO<sub>4</sub> Using Cavity Microelectrode, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1090. doi:10.1149/1.3619791.



# CHAPITRE 4. Analyse du processus électrochimique par simulation numérique.

Nous avons vu au cours du chapitre précédent que deux comportements se distinguent selon la forme des cristallites et leur agglomération. L'étude par voltampérométrie cyclique a en effet montré que NMC850-900 ne sont limités par la diffusion qu'à très fortes vitesses de balayage ( $\geq 1$  mV/s) alors que les matériaux faits de cuboïdes sont rapidement limités par le processus de transport. Ces observations sont nécessairement le fruit de différents temps caractéristiques des processus de transport et de transfert selon la microstructure. La quantification des grandeurs caractéristiques de ces deux composantes est intéressante pour supporter les observations, qualitatives, faites au chapitre précédent. La question des paramètres géométriques reste par exemple ouverte : est-ce que les cristallites de NMC850-900 agissent indépendamment ? Pourquoi NMC850 ne profite pas de sa surface développée importante vis-à-vis de NMC900 ? Dans ce chapitre, nous proposons d'explorer l'utilisation quantitative des expériences d'électrochimie.

Nous détaillerons tout d'abord l'origine et l'utilisation des formules analytiques permettant de mesurer le coefficient de diffusion. Elles ont été dérivées dans des conditions particulières, alors que les moyens de simulation numérique n'étaient pas aussi développés qu'aujourd'hui. Leur utilisation systématique engendre dans la littérature des valeurs étalées, sur une dizaine d'ordres de grandeur, du coefficient de diffusion. Nous verrons qu'il est nécessaire d'utiliser des outils de simulation numérique pour rendre compte de l'insertion ou de l'extraction du lithium. Le comportement en CV de nos matériaux est reproduit par un modèle simple d'électrochimie, ce qui donne un outil supplémentaire pour discuter du lien entre électrochimie et morphologie.

## I Formules analytiques utilisées pour étudier par électrochimie le transport ionique dans les matériaux d'insertion.

Les techniques d'électrochimie utilisent soit un contrôle en courant, soit un contrôle en potentiel. On explore ici les théories permettant de les utiliser quantitativement, pour mesurer des constantes cinétiques par exemple. L'utilisation de formules analytiques est pratique, et est donc largement répandue dans la littérature. Le coefficient de diffusion du lithium dans les matériaux d'insertion est la grandeur qui a été la plus étudiée par ces techniques, car l'étape cinétiquement limitante est souvent supposée être la diffusion en phase solide. Il n'y a pas de consensus sur l'application des formules analytiques pour son calcul[1], si bien que nous trouvons nécessaire de discuter de ce sujet ci-dessous.

### I.1. Définition du système étudié.

#### I.1.1 Lois physiques mises en jeu.

Le processus d'intercalation des cations lithium dans un matériau hôte est schématisé sur la Figure 4.1. Il fait intervenir plusieurs phénomènes physiques : la dé-solvatation des ions lithium de l'électrolyte, le transfert de charge à l'interface électrolyte/matériau hôte, leur diffusion dans le matériau. Pour satisfaire la condition d'électro-neutralité dans le matériau hôte, l'insertion des ions lithium s'accompagne du transfert d'électron depuis le collecteur de courant jusqu'au matériau, puis du transport électronique et ionique dans le matériau.

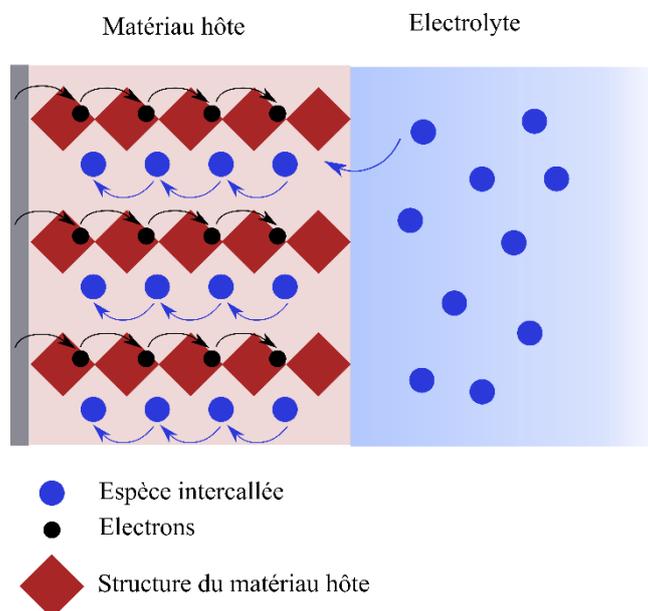


Figure 4.1 : Vue schématique du processus d'intercalation dans un matériau en contact avec un électrolyte et un collecteur de courant.

La nécessité de redistribution des électrons dans le volume du matériau hôte constitue une différence fondamentale avec de nombreux processus électrochimiques (adsorption, électrochimie en solution), d'autant plus que les matériaux d'insertion utilisés sont de mauvais conducteurs. De ce fait, ils doivent être utilisés dans des électrodes composites avec du carbone

comme additif conducteur. Il est toutefois admis dans la littérature que la conduction électronique n'est pas responsable de pertes de performance, comparée à la diffusion ionique[2]. Même dans le cas de  $\text{LiFePO}_4$  (très mauvais conducteur, les valeurs de conductivité mesurées vont de  $10^{-9}$  S/cm en présence d'enrobage de carbone à  $10^{-3}$  S/cm[3]), il a été montré que les performances en décharge sont dictées par la taille des particules, et non l'ajout de carbone pour augmenter la conductivité[4]. En ce qui concerne les oxydes lamellaires, il est toutefois important de noter que la conductivité électronique chute lors de la substitution du cobalt par du nickel ou du manganèse[2]. La microstructure hiérarchisée des matériaux actifs conduit également à une perte de conductivité électronique de plusieurs ordres de grandeur comme nous l'avons vu au cours du chapitre précédent.

En omettant la redistribution électronique, le système régissant le degré d'intercalation du lithium,  $\theta(x,t)$ , peut donc être traité en combinant la caractéristique courant-potentiel qui dicte le transfert de charge (relation de Butler-Volmer) avec la diffusion en phase solide (loi de Fick) :

$$I = S i_0 \left\{ \theta(0,t) e^{-\alpha \frac{RT}{F} \eta} - (1 - \theta(0,t)) e^{-(1-\alpha) \frac{RT}{F} \eta} \right\} \quad (5)$$

$$\frac{\partial \theta(x,t)}{\partial t} = \nabla (D \cdot \nabla \theta(x,t)) \quad (6)$$

où  $x$  est la variable d'espace,  $t$  celle du temps,  $I$  est le courant issu de la réaction électrochimique (A),  $\theta(0,t)$  est la stœchiométrie en lithium à la surface du matériau actif,  $F$  est la constante de Faraday (96 485 C/mol),  $S$  la surface électroactive ( $\text{cm}^2$ ),  $i_0$  la densité de courant d'échange ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ),  $\alpha$  le coefficient de transfert,  $T$  la température (Kelvin),  $R$  la constante des gaz parfaits (8,31 J/mol/K),  $\eta$  la surtension en volt – l'écart entre le potentiel d'électrode et le potentiel en circuit ouvert – et  $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

Il n'est pas possible de résoudre ces équations couplées de façon analytique, et seulement des cas simples ont été dérivés dans la littérature. Notons que dans le cas des matériaux d'insertion le potentiel en circuit ouvert – et donc  $\eta$  – dépend de la composition, ce qui rend le problème encore plus complexe à résoudre.

### I. 1. 2 Géométries : définitions possibles.

La définition du milieu de diffusion est centrale pour la résolution de la loi de Fick. Dans les oxydes lamellaires, la diffusion solide se fait parallèlement aux plans  $\{001\}$ . Elle est ainsi majoritairement supposée unidimensionnelle dans la littérature. Plusieurs possibilités existent dans notre cas, elles sont schématisées sur la Figure 4.2 :

- a. A l'échelle de l'épaisseur de l'électrode, dans l'électrolyte. La diffusion s'exprime en coordonnées cartésiennes, les effets de tortuosité étant pris en compte en corrigeant le coefficient de diffusion. La distance de diffusion,  $R_d$ , est de 20 à 50  $\mu\text{m}$  dans notre étude.

- b. En phase solide dans des agglomérats denses de type NMC1000. La diffusion peut y être supposée sphérique sur le rayon d'agglomérat ( $R_d \approx 5 \mu\text{m}$ ). Une description plus réaliste tend à considérer les jonctions cristallite-cristallite pour discuter de la diffusion. La diffusion a alors lieu en série dans chaque cristallite, le long et à travers les joints de grain.
- c. En phase solide dans les agglomérats poreux de type NMC850-900. Si les cristallites sont indépendantes, c'est-à-dire qu'il n'y a pas besoin de diffusion cristallite-cristallite pour atteindre le cœur de l'agglomérat, la diffusion peut être supposée planaire le long de chaque cristallite ( $R_d < \sim 1 \mu\text{m}$ ).

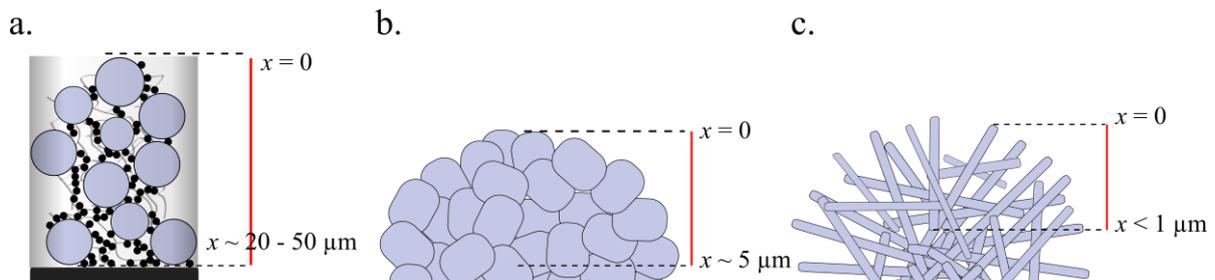


Figure 4.2 : Schémas des possibilités de milieu de diffusion dans le contexte de cette étude : **a.** diffusion dans l'électrolyte à l'échelle de l'électrode (bleu : matériau actif, noir : additifs carbonés et filaments gris : liant) et diffusion en phase solide **b.** dans un agglomérat dense type NMC950-1000 et **c.** le long d'une cristallite indépendantes type NMC850-900.

Deux premiers cas à discuter s'impose tout d'abord : la diffusion en phase solide et celle dans l'électrolyte. Les coefficients de diffusion des ions lithium dans les électrolytes carbonates (avec  $\text{LiPF}_6$  à 1 M comme sel) sont de l'ordre de grandeur de  $10^{-5}$ - $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , ce qui donne un temps caractéristique de diffusion  $\tau_d = R_d^2/D$  de 2.5-25 s pour une électrode de  $50 \mu\text{m}$  d'épaisseur (limite haute), alors que les coefficients de diffusion en phase solide varient entre  $10^{-10}$  et  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Les temps caractéristiques de diffusion des cas des Figure 4.3.b et c. sont donc de 2 500-250 000 et 100-10 000 s, respectivement. La diffusion limitant le processus électrochimique est donc largement supposée par la littérature comme étant celle en phase solide[2].

La représentation de la Figure 4.2.b ne prend pas en compte la présence de joints de grains dans les agglomérats. Un joint de grain est défini comme l'interface entre deux cristallites, et est différent du cœur des cristallites de par son orientation cristalline, sa composition ou sa cristallinité. La structure des oxydes lamellaires est composée de feuillets de  $\text{MO}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Mn}$  ou  $\text{Co}$  ici) empilée dans la direction [001] qui forment un réseau 2D parallèle aux plans (001), où se trouve les cations lithium. Pour  $\text{LiCoO}_2$ , l'énergie d'activation de la migration du lithium à travers les feuillets  $\text{CoO}_2$  a été calculée à 6.8 eV. Celle le long des plans (001) est de 0.4 eV si bien que la diffusion n'a lieu que le long des plans (001). La diffusion jusqu'au cœur des agglomérats paraît donc complexe pour la représentation de la Figure 4.3. L'énergie d'activation est toutefois de 0.70 eV le long des joints de grain, ce qui peut faciliter la diffusion vers le cœur des agglomérats[5]. Cet aspect n'est toutefois pas pris en compte dans notre modèle électrochimique.

I. 1. 3 *Système d'équations avec conditions aux limites.*

En faisant les hypothèses suivantes :

- La diffusion dans l'électrolyte, la conduction électronique et la dé-solvatation sont très rapides comparées au transfert de charge et à la diffusion en milieu solide.
- La structure hiérarchisée (agglomération de cristallites) n'est pas prise en compte pour la diffusion : la diffusion est supposée unidimensionnelle.

On aboutit aux systèmes d'équations sur  $\theta$ :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla (D \cdot \nabla \theta) \quad (1)$$

$$\theta(x, 0) = 0, \quad 0 \leq x \leq R_d \quad (2)$$

$$\frac{IM_r}{FS\rho} = -D \frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (3) \quad (7)$$

$$\text{avec } I = Si_0 \left\{ \theta(0, t) e^{-\alpha \frac{RT}{F} \eta} - (1 - \theta(0, t)) e^{-(1-\alpha) \frac{RT}{F} \eta} \right\}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_{x=R_d} = 0 \quad (4)$$

avec  $\rho$  est la densité du matériau ( $\text{g/cm}^3$ ) et  $M_r$  sa masse molaire ( $\text{g/mol}$ ). Les équations (7.3 et .4) expriment le flux entrain en  $x = 0$  et le flux nul au centre de la particule, en  $x = R_d$ . L'équation de diffusion est supposée unidimensionnelle et le choix porte ensuite sur la géométrie des coordonnées utilisées (planaire, cylindrique ou sphérique) pour exprimer le gradient.

**I.2. Formules analytiques dérivées des techniques de titrage potentiostatique et coulométrique (PITT/GITT) et de voltampérométrie cyclique.**

I. 2. 1 *Titrages potentiostatique et galvanostatique.*

Pour les cas des PITT/GITT, les formules analytiques utilisées se basent sur les publications de Wen et al.[6] et de Weppner et al.[7] qui travaillaient sur des alliages de lithium-aluminium et lithium-antimoine, respectivement. Expérimentalement, les deux publications étudient un système à trois électrodes, l'électrode de travail étant une pastille dense de « LiAl » ou « LiSb ». Il y a peu de porosité (90% de la densité théorique est atteinte), et pas d'additifs carbonés ou de liant.

Les conditions limites dépendent du contrôle en courant ou en potentiel. Les auteurs les déduisent tout d'abord de la géométrie de leur système, schématisée sur la Figure 4.3.

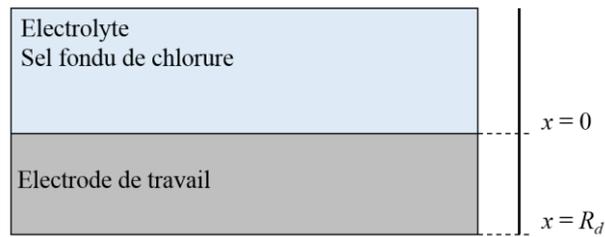


Figure 4.3 : Schéma du montage expérimental des publications de Wen et Weppner. [6,7]

Ils choisissent les coordonnées cartésiennes et une diffusion unidirectionnelle le long de l'axe  $x$ , la profondeur de la pastille. Le coefficient de diffusion est pris indépendant de la concentration. Les deux conditions aux limites sont prises telles que la concentration vaut une concentration donnée à la surface (PITT) et le flux est nul sur une certaine surface (ou à une certaine distance,  $R_d$ , en une dimension). La condition à la surface peut être substituée par une condition sur le flux de l'espèce, en postulant qu'il vaut le courant imposé (GITT). L'équation aux dérivées partielles et les conditions limites sur la concentration  $C$  sont donc :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$C_{(x,0)} = 0, \quad 0 \leq x \leq R_d \quad (2)$$

$$C_{(0,t)} = C^*, \quad \text{ou bien } I(t) = -FSD \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (3) \quad (8)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=R_d} = 0 \quad (4)$$

avec  $C^*$  la valeur de concentration imposée (mol/L). La condition initiale (2) peut être remplacée par une valeur arbitraire différente de 0 sans que le traitement mathématique ne soit impacté.

Ce système sous-entend des hypothèses fortes sur la géométrie et le processus électrochimique. La diffusion est unidimensionnelle et décrite en coordonnées cartésiennes, ce qui paraît raisonnable dans l'hypothèse d'une pastille dense de matériau actif. La concentration en lithium est homogène à  $t = 0$  dans l'électrode (matériau *au repos*) et elle est fixée instantanément par le saut en potentiel/courant en  $x = 0$ . Autrement dit, la cinétique de transfert de charge est très rapide.

L'équation de diffusion unidimensionnelle planaire est résolue grâce à la transformée de Laplace. Celle-ci permet de retirer la variable de temps et de se retrouver avec une équation différentielle ordinaire en variables de l'espace, qui donne comme solution la transformée de Laplace de la concentration. On peut ensuite appliquer la transformée inverse et trouver l'évolution de la concentration en fonction du temps et des variables d'espace. L'idée ici n'est

pas de justifier son utilisation ou de décrire l'ensemble du traitement mathématique, mais simplement de montrer son application au système (8). Le système devient :

$$\begin{aligned} p\bar{C} - D \frac{d^2\bar{C}}{dx^2} &= 0 \\ \frac{d\bar{C}}{dx} &= 0, \quad x = R_d \\ \bar{C} &= \frac{C^*}{p}, \quad x = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Cette équation différentielle ordinaire admet comme solution :

$$\bar{C} = \frac{C^* \cosh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}(R_d - x)\right)}{p \cosh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}(x - R_d)\right)} \quad (10)$$

Dont la solution s'exprime soit sous la forme d'une série infinie de fonctions exponentielles, appropriée pour la convergence à temps *courts*, soit sous la forme d'une série infinie de fonctions trigonométriques, appropriée pour la convergence à temps *longs*. Le temps caractéristique vaut  $\tau_d = R_d^2/D$ . Il se pose d'ores et déjà un souci de détermination des deux plages.

$$I_d(t) = \frac{\Delta Q}{\sqrt{\pi t \tau_d}} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-n^2 \frac{\tau_d}{t}\right) \right], \quad t \ll \frac{R_d^2}{D} \quad (1)$$

$$I_d(t) = 2 \frac{\Delta Q}{\tau_d} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-(2n-1)^2 \frac{\pi^2 t}{4\tau_d}\right], \quad t \gg \frac{R_d^2}{D} \quad (2)$$

où la charge injectée lors du pas de potentiel (en Coulomb),  $\Delta Q$ , se substitue la surface électroactive :

$$\frac{\Delta Q}{F n_B} = V_M C^*, \quad \text{avec} \quad \frac{V_M n_b}{S} = R_d \quad (12)$$

où  $n_B$  le nombre de mole du composé hôte (ici  $\text{Li}_y\text{Al}$ ) et  $V_M$  le volume molaire de l'électrode ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ). La deuxième relation utilise le fait que l'expérience soit faite sur des pastilles cylindriques.

En négligeant les termes d'ordre supérieur, on obtient les expressions des courants limites :

$$I_d(t) = \frac{\Delta Q}{L} \sqrt{\left(\frac{D}{\pi t}\right)}, \quad t \ll \frac{R_d^2}{D} \quad (1)$$

$$I_d(t) = \frac{2\Delta Q D}{R_d^2} \exp\left[\frac{-\pi^2 D t}{4R_d^2}\right], \quad t \gg \frac{R_d^2}{D} \quad (2)$$

La plage de temps courts est appelée *région de Cottrell* dans la littérature (on retrouve l'expression pour un processus limité par la diffusion en milieu semi-infini), celle de temps longs *région de diffusion linéaire finie*[8,9]. Le coefficient de diffusion peut donc être calculé :

- à partir des courbes  $I$  vs.  $1/t^{1/2}$  aux temps *courts*, si la concentration imposée ou la charge injectée sont connues.
- à partir de la pente des courbes  $\ln(I)$  vs.  $\ln(t)$  aux temps *longs* si la concentration ou la charge injectée sont connues, ou à partir de l'ordonnée à l'origine sinon.

Il est donc nécessaire d'identifier ces deux plages de temps. La valeur temporelle limite dépend du coefficient de diffusion, qui est très souvent la grandeur recherchée. Il n'est donc pas possible de calculer  $R_d^2/D$ . La méthode proposée dans la littérature est donc graphique. Elle vise à identifier les deux plages de proportionnalité en représentant  $I$  vs.  $1/\sqrt{t}$  et  $\ln(I)$  vs  $t$ [10–12]. La Figure 4.4 montre ces représentations pour les cas limites de l'équation (13) (pointillés)[8]. Les équations (11) calculées avec  $n=4$  sont également montrées pour comparaison (traits pleins). Montella calcule une déviation vis-à-vis du comportement de Cottrell inférieures à 1 % (matérialisée par la plage hachurée) pour  $1/\sqrt{(t/\tau_d)} > 2.3$  ou  $t/\tau_d < 0.19$

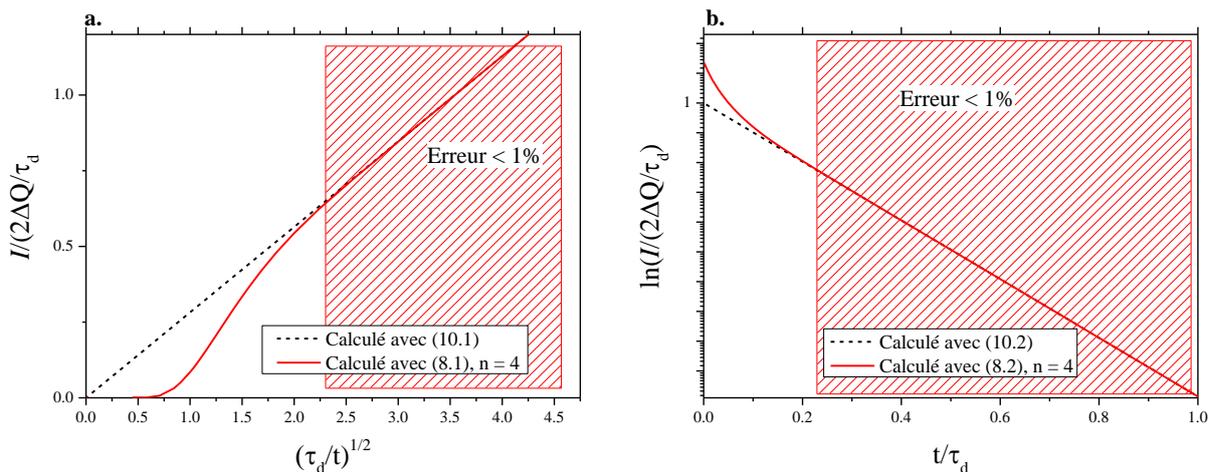


Figure 4.4 : Représentations classiques du courant utilisées à partir des expériences de PITT pour définir les différents régimes de diffusion. Les courbes en pointillés sont calculées à partir de (13.1 et 2) et en trait plein à partir de (11.1 et 2) avec  $n = 4$  (a. et b., respectivement). Les zones hachurées montrent les plages où l'erreur induite de l'utilisation de (13) au lieu de (11) est inférieure à 1%

pour les temps courts (Figure 4.4.a) et vis-à-vis du processus de diffusion en milieu fini pour  $t/\tau_d > 0.23$ . Il y a donc une transition à une valeur proche de  $t = 0.2\tau_d$ . L'étape nécessaire est donc de trouver cette plage de transition, qui est courte. En pratique, nous verrons que cette tâche est compliquée pour les réponses de matériaux d'insertion.

On peut dériver de la même façon, avec les conditions limites en GITT, une expression du potentiel qui fait intervenir le coefficient de diffusion. Le système d'équations est le même que (8). On obtient les expressions :

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\sqrt{t}} &= \frac{2IV_M}{FS\sqrt{D\pi}} \frac{dE}{dy}, \quad t \ll \frac{R_d^2}{D} \\ \Delta E_s &= \frac{IrV_M}{3FSD} \frac{dE}{dy}, \quad t \gg \frac{R_d^2}{D} \end{aligned} \quad (14)$$

où  $dE/dy$  représente la dérivée du changement de potentiel avec la composition  $\text{Li}_y\text{Al}$  et  $\Delta E_s$  le changement de potentiel induit par le pulse de courant (voir Figure 3.2 pour une représentation graphique). La première relation est parfois simplifiée dans le cas de petits courants appliqués sur des petits intervalles de temps, en linéarisant les dérivées.

### I. 2. 2 Voltampérométrie cyclique.

Les mesures de courant en voltampérométrie cycliques sont également utilisées pour quantifier le coefficient de diffusion du lithium en phase solide. La grande majorité des travaux se basent sur l'équation de Cottrell :

$$i_{p,Cottrell} = 0.4463 \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} S D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad (15)$$

où  $i_p$  est le courant de pic (A),  $n$  le nombre d'électrons échangés, et  $v$  la vitesse de balayage (V/s). Cette relation a été dérivée pour une réaction  $O + e^- \rightleftharpoons R$  en solution qui se déroule sur une électrode plane. Le volume de la solution est supposé très grand vis-à-vis de la surface d'électrode comme schématisé sur la Figure 4.5. La seconde loi de Fick s'écrit pour chacune des espèces:

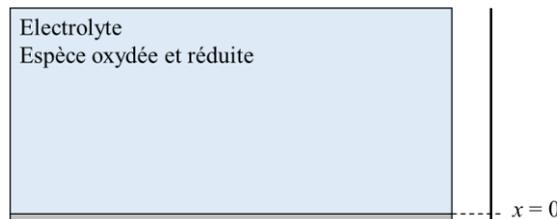


Figure 4.5 : Schéma du montage expérimental de la voltampérométrie cyclique étudiée.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$C(x, 0) = C^* \quad (2)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C = C^* \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad x = 0 \quad (4)$$

(16)

Il s'agit de conditions limites dites semi-infinies du fait de l'équation (16.3).

La difficulté du traitement par la transformée de Laplace provient de la dépendance en temps du potentiel, ce qui a amené les chercheurs à introduire une fonction  $\chi(t)$  qui est évaluée numériquement. Le courant vaut :

$$i = \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} S D^{1/2} C^* v^{1/2} \chi \left( \frac{nF}{RT} vt \right) \quad (17)$$

Cette fonction  $\chi$  a un maximum qui vaut 0.4463 à 25 °C, qui donne ainsi le courant maximum  $i_{p,Cottrell}$  (Equation (15)).

### I.3. Discussion sur l'applicabilité des formules analytiques dérivées pour mesurer le coefficient de diffusion.

Les hypothèses sous-jacentes des résolutions de la loi de Fick présentée ci-dessus sont les suivantes :

- Cinétique d'insertion/de dé-insertion rapide.
- Milieu de diffusion fini (PITT et GITT) et semi-infini (CV).
- Grandeurs géométriques déterminées.

#### I.3.1 *Processus électrochimique uniquement limité par la diffusion.*

L'hypothèse la plus forte est celle d'une cinétique de transfert de charge instantanée. La vitesse d'insertion est ainsi contrôlée par le processus de diffusion. Nous avons montré dans le Chapitre 3. que, selon la morphologie du matériau, c'est faux sur une plage plus ou moins large de vitesses de balayage en voltampérométrie cyclique. La cinétique lente d'insertion du lithium a également été observée sur le graphite et LiFePO<sub>4</sub>[13,14]. Nous avons observé une limitation par transfert de charge jusqu'à des régimes relativement élevés :  $\sim C/2$  pour NMC1000,  $\sim 1C$  pour NMC950,  $\sim 3C$  pour NMC900, et  $\sim 12C$  pour NMC850. L'optimisation des pulses de GITT nous avait conduit à utiliser des valeurs de courant de  $C/5$  pour couvrir toute la plage de potentiels. A ce courant, la cinétique d'insertion n'est pas négligeable pour tous nos matériaux.

La nécessité de prendre en compte la faible cinétique d'insertion et la chute ohmique, aussi bien pour des expériences de PITT que de GITT, a été examinée par Montella dans deux publications[8,15]. La géométrie est la même que celle de la Figure 4.3. Il se base sur des résultats de spectroscopie d'impédance et montre qu'il est nécessaire de prendre en compte à la fois la chute ohmique et la cinétique d'insertion. Le paramètre  $\Lambda = (v_c R/D)/(1+FSv_E R_\Omega)$  est introduit, où  $R_\Omega$  est la résistance ohmique et  $v_c$  et  $v_E$  les dérivées partielles de la vitesse d'insertion et de désinsertion vis-à-vis de la concentration et du potentiel, respectivement.  $R_\Omega$  est déterminé par impédance et un modèle (typiquement Butler-Volmer) est nécessaire pour déterminer  $v_c$  et  $v_E$ .  $\Lambda$  peut être vu comme le rapport de la résistance diffusionnelle avec les résistances ohmique et de transfert de charge. L'expression du courant donnée en (11) est corrigée :

$$I_d(t) = 2 \frac{\Delta Q}{\tau_d} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Lambda^2}{\Lambda^2 + \Lambda + (2n-1)^2 \frac{\pi}{4}} \exp \left[ -(2n-1)^2 \frac{\pi^2 t}{4\tau_d} \right] \quad (18)$$

La Figure 4.6 montre les représentations classiques du courant utilisées en PITT, similairement à la Figure 4.4 pour  $\Lambda = 0.25, 0.5, 1, 2, 5$  et  $\infty$ . La grande valeur de  $\Lambda$  donne les mêmes résultats que le régime diffusionnel, mais pour les autres de sévères écarts sont observés. Notamment, un maximum est observé pour la fonction représentée sur la Figure 4.6.b et il n'y a pas de proportionnalité sur le graphe de Cottrell (Figure 4.6.c). Il est important de noter que toute la plage de temps est impactée.

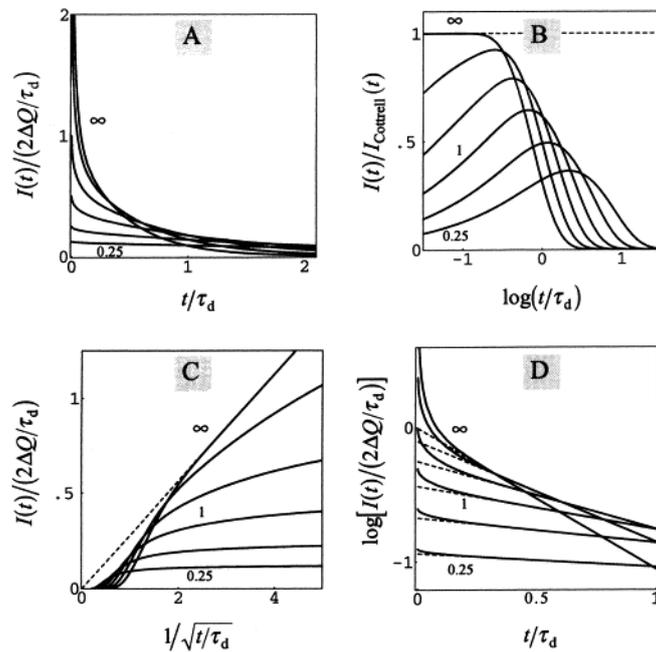


Figure 4.6 : Représentations classiques du courant utilisées à partir des expériences de PITT pour définir les différents régimes de diffusion. Reproduite de [8]. Les courbes en trait plein sont calculées à partir de (18) avec  $\Lambda = 0.25, 0.5, 1, 2, 5$  et  $\infty$ . Les pointillés sont les comportements limites.

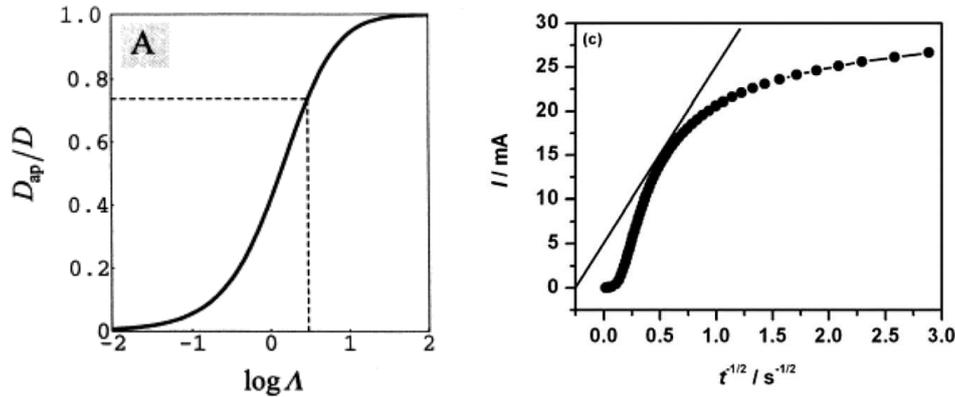


Figure 4.7 : a. Erreur dans la détermination du coefficient de diffusion à partir de la tangente dans le graphe de Cottrell reproduite de [8]. b. Graphe de Cottrell obtenu sur  $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$  avec utilisation de la tangente pour déterminer le coefficient de diffusion reproduit de [16].

Ces écarts au comportement limité uniquement par la diffusion ont été remarquablement observé par de nombreux auteurs sur les composés d'insertion : le graphite[10,13,17,18],  $LiNiO_2$  et  $LiCo_{0.2}Ni_{0.8}O_2$ [12],  $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ [16], et les matériaux *Li-rich*[11]. Nous l'avons également observé sur  $LiFePO_4$ . La déviation du comportement de Cottrell induit l'absence de proportionnalité entre  $I$  et  $1/t^{1/2}$  (Figure 4.6.c) et pose un problème aux auteurs pour la détermination du coefficient de diffusion du lithium. Il a donc été proposé d'utiliser la tangente aux courbes mesurées (ou, de façon équivalente, le maximum sur la Figure 4.6.b).[12,19] Outre les difficultés graphiques liées à la détermination de cette tangente (un exemple reproduit de [16] est donné sur la Figure 4.7.b), le coefficient de diffusion ainsi « mesuré » sous-estime celui qui serait obtenu dans un régime diffusionnel. Cette erreur dépend de  $A$  et a été estimée par Montella. Elle est illustrée sur la Figure 4.7.a, reproduite de [8], et devient importante dès que  $A$  diminue (26 % pour une valeur de 3), i.e. dès que le transfert de charge ou la résistance ohmique deviennent non-négligeables vis-à-vis de la diffusion.

Au final, il apparaît nécessaire de prendre en compte la cinétique lente d'intercalation pour traiter les données de GITT ou de PITT. Cela implique l'ajout d'un paramètre de fit,  $A$ , qui dépend du potentiel. Il peut être déterminé par impédance si les diagrammes de Nyquist obtenus sont univoques pour dissocier la composante ohmique, de transfert de charge et de diffusion.

### I. 3. 2 Hypothèse du milieu de diffusion semi-infini (CV).

L'hypothèse d'un milieu de diffusion semi-infini pour étudier la diffusion des ions lithium dans le milieu hôte paraît peu probable, car elle suppose que la concentration n'est pas affectée *loin* de l'abscisse où le changement de concentration a lieu. C'est pourtant celle qui est considérée pour l'utilisation des CV. L'insertion du lithium change la stoechiométrie du lithium dans toute la particule du matériau hôte, et il est nécessaire de se placer dans les conditions de diffusion en milieu fini.

Aoki et al. ont détaillé dans une publication de 1983 le traitement mathématiques de ces conditions (conditions identiques à (8)) pour la voltampérométrie cyclique[20]. Le développement mathématique est similaire à celui des cas de PITT et GITT, excepté que la

dépendance en temps du potentiel rend la transformée de Laplace plus complexe. Ils aboutissent à l'expression du courant de pic :

$$i_{p,finite} = 0.4463 \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} S D^{1/2} C^* v^{1/2} \tanh \left[ 0.56 \sqrt{\left( \frac{nFvR_d^2}{RTD} \right)} + 0.05 \left( \frac{nFvR_d^2}{RTD} \right) \right] \quad (19)$$

Cette expression peut s'écrire sous la forme du produit du courant de pic obtenu en milieu infini,  $i_{p,Cottrell}$ , (Equation (15)) et de la tangente hyperbolique. Notons que la tangente hyperbolique est majorée par 1 : le courant mesuré en milieu fini est nécessairement inférieur au courant de Cottrell. La Figure 4.8 montre le ratio de  $i_{p,finite}$  et  $i_{p,Cottrell}$  pour différentes vitesses de balayage à 25 °C en prenant  $D = 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s et  $R_d = 5, 1, 0.5,$  et  $0.1$  μm. Les valeurs ont été choisies car elles se situent dans les ordres de grandeurs couramment rapportés pour les matériaux d'insertion. Pour toutes les longueurs de diffusion utilisées, l'impact du milieu fini est particulièrement marqué à faible vitesse de balayage. Le courant de pic est nettement impacté lorsque la longueur de diffusion est faible (seulement 48 % du courant de Cottrell à 2 mV/s pour une distance de diffusion de 100 nm).

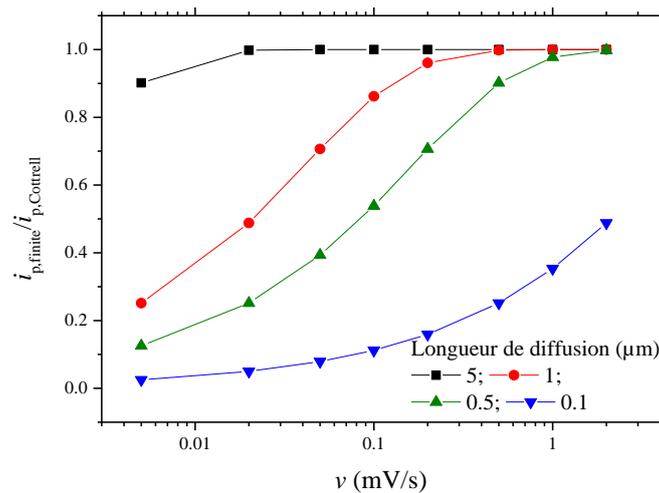


Figure 4.8 : Ratio des courants de pic calculés en diffusion dans un milieu fini et infini à différentes vitesses de balayage, pour différentes longueurs de diffusion (Equation à (19) 25°C et  $D = 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s).

Il n'y a également plus de proportionnalité entre  $i_p$  et  $v^{1/2}$  si la tangente hyperbolique est différente de 1. Cette proportionnalité est pourtant supposée dans de nombreuses publications sur les oxydes lamellaires. Les graphes  $i_p$  vs.  $v^{1/2}$  sont tracés et une régression linéaire est utilisée directement pour mesurer le coefficient de diffusion à partir du coefficient directeur de la droite. Nous avons récupéré les points expérimentaux de 11 publications sélectionnées portant sur les oxydes lamellaires[21–31] et tracé  $\log(i_p)$  vs.  $\log(v)$  afin d'obtenir l'exposant  $b$  dans la relation  $i_p = v^b$ . Les résultats sont montrés sur la Figure 4.9 ainsi que les coefficients mesurés sur nos matériaux (NMC850, 900, 950 et 1000).

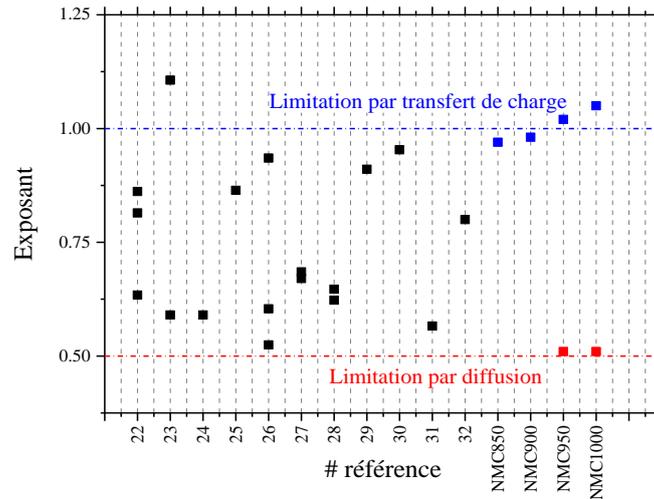


Figure 4.9 : Valeur de l'exposant  $b$  dans  $i_p = v^b$  calculé à partir des données expérimentales

La plupart des valeurs de  $b$  trouvées ne valent ni 0.5 ni 1, mais se situent entre ces deux valeurs. Plusieurs explications sont possibles :

- L'hypothèse de diffusion en milieu semi-infini n'est pas vérifiée, ce qui explique l'absence de proportionnalité. Il n'y a en fait pas de relation de type  $i_p = v^b$ .
- Une déviation est attendue pour les géométries fractales[32], c'est-à-dire les matériaux microporeux et mésoporeux.
- Les régressions linéaires sont pour la plupart réalisées sur une large plage de vitesses de balayage (0.05 à 8 mV/s ou 0.1 à 1 mV/s par exemple [24,31]) alors qu'il faut prendre en compte une transition d'un régime limité par le transfert de charge à un régime limité par la diffusion comme nous l'avons montré dans le Chapitre 3. Certains auteurs sont attentifs à ce point[23]. Ceci peut expliquer pourquoi nos valeurs sont proches des valeurs théoriques de 0.5 et 1.

### I. 3. 3 Utilisation des formules analytiques (CV, PITT, GITT).

Outre les soucis théoriques liés au processus électrochimique particulier des matériaux d'insertion, l'application des formules analytiques pour dériver le coefficient de diffusion pose des problèmes pratiques. En effet, toutes les expressions analytiques font intervenir la surface active du matériau d'insertion. Elle ne peut pas être définie de façon précise dans les matériaux d'insertion puisqu'elle correspond à des plans bien particuliers de la structure cristalline. Certains utilisent la surface d'électrode[26–29] – disque de rayon  $r$ , de surface  $\pi r^2$  –, d'autres la surface BET du matériau actif[21,31], et enfin certains choisissent une surface sphérique idéale à partir du rayon déterminé par granulométrie[30]. Notons que l'équation (12), qui permet de remplacer la surface électroactive par la charge injectée et la longueur de diffusion, n'est pas vérifiée pour de nombreuses géométries notamment les particules sphériques. Pour ces raisons, certains chercheurs travaillent sur des couches minces et denses de matériau actif[23–25].

La Figure 4.10.a montre le produit  $D \times S^2$  calculé à partir des expériences de GITT en charge par l'équation (14) aux temps courts, pour NMC850 et NMC1000. Pour les deux matériaux, on observe une diminution du produit ce qui signifie, en supposant la surface électroactive constante, une diminution de  $D$ . Il atteint un minimum à  $\text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  pour NMC1000 et à une stœchiométrie plus faible pour NMC850. De larges variations de  $D$  avec la composition en lithium ont été observées dans la littérature sur tous les composés d'insertion. Le minimum est souvent atteint au potentiel de pic observé en voltampérométrie cyclique, ce qui correspond à  $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  dans notre cas, soit une stœchiométrie proche de ce que nous observons sur NMC1000.

La valeur du produit  $DS^2$  est supérieure dans le cas de NMC850 et donc, en supposant le même coefficient de diffusion dans les deux matériaux, NMC850 a une surface électroactive supérieure. On peut estimer le ratio de surfaces actives  $S_{\text{NMC1000}}/S_{\text{NMC850}}$ , il est présenté sur la Figure 4.10.b. Il vaut  $\sim 50\%$  entre  $x = 1$  et  $x = 0.6$  et s'envole ensuite en fin de charge. Le rapport des surfaces BET de ces deux matériaux est de 0.2, ce qui tend à montrer que la surface BET de NMC850 est sous-utilisée comparée à celle de NMC1000.

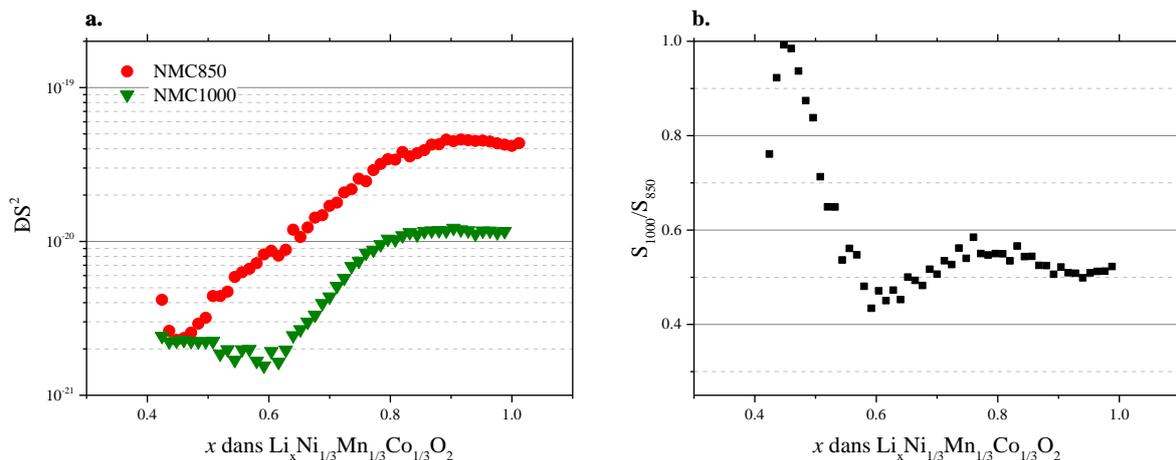


Figure 4.10 :a.  $DS^2$  calculé à partir des expériences de GITT au cours de la charge pour NMC850 (cercle, rouge) et NMC1000 (triangle bas, vert). b. Ratio des surfaces actives  $S_{\text{NMC1000}}/S_{\text{NMC850}}$  en fonction de la stœchiométrie en lithium.

La question de la surface réellement active dans les matériaux anisotropes est centrale pour la détermination du coefficient de diffusion. La Figure 4.11 montre le coefficient de diffusion calculé à partir des surfaces d'électrode et BET pour NMC850 et NMC1000. Trois à quatre ordres de grandeur de différence sont observés entre les deux méthodes de calcul. Les temps caractéristiques de diffusion –  $\tau_d = R_d^2/D$  ( $R_{d,\text{electrode}} = 20 \mu\text{m}$ ,  $R_{d,\text{NMC850}} = 500 \text{ nm}$ ,  $R_{d,\text{NMC1000}} = 5 \mu\text{m}$ ) – permettent de comparer de façon plus juste les deux systèmes considérés, puisqu'ils prennent en compte la longueur de diffusion. A une stœchiométrie de  $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , il vaut 2780 s en prenant en compte la surface BET de NMC850 contre 200 s avec l'électrode. Pour NMC1000, on trouve 27 800 s et 800 s, respectivement. Il y aura donc une différence massive dans la résolution de la loi de Fick, et les profils de concentration engendrés par un changement d'état, selon que l'on suppose l'une ou l'autre surface. L'utilisation de la surface de l'électrode paraît peu justifiable d'après la définition du système

étudié. Les mesures BET ne sont pas non plus représentatives de la surface électroactive. Dans les matériaux orientés comme les matériaux d'insertion, la surface d'insertion ne correspond qu'à certains plans cristallographiques ( $\{010\}$  pour les oxydes lamellaires). Cette idée a d'ailleurs été utilisée pour le design de nouveau matériau[33]. Notons que les plans  $\{010\}$  ont une énergie de surface plus élevée que les plans  $\{001\}$ [34]. Il est donc attendu que la surface de la cristallite soit dominée par des plans inactifs. Les mesures BET sont donc tout autant non-représentatives de la surface électroactive dans les oxydes lamellaires.

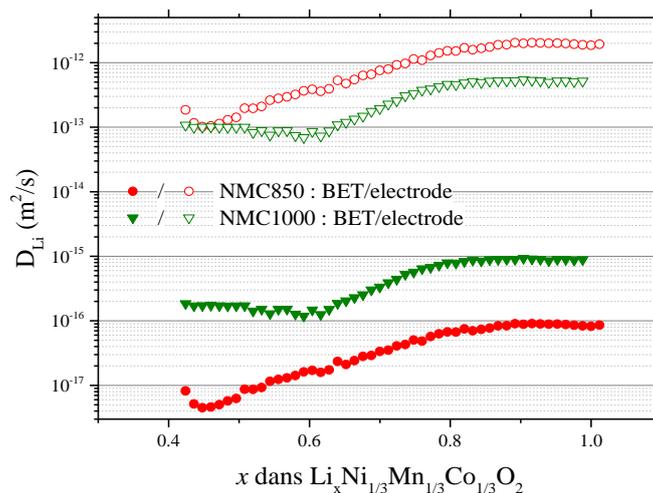


Figure 4.11 : Coefficient de diffusion de NMC850 (rouge, cercle) et NMC1000 (vert, triangle bas) calculé en considérant une surface électroactive égale à la surface BET (symbole plein) et la surface de l'électrode (symbole vide).

Certains auteurs présentent ces techniques comme des techniques *comparatives*, qui, même si la surface électroactive est inconnue, permettent de jauger la diffusion dans différentes microstructure. Outre l'omission de la cinétique d'insertion dans le traitement théorique des GITT, nous pensons que l'impossibilité de mesurer une surface électroactive conduit à la disparité des valeurs de coefficients de diffusion rapportées dans la littérature. Les mesures de coefficient de diffusion sont effet très étalées pour tous les composés d'insertion. Churikov et al. ont répertorié des valeurs de  $10^{-5}$  à  $10^{-15}$   $cm^2/s$  pour le graphite et de  $10^{-7}$  à  $10^{-17}$   $cm^2/s$  pour  $LiMn_2O_4$ [35]. La Figure 1.14 illustre ce problème pour  $LiFePO_4$  (a.)[35–55] et  $LiNi_xMn_yCo_zO_2$  (b.)[21–31]. Les valeurs de coefficient de diffusion pour le premier s'étalent de  $10^{-8}$  à  $10^{-19}$   $cm^2/s$ . La nanostructuration de  $LiFePO_4$  est nécessaire pour son utilisation en électrode positive de batterie Li-ion. Un travail plus conséquent que sur les oxydes lamellaires a donc été réalisé sur sa morphologie, conduisant à de multiples orientations cristallines, surfaces spécifiques ou porosités. La mesure du coefficient de diffusion a été au centre de toutes les attentions, d'où la facilité de trouver de la littérature sur le sujet comparé aux oxydes lamellaires. Les outils de simulation de type Monte-Carlo estime le coefficient du lithium à des valeurs bien plus élevées, ce qui ne peut pas être expliqué uniquement par les conclusions de Montella (Figure 4.7). Une surestimation de  $S$  conduit à une sous-estimation du coefficient de diffusion, ce qui pourrait être une explication. Notons toutefois que la charge/décharge de  $LiFePO_4$  se déroule par une transformation de phase, ce qui complique encore plus l'utilisation des outils d'électrochimie. Pour les oxydes lamellaires, les valeurs mesurées par CV s'étendent

entre  $10^{-6}$  et  $10^{-16}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . D'autres mesures par GITT ou EIS se trouvent également dans cet intervalle[56–60]. La question est de savoir si on peut expliquer raisonnablement ces larges différences de mesure, pour une même composition, par les différences de structure.

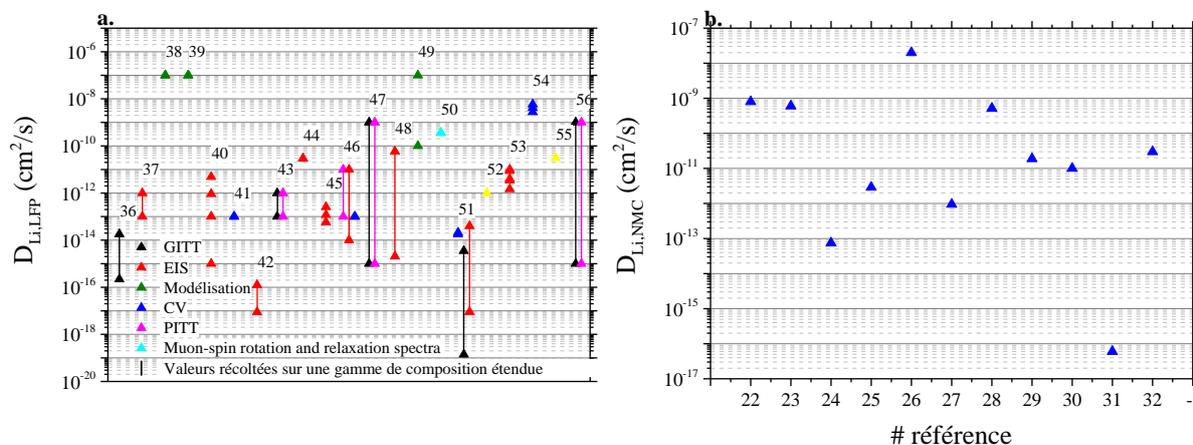


Figure 4.12 : Coefficient de diffusion mesuré sur a.  $\text{LiFePO}_4$  et b.  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  par GITT (noir, triangle), EIS (rouge), modélisation (vert), CV (bleu) et PITT (rose).

#### I.4. Conclusions.

Nous avons présenté dans ce chapitre les hypothèses géométriques et les lois physiques utilisées pour l'utilisation quantitative des expériences d'électrochimie. Pour toutes les GITT, PITT et EIS, elles sont identiques : la réponse est dictée par la diffusion finie unidimensionnelle. La loi de Randle-Sevcik, utilisée pour les CV suppose elle une diffusion semi-infinie. Ce n'est uniquement que sous ces hypothèses que les expressions analytiques sont vraies, et de sévères déviations sont à attendre pour les processus impactés par la cinétique d'insertion ou la chute ohmique. Un problème fondamental réside dans la définition de la surface électroactive du matériau. Les matériaux d'insertion sont fortement orientés et il paraît hasardeux de définir une surface d'insertion à partir de la surface BET.

Les outils numériques d'aujourd'hui permettent de résoudre et d'optimiser le système d'équations liant Butler-Volmer et Fick (équations (1) et (2)). La cinétique est ainsi prise en compte. Il reste toutefois la question de la géométrie complexe des matériaux actifs, mais des informations plus pertinentes peuvent certainement être obtenues. Ce sera le sujet de la partie suivante.

## II Modélisation de la réponse électrochimique.

Comme nous l'avons exposé dans la partie précédente, l'interprétation des techniques d'électrochimie appliquées aux batteries Li-ion pose problème. Notamment, les formules analytiques utilisées ont été dérivées dans des conditions particulières – en considérant une cinétique de transfert de charge rapide devant le processus diffusionnel – et s'appliquent peu aux électrodes et matériaux actifs poreux. Elles ont été dérivées alors que les moyens de simulation numérique étaient limités. Aujourd'hui, un ordinateur portable quelconque est capable de résoudre des systèmes relativement complexes d'équations couplées. Nous ne voyons donc pas de raison particulière de se priver de ces outils pour étudier les processus de diffusion et de transfert de charge du matériau actif. La simulation du fonctionnement d'une batterie Li-ion connaît toutefois des limites. De nombreux paramètres entrent en compte, Abraham et al. ont par exemple 35 paramètres pour la simulation de l'impédance de batteries NCA[61], si bien qu'il est parfois compliqué de mettre en exergue un phénomène plutôt qu'un autre. Nous avons essayé de limiter au minimum le nombre de paramètres nécessaires aux simulations. A l'échelle du matériau actif, les plus importants sont le coefficient de diffusion, la longueur de diffusion, le courant d'échange et la surface électroactive. Ils sont nécessairement couplés, et leur détermination univoque est sujette à caution[62].

### II.1. Equation aux dérivées partielles, schéma de discrétisation et choix de paramètres.

L'équation aux dérivées partielles (EDP) lie la loi de Fick à celle de Butler-Volmer comme présenté précédemment. La majorité de la littérature s'intéresse à la reproduction des signatures galvanostatiques, plus pertinentes pour l'application batterie. Nous avons choisi de reproduire le comportement en CV car celui-ci apporte plus d'informations sur l'électrochimie du matériau[62]. Nous nous plaçons à l'échelle du matériau actif, l'épaisseur de l'électrode n'est pas prise en compte. Cela signifie que la diffusion en phase liquide est supposée rapide vis-à-vis des autres étapes du processus électrochimique.

Dans le matériau actif, la diffusion est supposée unidimensionnelle et le coefficient de diffusion ne varie pas avec la composition. On calcule les variations de stoechiométrie en lithium,  $\theta$ , lorsque la batterie est soumise à une variation de potentiel. L'EDP est :

Pour  $x \in [0, R_d]$ , pour  $t \in [0, t_{fin}]$

$$\frac{\partial \theta(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \theta(x, t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$D \frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{M_r}{S F \rho} I \quad (2) \quad (20)$$

$$\text{avec } I = i_0 S \left\{ \theta(0, t) e^{-\alpha \frac{RT}{F} \eta} - (1 - \theta(0, t)) e^{(1-\alpha) \frac{RT}{F} \eta} \right\}$$

$$D \frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_{x=R_d} = 0 \quad (3)$$

où les paramètres ont tous la même signification que dans la partie précédente.  $t_{fin}$  est la valeur du temps à la fin de la CV (s),  $R_d$  est la longueur de diffusion (cm) et le transfert de charge a lieu en  $x = 0$ . Le courant  $I$  est calculé à chaque changement de potentiel.

Afin de résoudre numériquement l'EDP (20), la première étape consiste à échantillonner le temps et discrétiser l'espace sur un maillage :

$$\begin{aligned} t_i &= t_0 + i\Delta t, \quad i \in \mathbb{N}, \quad 0 \leq i \leq N_t \\ x_j &= x_0 + j\Delta x, \quad j \in \mathbb{N}, \quad 0 \leq j \leq N_x \end{aligned} \quad (21)$$

où  $\Delta t$  est la période d'échantillonnage temporelle (s) et  $\Delta x$  la période d'échantillonnage spatiale (cm),  $N_t + 1$  le nombre de pas de temps et  $N_x + 1$  le nombre de nœuds.

Dans le cas des simulations de CV, la période d'échantillonnage est donnée par les valeurs expérimentales :

$$\Delta t = \frac{E_i - E_{i-1}}{v} \quad (22)$$

où  $E_i$  et  $E_{i-1}$  sont les valeurs des potentiels mesurés au pas  $i$  et  $i-1$  (V), respectivement, et  $v$  la vitesse de balayage (V/s). Cette définition peut poser problème :  $\Delta t$  n'est pas constant tout au long d'un balayage en potentiel et ne peut pas être ajusté, car il dépend de la mesure expérimentale. La convergence de l'algorithme de résolution de l'EDP (20) dépend directement de sa valeur. Il a donc été choisi d'interpoler les données expérimentales, afin de pouvoir fixer le nombre et l'amplitude des sauts de potentiels lorsque nécessaire.

Le maillage est totalement contrôlé. Nous avons choisi d'adimensionner la variable d'espace en posant  $x' = x/R_d$ . A partir du nombre de nœuds souhaité,  $\Delta x$  est donné par  $1/(N_x-1)$ . L'EDP (20) devient :

Pour  $x' \in [0, 1]$ , pour  $t \in [0, t_{fin}]$

$$\frac{\partial \theta(x', t)}{\partial t} = \frac{D}{R_d^2} \frac{\partial^2 \theta(x', t)}{\partial x'^2} \quad (1)$$

$$\frac{D}{R_d} \frac{\partial \theta}{\partial x'} \Big|_{x'=0} = \frac{M_r}{SF\rho} I \quad (2)$$

$$\frac{D}{R_d} \frac{\partial \theta}{\partial x'} \Big|_{x'=1} = 0 \quad (3)$$

Par la suite, nous utilisons la notation  $x$  pour la variable adimensionnée, afin de ne pas alourdir les notations. Il faut maintenant choisir un schéma de discrétisation des dérivées. On utilise la méthode des différences finies. Elle se base sur le développement en série de Taylor de  $\theta$ . Par la suite nous utilisons la notation  $\theta_{i,j}$  pour la valeur de  $\theta$  en  $(t_0 + i\Delta t, x_0 + j\Delta x)$ . On utilise une différence finie régressive du premier ordre pour estimer la dérivée temporelle en  $\theta_{i,j}$  à partir de la valeur calculée en  $\theta_{i-1,j}$  (erreur de l'ordre de  $\Delta t$ ) :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} \Big|_{i,j} = \frac{\theta_{i,j} - \theta_{i-1,j}}{\Delta t} + O(\Delta t) \quad (24)$$

Pour les dérivées spatiales, on utilise une différence finie centrée du second ordre (erreur de l'ordre de  $(\Delta x)^2$ ) à l'intérieur de l'intervalle pour évaluer  $\theta_{i,j}$  en fonction de  $\theta_{i,j+1}$  et  $\theta_{i,j-1}$  :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_{i,j} &= \frac{\theta_{i,j+1} - \theta_{i,j-1}}{2\Delta x} + O((\Delta x)^2) \\ \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \Big|_{i,j} &= \frac{\theta_{i,j+1} - 2\theta_{i,j} + \theta_{i,j-1}}{(\Delta x)^2} + O((\Delta x)^2)\end{aligned}\quad (25)$$

$\theta_{i,j+1}$  et  $\theta_{i,j-1}$  ne sont pas définis en  $j = N_x$  et  $j = 0$ , respectivement. Cela pose problème pour l'évaluation des conditions limites (23.2) et (23.3). On utilise donc une différence finie progressive du second ordre à gauche et régressive à droite :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_{i,N_x} &= \frac{\theta_{i,N_x-2} - 4\theta_{i,N_x-1} + 3\theta_{i,N_x}}{2\Delta x} + O((\Delta x)^2) \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_{i,0} &= \frac{-\theta_{i,2} + 4\theta_{i,1} - 3\theta_{i,0}}{2\Delta x} + O((\Delta x)^2)\end{aligned}\quad (26)$$

Ce schéma de discrétisation est appelé méthode d'Euler. L'EDP (23) devient après discrétisation :

$$\forall i \in [0; N_t], \forall j \in [0; N_x] :$$

$$\frac{\theta_{i,j} - \theta_{i-1,j}}{\Delta t} - \frac{D}{R_d^2} \frac{\theta_{i,j-1} - 2\theta_{i,j} + \theta_{i,j+1}}{(\Delta x)^2} + O((\Delta x)^2 + \Delta t) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{D}{R_d} \frac{-\theta_{i,2} + 4\theta_{i,1} - 3\theta_{i,0}}{2\Delta x} - \frac{i_0 M_r \left\{ \theta_{i,0} e^{-\alpha \frac{RT}{F} \eta} - (1 - \theta_{i,0}) e^{-(1-\alpha) \frac{RT}{F} \eta} \right\}}{F\rho} + O((\Delta x)^2) = 0 \quad (27)$$

$$\frac{D}{R_d} \frac{\theta_{i,N_x-2} - 4\theta_{i,N_x-1} + 3\theta_{i,N_x}}{2\Delta x} + O((\Delta x)^2) = 0 \quad (3)$$

Nous avons résolu cette équation avec la fonction *fsolve* de Scilab. Elle utilise la méthode hybride de Powell[63] qui nécessite la matrice Jacobienne,  $J$ , en entrée :

$$\begin{aligned}
 J_{(1,1)} &= \frac{-3D}{2\Delta x R_d} - \frac{i_0 M_r}{F\rho} \left\{ e^{-\alpha \frac{RT}{F} \eta} + e^{(1-\alpha) \frac{RT}{F} \eta} \right\} \\
 J_{(1,2)} &= \frac{4D}{2\Delta x R_d} \\
 J_{(1,3)} &= \frac{-D}{2\Delta x R_d} \\
 \forall j \in [2; N_x - 1], \\
 J_{j,j-1} &= \frac{-D}{(R_d \Delta x)^2} \\
 J_{j,j} &= \frac{1}{\Delta t} + \frac{2D}{(R_d \Delta x)^2} \\
 J_{j,j+1} &= \frac{-D}{(R_d \Delta x)^2} \\
 J_{N_x, N_x-2} &= \frac{D}{2\Delta x R_d} \\
 J_{N_x, N_x-1} &= \frac{-4D}{2\Delta x R_d} \\
 J_{N_x, N_x} &= \frac{3D}{2\Delta x R_d}
 \end{aligned} \tag{28}$$

La valeur initiale de stœchiométrie est prise à 1 dans tout le matériau en charge ( $\forall j, \theta_{0,j} = 1$ ). Le courant résultant, mesuré en CV, est calculé à partir de Butler-Volmer pour chaque pas de temps :

$$I_i = i_0 S \left\{ \theta_{i,0} e^{-\alpha \frac{RT}{F} \eta_i} - (1 - \theta_{i,0}) e^{(1-\alpha) \frac{RT}{F} \eta_i} \right\} \tag{29}$$

Une routine d'optimisation utilisant la fonction *fminsearch* de Scilab a été mise en place afin d'optimiser les paramètres du système d'équation pour minimiser la fonction :

$$f_{cout} = \sum_i (I_i - I_{i,exp}) \tag{30}$$

où  $I_{i,exp}$  est le courant mesuré expérimentalement.

L'équation à résoudre comporte de nombreux paramètres. Ils sont répertoriés dans le Tableau 4-1 ainsi que les méthodes de mesure possible. Les paramètres déterminés par modélisation sont mis en évidence par un fond beige L'étude expérimentale faite dans les chapitres précédents permet d'avoir une idée des paramètres géométriques : longueur de diffusion par microscopie et surface électroactive par application de la théorie BET sur les isothermes d'adsorption azote ( $S_{BET}$ ). Celle-ci est très largement utilisée dans la littérature Nous avons toutefois vu qu'il est impossible de lier les performances électrochimiques aux valeurs de surfaces BET, ce qui pose la question de sa pertinence. Rappelons que les oxydes lamellaires sont des matériaux très orientés, le transfert de charge ne s'effectue que sur les plans. Nous introduisons donc le paramètre  $\beta_s$  qui vaut le pourcentage de la surface BET véritablement active :  $S = \beta_s S_{BET}$ . La longueur de diffusion est également déterminée par modélisation. En effet, pour NMC850-900-950, elle est compliquée à déterminer sur les images de microscopie. Nous avons vu notamment que sur NMC950, la porosité interne – et donc certainement la longueur de diffusion – induit un changement de comportement significatif en régime galvanostatique comparé à NMC1000. Nous verrons qu'il est possible d'introduire une distribution de tailles de particules.

**Tableau 4-1 : Paramètres d'entrée du modèle électrochimique et moyens expérimentaux pour les mesurer. Les paramètres qui sont déterminés par la modélisation sont mis en évidence par un fond beige.**

Paramètre		Moyens d'évaluation	Valeurs	
$R_d$	Longueur de diffusion (cm)	Microscopie, porosimétrie mercure, Granulométrie LASER	NMC850	~500 nm
			NMC900	~300 nm
			NMC950	< 5 $\mu$ m
			NMC1000	~5 $\mu$ m
$\eta = E - OCV$	Potentiel en circuit ouvert (V)	GITT, CV à très basse vitesse	-	
$S$	Surface électroactive (cm <sup>2</sup> )	Adsorption azote (m <sup>2</sup> /g, BET)	NMC850	2.74
$\beta_s$ % de surface BET active			NMC900	1.91
			NMC950	0.86
			NMC1000	0.59
$\alpha$	Coefficient de transfert de charge	-	0.5	
$\rho$	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Pycnométrie hélium	NMC850	4.51
			NMC900	4.59
			NMC950	4.61
			NMC1000	4.64
$D$	Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s)	-	-	
$i_0$	Densité de courant d'échange (A/cm <sup>2</sup> )	-	-	

Le potentiel à l'équilibre (OCV) est une fonction d'entrée qui est une composante fondamentale du modèle. Certains essaient d'établir un cadre théorique se basant sur la thermodynamique pour le modéliser[64,65]. Ici, on suppose que les signatures obtenues en CV à basse vitesse de balayage (5  $\mu\text{V/s}$ ) sont proches d'un régime quasi-statique, et donc de l'OCV. Il est également possible de le déterminer par GITT comme nous l'avons fait dans le Chapitre 3. Nous avons remarqué un décalage conséquent entre les OCV mesurées avec les deux techniques. Elles sont présentées sur la Figure 4.13. L'OCV couvre notamment une plage de stœchiométrie plus conséquente par GITT (jusqu'à  $x = 0.23$  contre 0.32 en CV). Ceci résulte de l'aplanissement du potentiel au-dessus de 4.3 V qui peut être la conséquence de réactions parasites. Nous avons choisi de prendre la signature en CV à 5  $\mu\text{V/s}$  comme OCV. Le courant mesuré en CV résulte en effet de la capacité seule du matériau à en fournir, alors qu'il est imposé en GITT. Pour les besoins des simulations, la signature a été modélisée par la fonction :

$$OCV = E_{eq} + \frac{RT}{F} \left( \ln \left( \frac{1 - \theta}{\theta} \right) + g_1(0.5 - \theta) + g_2(0.5 - \theta)^2 + g_3(0.5 - \theta)^3 + g_4(0.5 - \theta)^4 + g_5(0.5 - \theta)^5 \right) \quad (31)$$

où  $E_{eq}$  est le potentiel standard, hypothétique, du couple mis-en-jeu (V) et  $g_1$  à  $g_5$  des coefficients dits d'interaction. Il s'agit d'une extension de l'isotherme de Frumkin, qui avait été introduite pour décrire l'adsorption de molécules sur une surface plane. Celle-ci rend compte des interactions unidimensionnelles entre les molécules et ne comporte que le terme en  $g_1$ . Elle a notamment été utilisée par Levi et Aurbach pour discuter de la cinétique d'intercalation dans le graphite et  $\text{LiCoO}_2$ [9]. Les termes  $g_2$  à  $g_5$  ont été introduits par Vassiliev et al.[62] car il est impossible d'ajuster l'isotherme de Frumkin pour se rapprocher des OCV mesurés sur les oxydes lamellaires. Pour le cas du NMC, au moins deux couples redox participent et il se peut qu'il faille utiliser la superposition de plusieurs OCV.

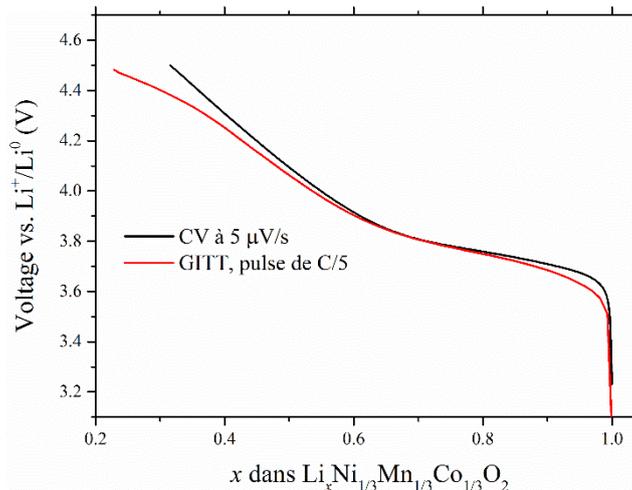


Figure 4.13 : Potentiels en circuit ouvert mesurés par CV à 5  $\mu\text{V/s}$  (noir) et GITT (rouge) sur NMC1000 entre 2.7 et 4.5 V en charge. Les paramètres de relaxation de la GITT sont de 5 h ou de  $dE/dt < 0.1 \text{ mV/h}$ .

L'équation (31) a donc été ajustée pour reproduire la signature. Nous trouvons  $E_{eq} = 4.09$  V,  $g_1 = 76.5$ ,  $g_2 = 93.3$ ,  $g_3 = -219$ ,  $g_4 = -418.7$  et  $g_5 = 52.4$ . Le résultat est illustré sur la Figure 4.14.

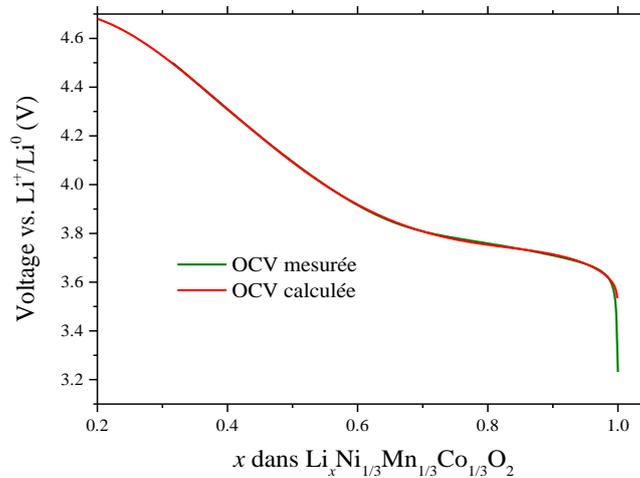


Figure 4.14 : OCV mesurée sur NMC1000 à  $5 \mu\text{V/s}$  (vert) et calculée à partir de l'équation (31) avec les paramètres  $E_{eq} = 4.09$  V,  $g_1 = 76.5$ ,  $g_2 = 93.3$ ,  $g_3 = -219$ ,  $g_4 = -418.7$  et  $g_5 = 52.4$ .

Nous devons donc déterminer au maximum quatre paramètres par modélisation :  $R_d$ ,  $D$ ,  $i_0$  et  $\beta_s$ . Se pose alors la question de leur indépendance. Ce problème est notamment mentionné dans la publication de Vassiliev et al.[62]. En effet, si on considère la loi de Fick seule,  $D$  et  $R_d$  sont liés et c'est le ratio  $D/R_d^2$  qui importe. Pour un signal donné, si  $R_d$  est multiplié par  $n$  on retrouve la même simulation en multipliant  $D$  par  $n^2$ . De la même façon, si on considère l'équation de Butler-Volmer seule, c'est le produit  $i_0\beta_s$  qui est pertinent. Toutefois, la condition limite (23.2) libère les variables. En effet, elle fait intervenir le rapport  $D/R_d$  et  $i_0$  seul. La Figure 4.15 démontre ce découplage. Nous avons tout d'abord optimisé les variables  $R_d$ ,  $D$ ,  $i_0$  et  $\beta_s$  pour coller à la courbe expérimentale (courbes rouge et noire, respectivement). Ceci donne des valeurs de  $D/r^2$  et de  $i_0 \times \beta_s$ . En fixant  $D$  à une autre valeur que celle obtenue par l'optimisation, on peut ainsi calculer une nouvelle valeur  $R_d$  qui conserverait le rapport  $D/R_d^2$ . Le courant est simulé avec ce  $R_d$ ,  $D$  fixé à une valeur arbitraire et les paramètres  $i_0$  et  $\beta_s$  issus de l'optimisation. Le même raisonnement a été appliqué à  $i_0$  et  $\beta_s$ . Les nouveaux jeux de paramètres (verte et

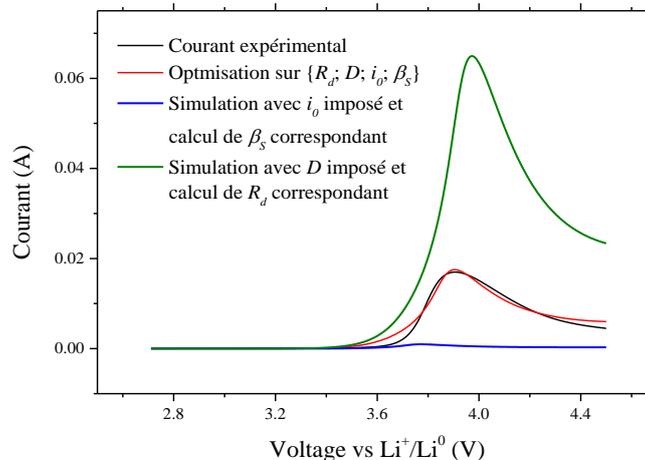


Figure 4.15 : Courant expérimental (noir), courant calculé avec optimisation des paramètres  $R_d$ ,  $D$ ,  $i_0$  et  $\beta_s$  (qui valent  $2.77 \times 10^{-5}$  cm,  $7.39 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s,  $5.04 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> et 0.273, respectivement) (rouge) et courant simulé en fixant  $i_0$  ( $1 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>) et en calculant  $\beta_s$  ( $1.04 \times 10^{-4}$ ) (bleu) et en fixant  $D$  ( $1 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s) et en calculant  $R_d$  ( $1.04 \times 10^{-4}$  cm) (verte).

bleue, respectivement) ne permettent pas de simuler le courant, ce qui démontre la nécessité d’optimiser les quatre variables indépendamment. Cela étant dit, nous ne pouvons montrer l’unicité de la solution.

## II.2. Optimisation des paramètres $r$ , $D$ , $i_0$ et $\beta_s$ pour simuler la réponse anodique.

Le but ici est de réaliser une première étude en optimisant les paramètres  $R_d$ ,  $D$ ,  $i_0$  et  $\beta_s$  pour reproduire le comportement en CV de nos matériaux. Nous nous concentrons tout d’abord sur la signature anodique, i.e. la charge. NMC850 est utilisé pour illustrer les résultats.

Nous avons vu dans le Chapitre 3. que la partie ohmique de l’impédance des piles boutons utilisées est de l’ordre de grandeur de l’ohm (Figure 3.4). Au cours d’une CV, la chute ohmique,  $Ri$ , est proportionnelle au courant extrait et déforme la signature de façon non-linéaire. Il est nécessaire de corriger le voltampérogramme. La Figure 4.16 montre les signatures obtenues à 50, 200 et 2 000  $\mu\text{V/s}$  avant (noir) et après correction (rouge). A mesure que la vitesse de balayage augmente, le courant mesuré augmente et donc la chute ohmique est de plus en plus marquée. Il y a ainsi peu de décalage entre les deux courbes à 50  $\mu\text{V/s}$  (le maximum de  $Ri$  vaut 6 mV ; Figure 4.16.a) alors que les déformations sont nettes à 2 000  $\mu\text{V/s}$  (le maximum vaut 170 mV). Le travail qui suit utilise les CV corrigées de  $Ri$ .

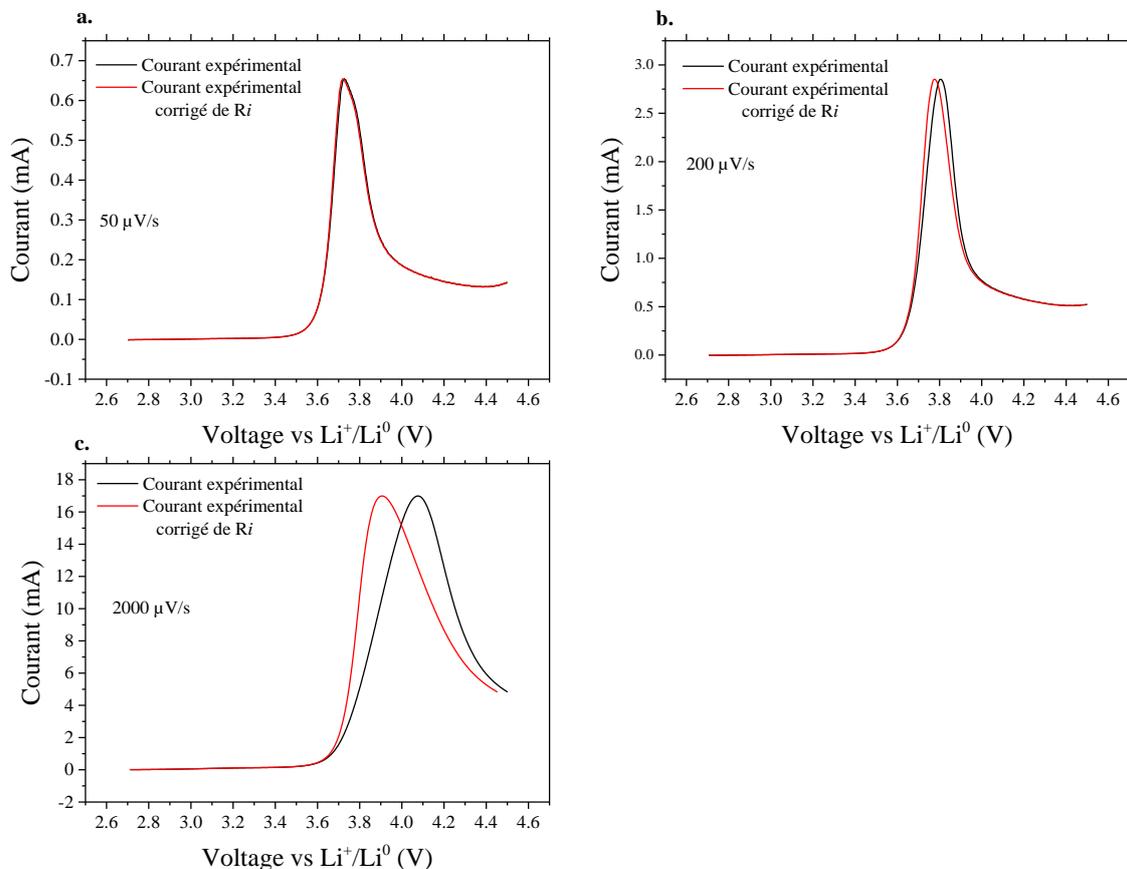


Figure 4.16 : Signatures anodiques obtenues sur NMC850 à 50  $\mu\text{V/s}$ , 200  $\mu\text{V/s}$  et 2 000  $\mu\text{V/s}$  en corrigeant la chute ohmique (rouge) et sans correction (noir).

La Figure 4.17 montre les courants anodiques expérimentaux (noirs) et simulés (rouge) aux différentes vitesses de balayage. Une bonne concordance est observée à toutes les vitesses de balayage, exceptée à la base du pic d'intercalation. La montée abrupte observée expérimentalement ne peut pas être reproduite par les simulations. Ceci peut être dû à la mesure de l'OCV, à la correction ohmique, à l'utilisation d'une seule taille de particules ou d'un coefficient de diffusion constant.

Les paramètres d'optimisation –  $R_d$ ,  $D$ ,  $i_0$  et  $\beta_s$  – sont répertoriés dans le Tableau 4-2 et représentés sur Figure 4.18 en fonction de la vitesse de balayage.

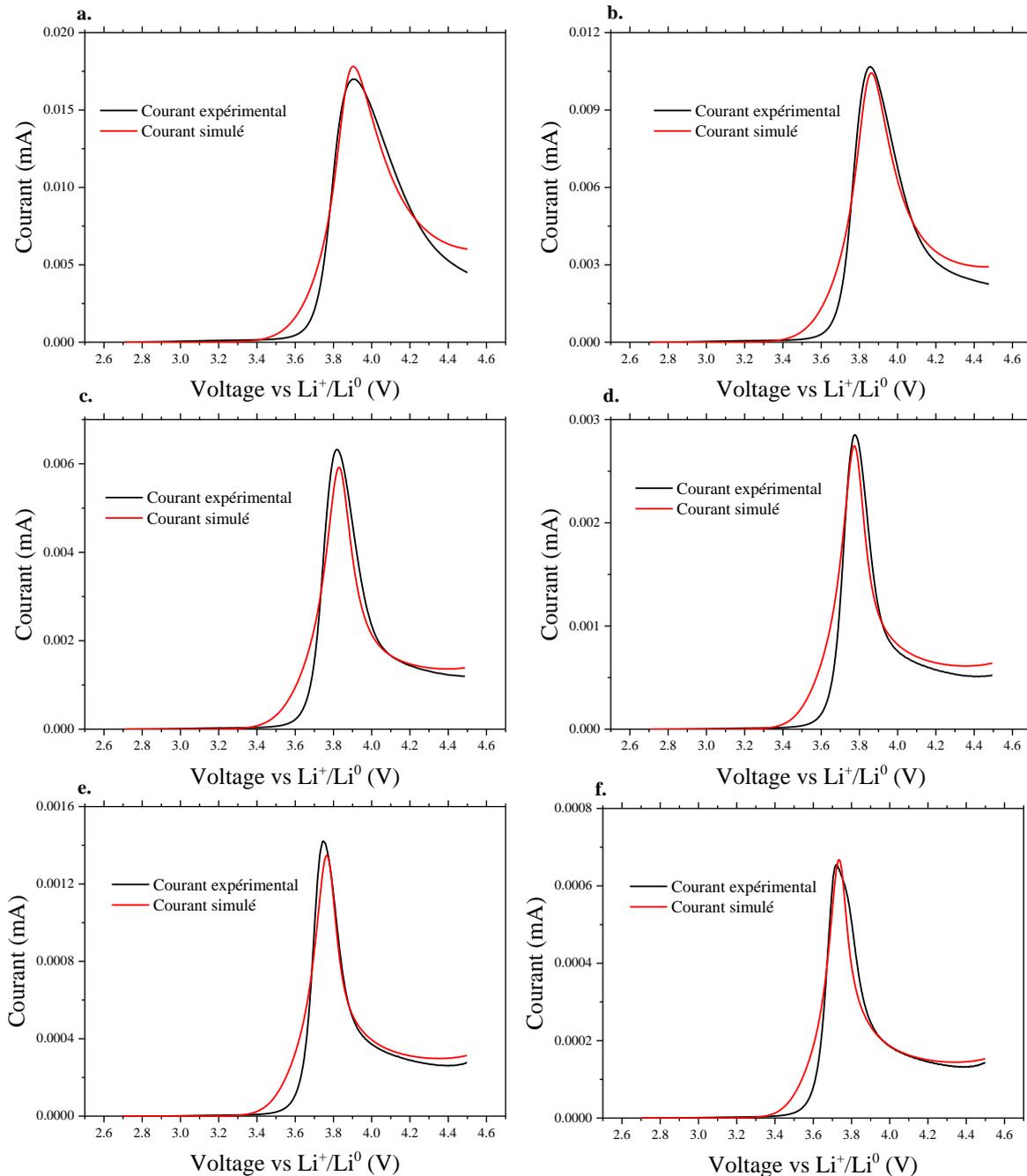


Figure 4.17 : Courants anodiques expérimentaux (noir) et simulés (rouge) sur NMC850 à a. 2 000, b. 1 000, c. 500, d. 200, e. 100 et f. 50  $\mu\text{V/s}$ .

- Les valeurs de  $R_d$  sont assez proches l'une des autres : entre 404 et 470 nm.
- Les valeurs de  $D$  varient elles sur quatre ordres de grandeurs, avec notamment des valeurs proches de  $2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  aux vitesses de balayage supérieures à  $500 \mu\text{V/s}$  mais des valeurs chaotiques à faibles vitesses de balayage.
- Les valeurs de  $i_0$  varient, même si moins fortement que  $D$ .
- Les valeurs de  $\beta_s$  sont proches, entre 0.162 et 0.178.

La dernière ligne du Tableau 4-2 donne la moyenne plus ou moins l'écart type à la moyenne pour chaque grandeur. Pour une série de mesures, ce sont les grandeurs statistiques couramment utilisées pour estimer la *valeur vraie* et l'incertitude type[66]. Les valeurs des paramètres géométriques sont celles les moins dispersées,  $R_d$  ( $454 \pm 0.1 \text{ nm}$ ) et  $\beta_s$  ( $0.170 \pm 0.002$ ).

Tableau 4-2 : Paramètres d'optimisation obtenus sur NMC850 à différentes vitesses de balayage.

$v$ ( $\mu\text{V/s}$ )	$R_d$ (nm)	$D$ ( $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	$i_0$ ( $10^{-5} \text{ A/cm}^2$ )	$\beta_s$
2 000	470	2.2	8.65	0.162
1 000	457	2.12	9.12	0.167
500	404	4.5	7.29	0.178
200	469	33.3	0.1	0.172
100	464	768	6.75	0.169
50	460	0.9	9.02	0.165
	$454 \pm 0.1$	$135 \pm 127$	$5.77 \pm 1.43$	$0.170 \pm 0.002$

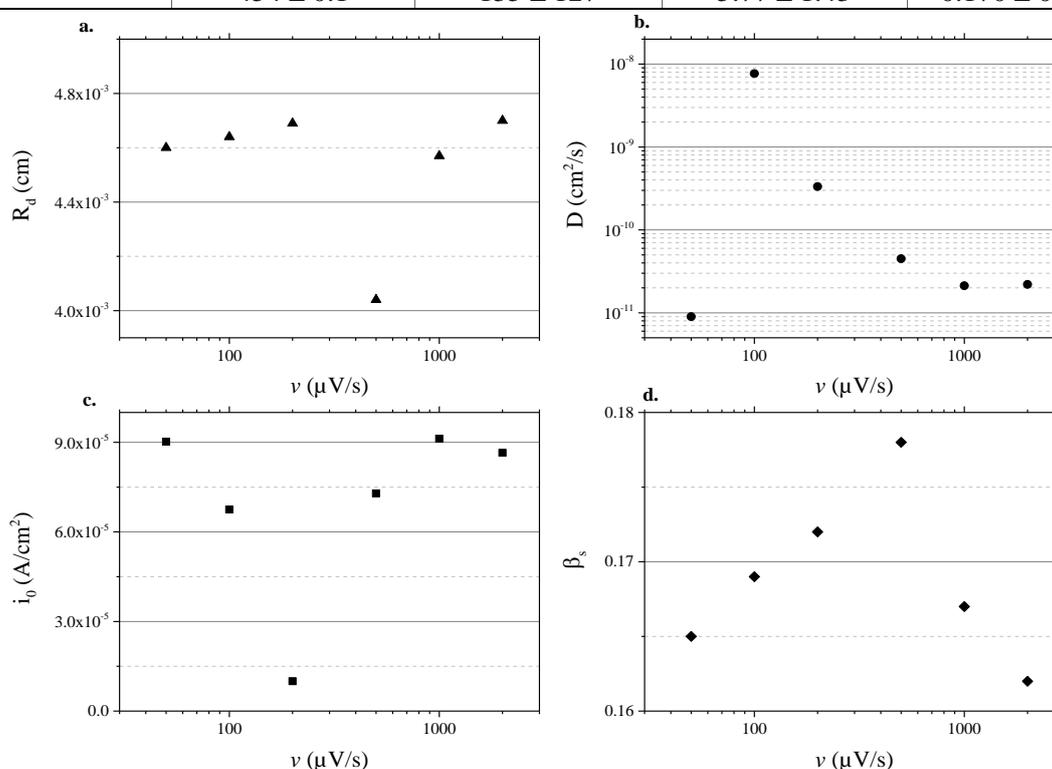
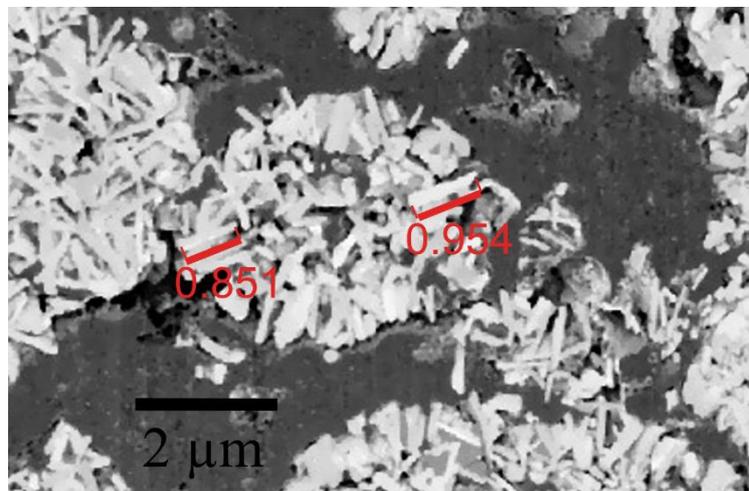


Figure 4.18 : Valeurs de **a.**  $R_d$ , **b.**  $D$ , **c.**  $i_0$  et **d.**  $\beta_s$  obtenus par optimisation sur NMC850 à différentes vitesses de balayage.

La valeur de  $R_d$  notamment correspond à ce que l'on peut estimer sur les images de microscopie. La Figure 4.19 montre une image MEB obtenue après la découpe par sonde ionique focalisée (FIB) d'une électrode de NMC850. On peut notamment voir la structure poreuse du matériau, composée de nombreuses plaquettes enchevêtrées. Il apparaît difficile de réaliser des mesures statistiques de tailles de particules sur cette image, du fait du faible contraste entre les cristallites. Néanmoins, la taille des cristallites ( $2r$ ) semble être en concordance avec celle optimisée numériquement. Deux exemples sont donnés en rouge, mesurés à 851 et 954 nm.



*Figure 4.19 : Image MEB obtenue après découpe FIB de NMC850. Des exemples de mesures de particules primaires (effectuées avec ImageJ) sont donnés en rouge (en µm).*

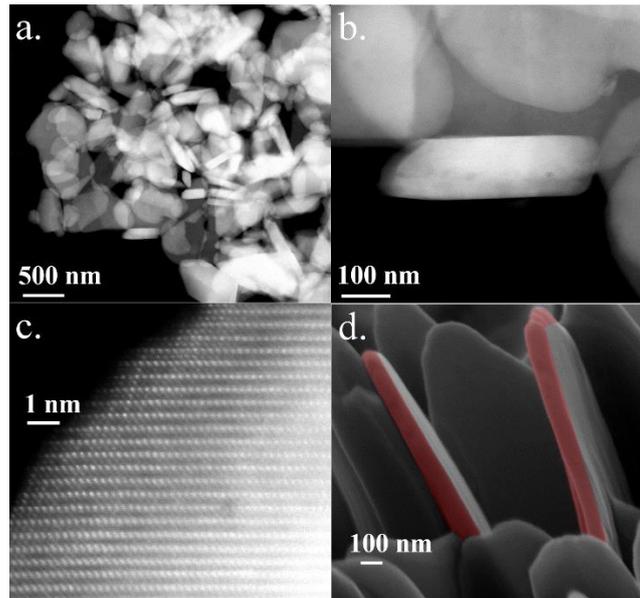


Figure 4.20 : Images de microscopie électronique en transmission (a., b., c.) de NMC850. Sur c. les plans  $\{001\}$  peuvent être vus parallèles à la face étendue de la cristallite de sorte que l'insertion ne peut avoir lieu que sur l'épaisseur, mise en évidence en rouge sur l'image MEB (d.).

La valeur de  $\beta_s$  est faible : seulement 17 % de la surface BET est nécessaire pour reproduire les données expérimentales. La Figure 4.20.a, b., et c. montre les images en microscopie électronique à transmission (TEM) avec un grossissement de plus en plus important. Les plans cristallographiques  $\{001\}$  peuvent être vus parallèles à la face étendue des cristallites sur c. Les plans  $\{010\}$ , sur lesquels le lithium vient s'insérer, se trouvent donc sur l'épaisseur. Ils sont mis en évidence en rouge sur l'image MEB de la Figure 4.20.d. Si on considère un parallélépipède rectangle de base carré de côté  $2R_d$  avec  $R_d = 454$  nm et d'épaisseur 60 nm (estimée sur les images MEB), les surfaces de l'épaisseur représentent 11 % de la surface totale. La situation est plus complexe du fait de la non-régularité de la forme des cristallites et de leur agglomération, mais ce calcul simple permet de se rendre compte du faible pourcentage de surface électroactive dans ce matériau. Les surfaces mesurées par l'application de la théorie BET sur les isothermes d'adsorption sont utilisées de façon étendue dans la littérature comme indicateur de performances, comme estimation de la valeur de la surface électroactive dans des formules analytiques[21,31] ou encore comme paramètre d'entrée d'outils modélisation[67]. Nous montrons ici par les simulations numériques supportées par des images TEM qu'il y a un biais conséquent à cette utilisation.

Les valeurs optimisées sont en revanche plus étalées pour les paramètres de transfert et de transport,  $i_0$  et  $D$ . La Figure 4.21 montre les réponses simulées pour différents jeux de paramètres à 200, 500, 1000 et 2 000  $\mu\text{V/s}$ . La courbe rouge (cercle) montre le courant simulé avec le meilleur jeu de paramètres :  $R_d$  et  $\beta_s$  valent 454 nm et 0.17, respectivement.  $D$  et  $i_0$  valent la moyenne des valeurs optimisées à 2 000 et 1 000  $\mu\text{V/s}$ ,  $2.16 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $8.89 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ . Nous avons conservé le jeu de paramètres  $\{R_d, i_0, \beta_s\}$  et changé  $D$ . On peut voir sur la Figure 4.21.a et b. que l'augmentation de  $D$  d'un ordre de grandeur n'impacte pas le courant simulé à 200  $\mu\text{V/s}$  et faiblement celui à 500  $\mu\text{V/s}$ . Augmenter la valeur de  $D$  conduit à une augmentation significative du courant de pic pour les simulations à 1 000 et 2 000  $\mu\text{V/s}$ . C'est particulièrement marqué pour cette dernière. Les réponses en courant sont aussi différentes au niveau de la descente après le pic. Ceci signifie que la diffusion impacte peu la signature électrochimique à des vitesses de balayage de 200 et 500  $\mu\text{V/s}$ . Elle commence à entrer en jeu à 1 000  $\mu\text{V/s}$  et est significative à 2 000  $\mu\text{V/s}$ . Nous avons montré au Chapitre 3 par CV que le processus électrochimique n'est pas limité par la diffusion jusqu'à 1 mV/s pour NMC850. C'est ce que nous retrouvons ici grâce aux simulations numériques. Les courbes simulées avec  $D = 2.16 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  sont par contre nettement impactées, et ce à toutes les vitesses de balayage. Une valeur si basse de coefficient de diffusion ne paraît donc pas possible.

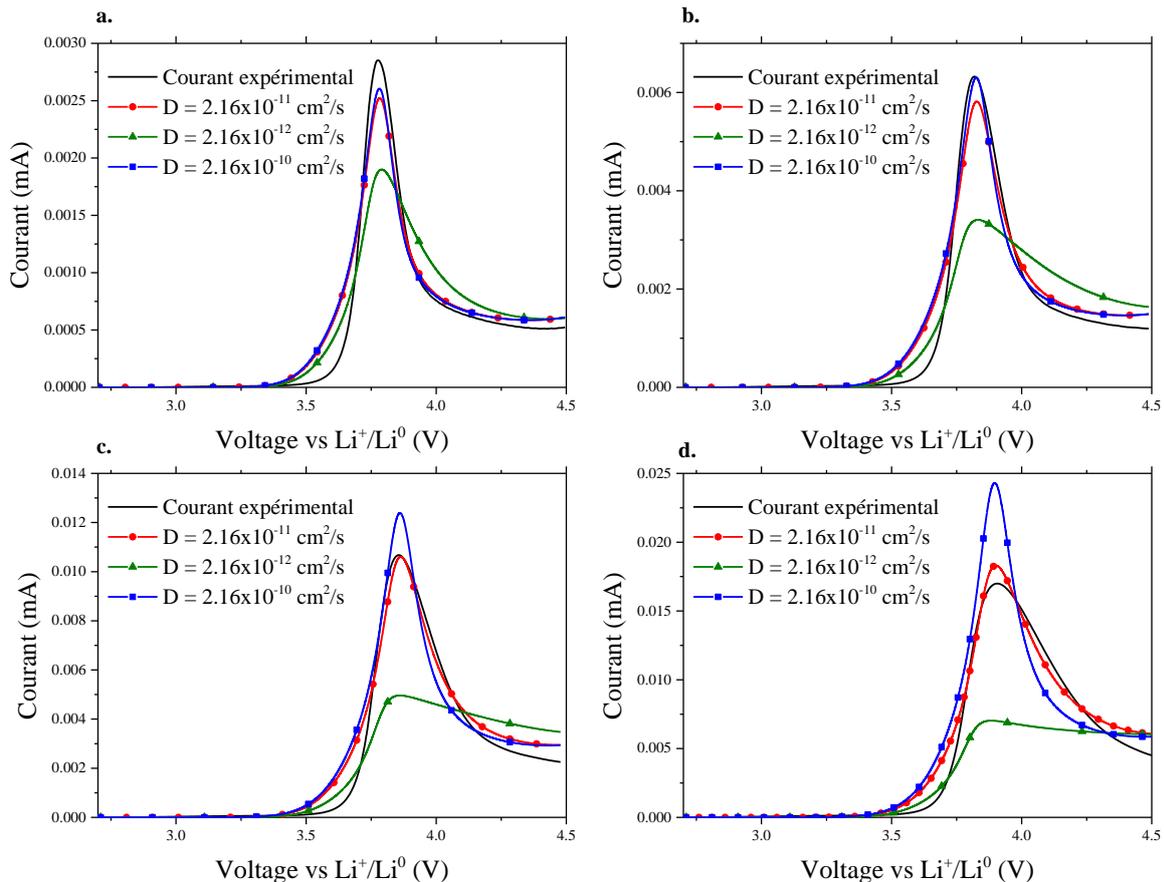


Figure 4.21 : Comparaison des réponses au cours du balayage en potentiel anodique à a. 200, b. 500, c. 1000 et d. 2000  $\mu\text{V/s}$ . En rouge (cercle), la réponse avec les paramètres optimisés est montrée (les valeurs de  $D$  et  $i_0$  sont les moyennes de celles à 2 000 et 1 000  $\mu\text{V/s}$  dans le Tableau 4-2). En vert (triangle haut) et bleu (carré) les réponses sont simulées avec le jeu de paramètres  $i_0$ ,  $r$  et  $\beta_s$  optimisés mais en changeant  $D$  de  $\pm 1$  ordre de grandeur. Le courant expérimental est montré en pointillé.

La Figure 4.22 montre les profils de stœchiométries en lithium dans l'épaisseur de la particule, calculés à différents potentiels au cours des balayages à 2 000 et 500  $\mu\text{V/s}$ . Les courants ont été calculés avec les paramètres du Tableau 4-2. Le gradient maximum est attendu au pic de courant. Il est de 0.13 pour un balayage à 2 000  $\mu\text{V/s}$  et inexistant à 500  $\mu\text{V/s}$ . Ceci illustre une nouvelle fois que la diffusion ne limite pas ce matériau sur une large gamme de vitesses de balayage.

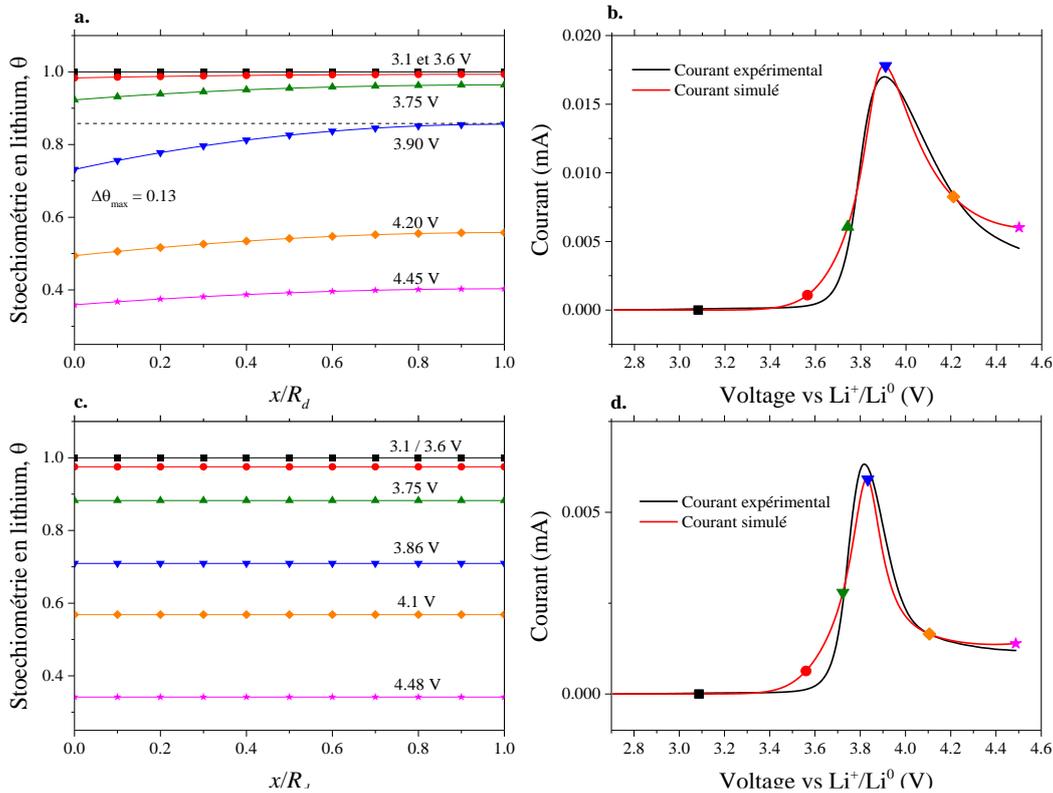


Figure 4.22 : Stœchiométries en lithium à différents potentiels selon la position dans la particule et courants simulé et expérimental pour une vitesse de balayage de **a-b.** 2 000, **c-d.** 500  $\mu\text{V/s}$  sur NMC850. Les symboles utilisés pour les différents potentiels auxquels les stœchiométries sont représentées sur les signatures en courant.

Les valeurs de  $D$  optimisées (Tableau 4-1) ont peu de sens en dessous de 1 mV/s, puisque l'algorithme peut donner une large gamme de valeurs de coefficients de diffusion et tout de même aboutir à une optimisation correcte. Nous devons donc utiliser les valeurs à grandes vitesses de balayage pour la détermination de ce paramètre, ce qui donne  $2.16 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ . La détermination des paramètres  $D$  et  $i_0$  semble donc meilleure à forte vitesse de balayage. Dans la littérature, il n'y a pas de consensus à ce sujet. Dans les papiers de modélisation du groupe du Pr. Newman, ils sont déterminés aux courants élevés[68] ou intermédiaires[69] (mode galvanostatique). Certains introduisent des paramètres qui dépendent du courant appliqué[70]. Farkhondeh et al. [71] ont notamment montré qu'ils ne pouvaient pas reproduire les courbes de décharge à forts courants avec les paramètres optimisés à faibles courants. Ceci les pousse à introduire une distribution de tailles de particules. Pour le coefficient de diffusion, il paraît évident qu'il ne puisse pas être optimisé à des vitesses auxquelles la diffusion en phase solide n'impacte pas la réponse électrochimique. Pour  $i_0$  les valeurs sont resserrées, excepté celle optimisée à 200  $\mu\text{V/s}$ . La moyenne donne  $(8.16 \pm 0.5) \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  en omettant celle-ci.

La Figure 4.23 montre les courbes expérimentales et simulées avec le jeu de paramètres final :  $R_d = 454$  nm,  $\beta_s = 0.170$ ,  $D = 2.16 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s et  $i_0 = 8.16 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>. Les courbes sont proches de l'expérimentale. Nous notons toutefois une sous-estimation du courant de pic aux vitesses de balayage intermédiaires. Le pic simulé est plus étalé, notamment au niveau de son démarrage. Les simulations numériques permettent notamment de quantifier le maximum qu'atteint le gradient de concentration en lithium dans la particule,  $\Delta\theta$ . Il est présenté sur la Figure 4.24.  $\Delta\theta$  est faible ( $\leq 0.05$  jusqu'à 500  $\mu$ V/s) puis n'augmente significativement qu'aux haute vitesses de balayage.

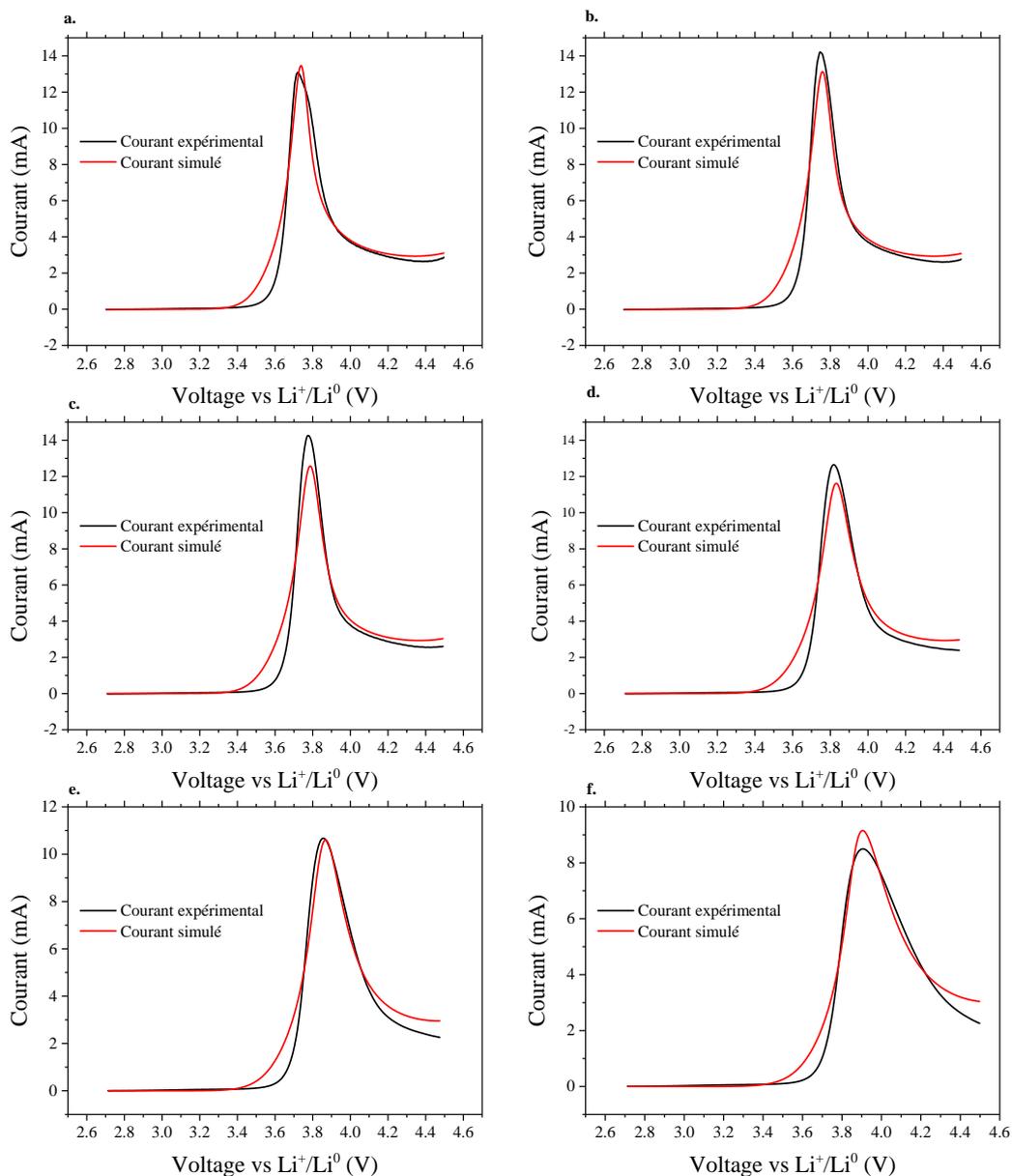


Figure 4.23 : Courants anodiques expérimentaux (point, noir) et simulés (trait plein, rouge) sur NMC850 à a. 50, b. 100, c. 200, d. 500, e. 1000 et f. 2000  $\mu$ V/s avec les paramètres  $R_d = 454$  nm,  $\beta_s = 0.17$ ,  $D = 2.16 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s et  $i_0 = 8.16 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>

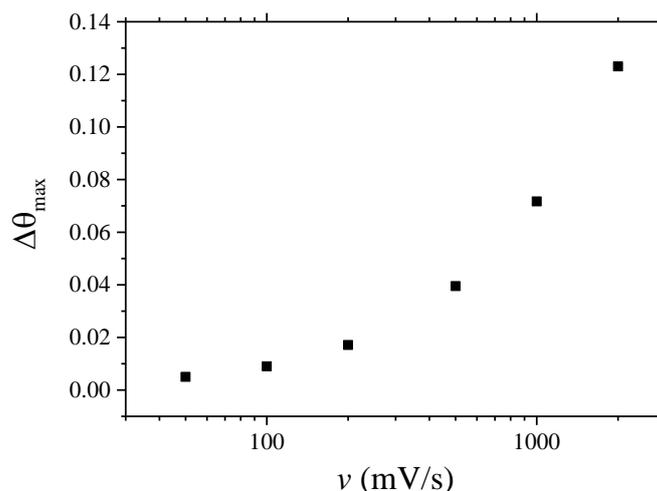


Figure 4.24 :  $\Delta\theta_{\max}$  calculé en fonction de la vitesse de balayage pour NMC850 avec  $R_d = 454$  nm,  $\beta_s = 0.17$ ,  $D = 2.16 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s et  $i_0 = 8.16 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>.

Nous avons fait des hypothèses sur le fonctionnement de NMC850 à la fin du Chapitre précédent, à partir de l'étude expérimentale. Les simulations numériques apportent plusieurs éléments de compréhension, qui supporte les observations expérimentales :

- Les cristallites agissent indépendamment les unes des autres : la valeur de  $R_d$  optimisée est celle d'une demi-cristallite. La forte porosité intra-agglomérat mesurée, et donc la bonne imprégnation de l'électrolyte, l'explique.
- La surface électroactive du matériau correspond à moins de 20 % de la surface BET. L'insertion ne se produit que sur l'épaisseur des cristallites. Ceci peut expliquer que NMC850 ne profite pas de sa forte surface développée vis-à-vis de NMC900.
- Le comportement est dicté par la diffusion en phase solide qu'à très fortes vitesses de balayage. Nous confirmons ici ce qui avait été vu par l'analyse CV.

Le même travail a été réalisé sur les autres matériaux, NMC900, NMC950 et NMC1000. Les valeurs optimisées sont données dans les Tableau 4-3, Tableau 4-4 et Tableau 4-5, respectivement. Contrairement aux résultats obtenus sur NMC850, nous n'arrivons pas à reproduire les données expérimentales de façon consistante entre les différentes vitesses de balayage. Pour NMC900, l'écart à la moyenne de  $R_d$  et  $\beta_s$  sont notamment dix fois plus élevés que celui que nous trouvons sur NMC850. Cela signifie que le modèle en l'état n'est pas capable de reproduire proprement le comportement de ce matériau. C'est encore plus vrai pour NMC950 et NMC1000. Les valeurs de  $R_d$  sont peu probables (quelques centaines de nanomètres pour NMC1000 par exemple). Le modèle en l'état ne peut pas reproduire les comportements de NMC950 et 1000.

Tableau 4-3 : Paramètres de fit obtenus sur NMC900 à différentes vitesses de balayage.

$v$ ( $\mu\text{V/s}$ )	$R_d$ ( $10^{-5}$ cm)	$D$ ( $10^{-11}$ cm <sup>2</sup> /s)	$i_0$ ( $10^{-5}$ A/cm <sup>2</sup> )	$\beta_s$
2000	2.86	1.24	1.52	0.297
1000	2.65	2.02	3.88	0.303
500	3.20	65 100	4.41 <sup>2</sup>	0.27
200	3.75	356	6.09	0.231
100	2.25	0.487	4.81	0.356
50	4.12	0.17	2.6	0.19
	$3.19 \pm 0.3$	$10\ 943 \pm 10\ 831$	$3.90 \pm 0.6$	$0.27 \pm 0.02$

Tableau 4-4 : Paramètres de fit obtenus sur NMC950 à différentes vitesses de balayage.

$v$ ( $\mu\text{V/s}$ )	$R_d$ ( $10^{-5}$ cm)	$D$ ( $10^{-11}$ cm <sup>2</sup> /s)	$i_0$ ( $10^{-5}$ A/cm <sup>2</sup> )	$\beta_s$
2000	4.46	4.05	1.11	0.396
1000	6.65	9.53	1.66	0.385
500	7.93	6.79	2.07	0.4
200	9	57.2×10	2.79	0.356
100	8.58	45.5	4.79	0.4
50	1.08	38.9	1.66	0.324
	$6.72 \pm 1.2$	$27.0 \pm 0.9$	$2.35 \pm 0.5$	$0.38 \pm 0.01$

Tableau 4-5 : Paramètres de fit obtenus sur NMC1000 à différentes vitesses de balayage.

$v$ ( $\mu\text{V/s}$ )	$R_d$ ( $10^{-5}$ cm)	$D$ ( $10^{-11}$ cm <sup>2</sup> /s)	$i_0$ ( $10^{-5}$ A/cm <sup>2</sup> )	$\beta_s$
2000	4.27	1.68	3.43	0.397
1000	50.3	20.2	900	0.05
500	7.3	4.08	8.04	0.466
200	6.53	1.05	2.07	0.497
100	5.8	0.00853	3.64	0.523
50	8.61	$0.508 \times 10^{-1}$	4.19	0.399
	$13.8 \pm 7$	$4.6 \pm 3.17$	18	

### II.3. Introduction d'une distribution de tailles de particules.

Il n'a pas été possible de simuler la réponse de NMC900 de façon satisfaisante dans la partie précédente. Nous avons choisi d'introduire une distribution de tailles de cristallites afin d'essayer de mieux reproduire les données expérimentales. Il s'agit d'une méthode régulièrement employée dans la littérature, qui a été introduite en 1997 par Darling et Newman[72]. Ils introduisent deux tailles de particules pour simuler le comportement de  $\text{LiMnO}_4$  et concluent qu'il est nécessaire de prendre en compte la distribution de taille de particules pour simuler le comportement à forts courants. L'EDP (23) est résolue pour les différentes populations de particules, et le courant résultant est pondéré par la fraction surfacique de chaque population. Les paramètres d'ajustement supplémentaires sont soit les longueurs de diffusion,  $R_{d,i}$ , des particules, soit les fractions massiques de chaque population, ou encore les deux. Certains auteurs ont également ajouté des résistances de contact associées à chaque population[70,73].

Dans le souci de nous limiter au nombre minimal de paramètres d'optimisation, nous avons choisi de partir de l'hypothèse d'une distribution en tailles de particules qui suit une loi log-normale. Il suffit en effet de deux paramètres pour la décrire. Son utilisation pour représenter la dispersion statistique d'une quantité mesurée en sciences est répandue[74]. Il s'agit notamment d'une répartition fréquemment retrouvée après le frittage d'un matériau[75]. Les distributions de particules de nos propres agglomérats suivent des lois proches de lois log-normales. Dans le cas de NMC900, nous l'utilisons pour représenter la distribution de taille des cristallites, dont nous n'avons aucune mesure expérimentale.

#### II.3.1 *Loi log-normale et distribution de tailles de particules.*

La distribution de tailles de particules en nombre d'un échantillon de  $N_{tot}$  particules peut être représentée par la densité de distribution en nombre,  $n(r)$ , qui représente la fraction de particules avec un rayon compris entre  $r$  et  $r + \delta r$ . Généralement, une distribution de taille de particules est caractérisée par sa valeur moyenne géométrique,  $M$ , son mode,  $R_m$ , (tel que  $n(R_m)$  est le maximum de la distribution) et son écart-type,  $\sigma$ , qui caractérise l'étalement de la distribution.  $n(r)$  suit une loi log-normale si le logarithme de  $r$  suit une loi normale. La distribution de probabilité de  $r$  est donnée par :

$$n(r) = \frac{N_{tot}}{r\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln r - \ln M)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (32)$$

$R_m$  est lié à  $M$  et  $\sigma$  par :

$$R_m = M \exp[-\sigma^2] \quad (33)$$

La Figure 4.25 montre des lois log-normales avec pour paramètres  $M = 300$  et  $\sigma = 0.5, 0.3$  et  $0.1$ . L'étalement augmente nettement avec  $\sigma$ . Ceci conduit notamment à un écartement de  $R_m$  et  $M$ . En pratique, cela signifie par exemple qu'une taille de particule identifiée comme majoritaire sur des images de microscopie ( $R_m$ ) ne correspond pas à la valeur moyenne de la population ( $M$ ) si celle-ci est étalée.

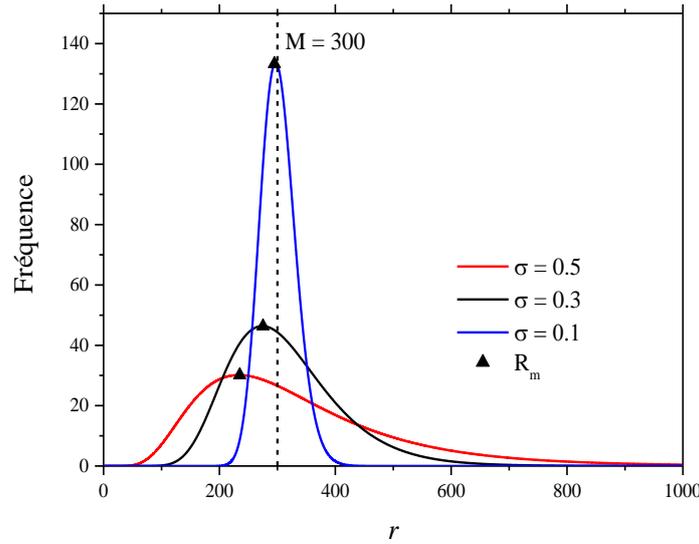


Figure 4.25 : Lois log-normales avec  $M = 300$  et  $\sigma = 0.5$  (rouge),  $0.3$  (noir) et  $0.1$  (bleu). Les valeurs de  $R_m$  sont localisées par les triangles noirs.

Le nombre  $N_i$  de particules entre  $R_i$  et  $R_i + \delta r$  vaut :

$$N_i = \int_{R_i}^{R_i + \delta r} n(r) dr \quad (34)$$

Il est intéressant de pouvoir jongler entre les distributions en nombre, en surface et en volume. Dans le cas de l'utilisation d'un matériau d'insertion, les distributions en volume sont le plus souvent utilisées car l'énergie est stockée dans le volume du matériau. Pour des applications de type catalyseur ou super-capacité, des processus de surface, la distribution en surface est plus adaptée. En pratique, la méthode de mesure de distribution de tailles de particules impose le type de distribution obtenue. Nous utilisons la microscopie pour estimer la taille des cristallites, ceci conduit à une distribution en nombre. Pour les agglomérats, la mesure de granulométrie LASER en voie liquide donne une distribution en volume, qui surestime notamment les grosses particules[76].

Pour le modèle, passer d'une distribution en nombre à une distribution en surface/volume permet notamment de s'affranchir de  $N_{tot}$ , et de le remplacer par la surface développée ou le volume de matière, que l'on peut mesurer expérimentalement. Il faut trouver les relations entre  $n(r)$ ,  $a(r)$  et  $v(r)$ , les fractions en nombre, surfacique et volumique, respectivement. Pour ce faire, il faut supposer une géométrie de particules. Nous allons supposer ici que chaque particule est sphérique de rayon  $r$ , qui suit une loi log-normale. Cette géométrie est l'une des plus simples pour dériver les relations entre  $n(r)$ ,  $a(r)$  et  $v(r)$ , elle est ici utilisée en exemple, et est également utile pour interpréter les distributions de taille de particules mesurées par granulométrie LASER au Chapitre 2.

On peut écrire :

$$\begin{aligned}
 a(r) &= 4\pi r^2 n(r) \\
 \Rightarrow a(r) &= 4\pi r^2 \frac{N_{tot}}{r\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln r - \ln M)^2}{2\sigma^2}\right] \\
 \Rightarrow a(r) &= 4\pi \exp(2 \ln r) \frac{N_{tot}}{r\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln r - \ln M)^2}{2\sigma^2}\right]
 \end{aligned} \tag{35}$$

On utilise la méthode de complétion des carrés pour les termes dans les fonctions exponentielles, pour faire apparaître une loi log-normale :

$$a(r) = 4\pi \frac{N_{tot}}{r\sigma\sqrt{2\pi}} \exp[2 \ln M + 2\sigma^2] \exp\left[-\frac{(\ln r - (\ln M + 2\sigma^2))^2}{2\sigma^2}\right] \tag{36}$$

On voit donc que si les particules suivent une loi log-normale de paramètres  $(M, \sigma)$ , leur surface suit une loi log-normale de paramètres  $(\ln M + 2\sigma^2, \sigma)$ .

On peut donc écrire :

$$a(r) = \frac{S_{BET}}{r\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{(\ln r - (\ln M + 2\sigma^2))^2}{2\sigma^2}\right] \tag{37}$$

avec  $S_{BET}$  la surface BET de la poudre, considérée comme la surface totale. En égalisant (36) et (37), on trouve  $N_{tot}$  :

$$N_{tot} = \frac{S_{BET}}{4\pi \exp[2 \ln M + 2\sigma^2]} \tag{38}$$

Le même raisonnement peut être suivi sur le volume, en écrivant :

$$v(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 n(r) \tag{39}$$

On montre alors que la distribution en volume suit une loi log-normale de paramètres  $(\ln(M) + 3\sigma^2, \sigma)$  :

$$v(r) = \frac{V_{tot}}{r\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{(\ln r - (\ln M + 3\sigma^2))^2}{2\sigma^2}\right] \tag{40}$$

$$\text{avec } N_{tot} = \frac{V_{tot}}{\frac{4}{3}\pi \exp\left(3 \ln M + \frac{9}{2}\sigma^2\right)}$$

Il y a donc un biais conséquent entre diamètres moyens mesurés en volume, en surface et en nombre. La Figure 4.26 montre la distribution de tailles de particules mesurées sur NMC1000 par granulométrie LASER. Elle est parfaitement représentées par une loi log--normale de paramètres  $(M = 11.7 \mu\text{m}, \sigma = 0.52)$ . Les distributions en surface et en nombre

sont calculées. Le diamètre moyen en surface est de 8.9  $\mu\text{m}$  alors que celui en nombre est de 5.2  $\mu\text{m}$ , soit moins de la moitié de celui mesurée en volume.

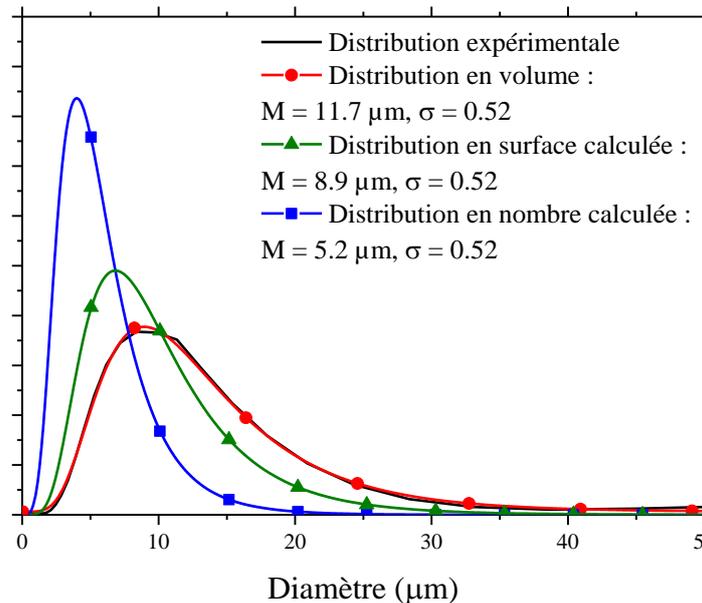


Figure 4.26 : Distributions de diamètre mesurées sur NMC1000 en volume (noir), obtenues par ajustement de la loi log-normale (cercle, rouge) et calculées en surface (triangle, vert) et en nombre (carré, bleu).

Le Tableau 4-6 répertorie les paramètres de distribution de tailles de particule en volume, surface et nombre des agglomérats de NMC850, 900, 950 et 1000. De façon intéressante, il y a très peu de différence entre les matériaux en ce qui concerne les diamètres moyens comptés en nombre. Dans une perspective de modélisation, la distribution à utiliser n'est pas claire dans la littérature. Elle va pourtant impacter directement la longueur de diffusion à utiliser ainsi que le processus de transfert. A chaque taille de particule, il faut en effet associer une surface sur laquelle appliquer la réaction d'insertion.

Chung et al. se basent sur une reconstruction d'électrode par tomographie X pour déterminer la distribution de tailles de particules en nombre, mais utilisent ensuite une modélisation basée sur le volume[77]. Farkhondeh et Delacourt utilisent une distribution en nombre mesurée par microscopie qu'ils transforment en volume[71]. De façon générale, les auteurs utilisent principalement une distribution discrète de tailles de particules à laquelle ils associent un pourcentage massique[62,72,73]. Ceci sous-entend l'utilisation d'une distribution en volume, avec des particules de même masse volumique. Stephenson et al. discrétisent par exemple des mesures par granulométrie LASER (distribution volumique) et observent qu'il est nécessaire d'ajouter des particules fines afin que les simulations reproduisent les mesures expérimentales[73]. Ils l'interprètent comme un effet de la non-sphéricité du matériau, alors que cela peut venir de la surestimation de la fraction des grosses particules par les mesures en volume ou en surface. En ce sens, Farkhondeh et Delacourt montrent qu'il faut discrétiser la

Tableau 4-6 : Paramètres des distributions des agglomérats en volume ( $M_v$ ), surface ( $M_s$ ) et nombre ( $M_n$ ) en  $\mu\text{m}$ .

	$\sigma$	$M_v$	$M_s$	$M_n$
NMC850	0.33	7.9	7.1	5.7
NMC900	0.54	13.1	9.8	5.5
NMC950	0.61	17.3	11.9	5.7
NMC1000	0.52	11.7	8.9	5.2

distribution en nombre avant de la convertir en surface ou en volume[71]. Nous allons travailler en nombre par la suite.

### II. 3. 2 Etude de NMC900.

Nous pensons qu'il est nécessaire d'introduire une distribution de tailles de cristallites pour l'étude de NMC900 du fait de la dispersion des paramètres obtenus précédemment. Cependant, nous n'avons pas la possibilité de mesurer cette distribution et seules les simulations peuvent nous renseigner. Nous partons d'une distribution de tailles de particules en nombre qui suit une loi log-normale de paramètres  $(M, \sigma)$ . Celle-ci est discrétisée en 5 populations délimitées par les rayons  $R_i$ , tels que  $\ln(R_i) = \ln(M) + i\sigma/2$  avec  $i$  qui prend les valeurs  $\pm 5, \pm 3$  et  $\pm 1$ . Un exemple est présenté sur la  $(M = 300 \text{ nm}, \sigma = 0.5)$ . On couvre ainsi l'intervalle de rayons  $[M - 2.5\sigma ; M + 2.5\sigma]$  soit plus de 95 % de la distribution.

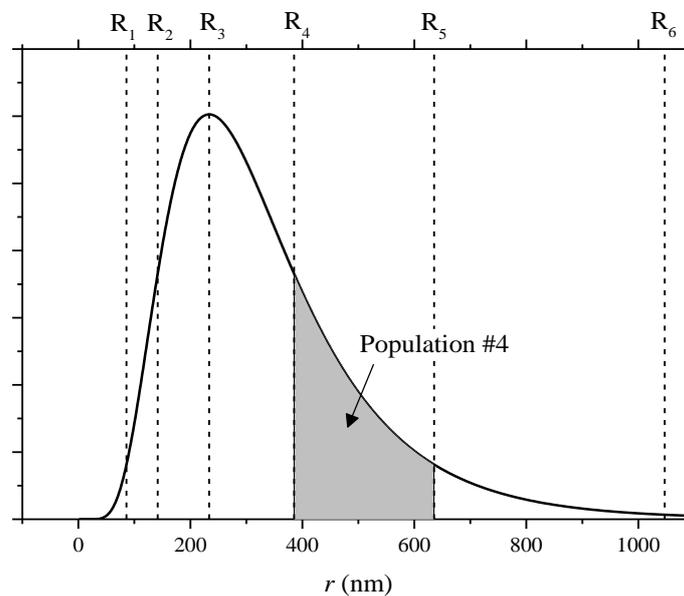


Figure 4.27 : Exemple de découpage d'une distribution suivant une loi log-normale ( $M = 300, \sigma = 0.5$ ) en 5 populations (la 4<sup>ème</sup> est indiquée en exemple) délimitées par les  $R_i$ .

La fraction de chaque population est donnée par l'équation (34). Le nombre  $n$  n'est pas connu, car  $N_{tot}$  ne l'est pas. Il est donc nécessaire de supposer une géométrie de particules pour transformer la distribution en nombre en distribution en surface. Les cristallites sont modélisées par des pavés à base carrée de hauteur  $h = 160 \text{ nm}$  et de côté  $2r$ . Leur surface vaut donc :

$$S_{cristallite} = 8r(h + r) \quad (41)$$

Nous avons choisi de supposer que  $h$  est constant, fixé par la température de calcination de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  alors que  $r$  suit une loi log-normale,  $n(r)$  (Equation (32)). L'intérêt de supposer une loi log-normale par rapport à la littérature est de limiter le nombre de paramètres à optimiser. En effet, au lieu d'optimiser 5 fractions massiques (une associée à chaque population de particules) nous n'optimisons que les deux paramètres de la loi log-normale.

Du fait des deux puissances de  $r$  dans l'expression de  $S_{cristallite}$ , la correspondance entre la distribution en nombre et en surface est plus complexe que celle présentée pour des particules sphériques. Notamment, nous ne pouvons pas facilement écrire la distribution surfacique sous

la forme d'une loi log-normale. La distribution en surface et le nombre de particules sont donnés par :

$$a(r) = 8 \left( h r n(r) + r^2 n(r) \right) \quad (1)$$

$$\text{et } S_{BET} = \int_0^{\infty} a(r) dr = 8 \left( h \int_0^{\infty} r n(r) dr + \int_0^{\infty} r^2 n(r) dr \right) \quad (42)$$

$$\Rightarrow N_{tot} = \frac{S_{BET}}{8 \left[ h \exp \left( \ln M + \frac{1}{2} \sigma^2 \right) + \exp (2 \ln M + 2 \sigma^2) \right]} \quad (2)$$

Pour chaque population de nombre de particules  $N_i$ , nous calculons la surface développée  $S_i$  et associons une taille équivalente,  $R_{moy,i}$ . Il s'agit de la taille unique qu'auraient  $N_i$  particules développant la même surface.

$$S_i = \int_{R_i}^{R_i+dr} a(r) dr \quad (1)$$

$$\text{et } S_i = 8 R_{moy,i} \left( h + R_{moy,i} \right) \int_{R_i}^{R_i+dr} n(r) dr \quad (2) \quad (43)$$

$$(1) = (2) \Rightarrow R_{moy,i}^2 + h R_{moy,i} - \frac{\int_{R_i}^{R_i+dr} a(r) dr}{8 \int_{R_i}^{R_i+dr} n(r) dr} = 0 \quad (3)$$

L'équation (43.3) est un polynôme du second degré (avec  $c < 0$ , et donc deux racines réelles) dont la racine positive est calculée à chaque ajustement des paramètres du modèle. A partir de l'exemple précédant, les tailles moyennes sont données sur la Figure 4.28.

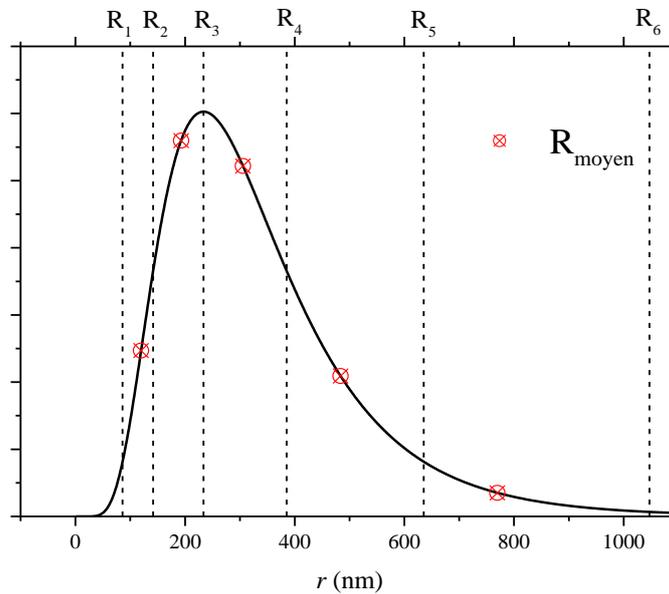


Figure 4.28 : Rayons moyens (symboles rouges) pour chaque population délimitée par les  $R_i$ .

Nous avons choisi d'optimiser les paramètres  $R_m$ ,  $\sigma$ ,  $\beta_s$  et  $i_0$  pour ajuster le modèle aux CV expérimentales.  $R_m$  est choisi plutôt que  $M$  car il s'agit de la valeur maximum de la distribution, que l'on peut estimer par microscopie. Le paramètre  $D$  est pris de l'étude précédente sur NMC850 à  $2 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s. Nous voulions nous concentrer sur l'évaluation des

paramètres géométriques, en supposant que les grandeurs des phénomènes de transport et de transfert pouvaient être prises constantes à partir du travail sur NMC850. Il a toutefois été nécessaire d'inclure  $i_0$  afin de reproduire la polarisation et donc les courants expérimentaux.

Les courants expérimentaux et simulés sont montrés sur la Figure 4.29. On observe une bonne concordance avec les courbes simulées, même si elle est visuellement moins bonne que pour NMC850. On observe une légère amélioration à la base du pic d'intercalation, sans pour autant réussir à coller totalement à cette partie du processus. Le pic et la descente le suivant sont eux mieux modélisés comme nous l'observions déjà sur NMC850.

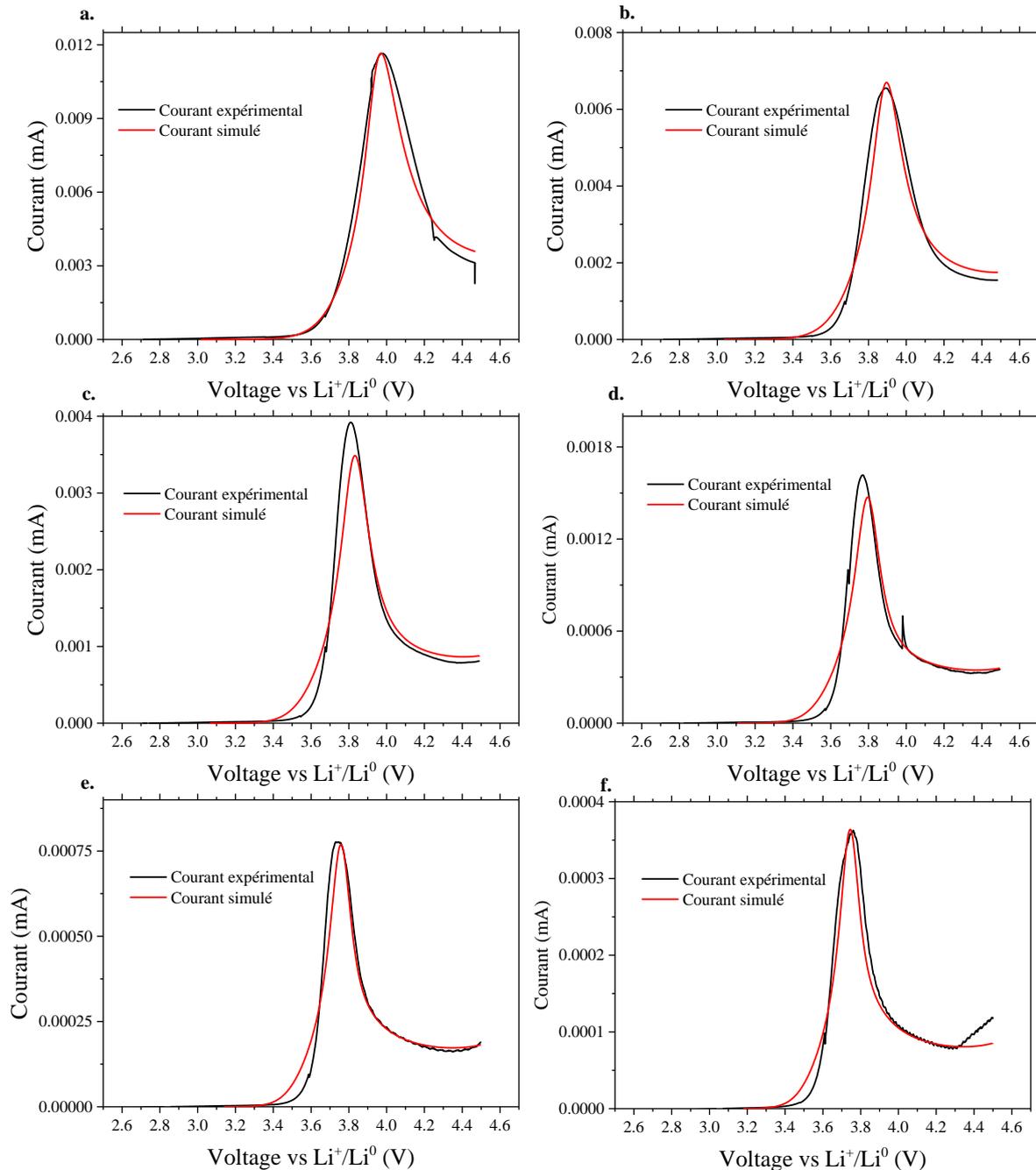


Figure 4.29 : Courants anodiques expérimentaux (point, noir) et simulés (trait plein, rouge) sur NMC900 à a. 2 000, b. 1 000, c. 500, d. 200, e. 100 et f. 50  $\mu\text{V/s}$ .

Le Tableau 4-7 répertorie les paramètres optimisés pour obtenir ces courants. Les paramètres géométriques sont cohérents d'une vitesse de balayage à l'autre :  $R_m$  vaut  $222 \pm 4$  nm (soit  $M = 269$  nm),  $\sigma$  vaut  $0.31 \pm 0.01$  et  $\beta_s$  vaut  $0.30 \pm 0.01$ . On observe un étalement des valeurs de  $i_0$  qui sont proches de celles optimisées avec une seule taille de particule ( $3.97$  contre  $3.0 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>). Ce coefficient cinétique apparaît comme le plus compliqué à déterminer avec précision dans notre étude. Il s'agit du seul terme de polarisation présent dans le modèle, si bien que des contributions ohmiques supplémentaires pourraient être nécessaires. La contribution ohmique est compliquée à prendre en compte dans un modèle de voltampérométrie cyclique, car le terme n'est pas simplement additif et ne peut pas être calculé directement. On cherche en effet à calculer le courant,  $I(E)$ , à chaque pas de temps à partir du potentiel appliqué,  $E$ . Celui-ci doit être corrigé pour trouver la valeur du potentiel réellement appliqué à la particule,  $E_{réel}$ . La correction vaut  $RI(E_{réel})$ . Vassiliev et al.[62] mentionne ce terme additionnel, mais ne l'inclut pas dans le modèle. Nous avons essayé d'introduire un terme ohmique dans le modèle grâce à l'équation (23.2), mais les résultats d'optimisation avec un 6<sup>ème</sup> paramètre ne sont pas bons.

Tableau 4-7 : Paramètres de fit obtenus sur NMC900 à différentes vitesses de balayage

$v$ ( $\mu\text{V/s}$ )	$R_m$ (nm)	$\sigma$	$i_0$ ( $10^{-5}$ A/cm <sup>2</sup> )	$\beta_s$
2 000	225	0.35	1.52	0.26
1 000	219	0.32	3.1	0.29
500	237	0.31	5.42	0.31
200	207	0.31	4.03	0.31
100	231	0.31	5.23	0.28
50	215	0.28	4.51	0.37
	$222 \pm 4$	$0.31 \pm 0.01$	$3.97 \pm 0.6$	$0.30 \pm 0.01$

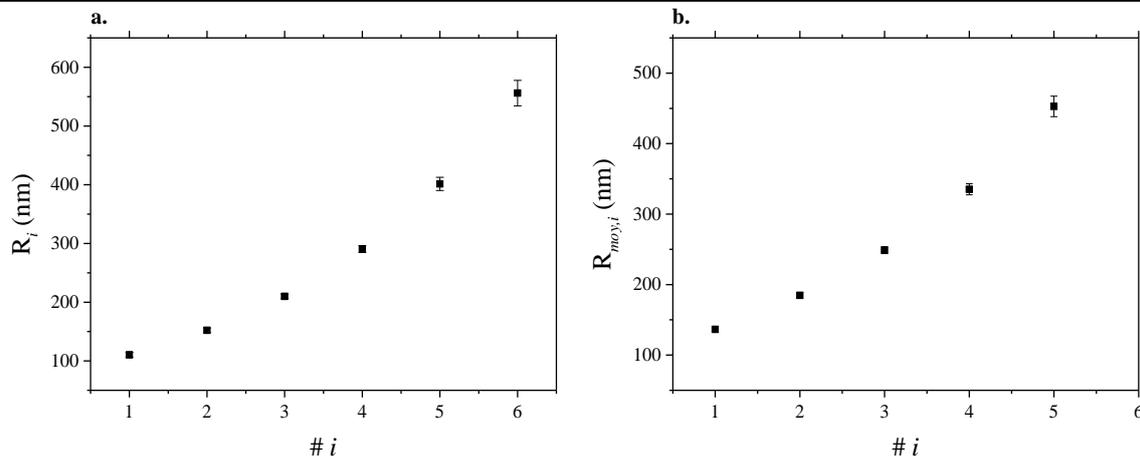


Figure 4.30 :  $R_i$  et  $R_{moy,i}$  obtenus par ajustement des courbes de CV de NMC900.

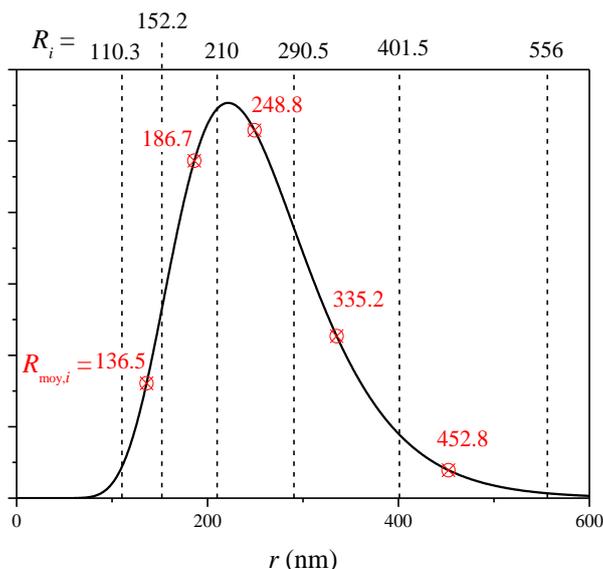


Figure 4.31 : Distribution de tailles de cristallites obtenues et populations utilisées pour les simulations. Les rayons moyens équivalents sont en symboles rouges. Les valeurs des rayons sont indiquées en nm.

La bonne uniformité de  $R_m$  et  $\sigma$  conduit à la bonne uniformité des valeurs de  $R_i$  et  $R_{moy,i}$ , puisqu'ils sont calculées à partir de la loi log-normale. Les intervalles sont illustrés sur la Figure 4.30. La distribution de cristallites est montrée sur la Figure 4.31 ainsi que les populations et leur taille équivalente. L'introduction d'une distribution de tailles de cristallites permet ainsi de mieux reproduire le comportement de NMC900 sur la gamme de vitesses de balayage utilisée. On trouve une longueur de diffusion majoritaire de 222 nm, ce qui correspond à ce que l'on voit sur les images de microscopie. Toutefois, il faut également prendre en compte la contribution des particules plus grosses, jusqu'à 900 nm de longueur ( $2R_d$ ), pour reproduire les CV. Cela nous renseigne sur le fonctionnement de NMC900 comparé à NMC850. Il est possible que, du fait de l'agglomération plus étroite, les cristallites n'agissent pas indépendamment dans le matériau calciné à 900 °C, mais que les ions lithium aient à diffuser à travers plusieurs cristallites, par des joints de grain, pour atteindre le cœur des agglomérats. NMC900 présente ainsi une porosité intra-agglomérat plus faible que NMC850 (0.088 mL/g comparé à 0.131 mL/g, respectivement), ce qui doit induire une moins bonne imprégnation de l'électrolyte. La diffusion à travers les joints de grain impacte négativement le processus de transport, mais n'est pas pris en compte dans le modèle. Ceci expliquerait pourquoi nous avons vu que ce matériau est limité plus rapidement par la diffusion que NMC850, alors que ses cristallites paraissent moins longues sur les images de microscopie.

La Figure 4.32 montre les courants simulé et expérimental obtenu à  $2\,000\ \mu\text{V/s}$  ainsi que les profils de stœchiométrie en lithium dans les différentes populations de particules à 3.6 V, 3.97 V (potentiel de pic) et 4.2 V. La première observation est que les grosses particules (losange/triangle bas, bleu/bleu ciel) sont moins utilisées que les petites (cercle/carré, rouge/noir) : leur stœchiométrie est toujours plus élevée au cours du processus de charge. On observe également un gradient de concentration qui est important dans les plus grosses particules ( $\Delta\theta_{max} = 0.12$ ), il est sensiblement égal à celui calculé sur NMC850. Les deux matériaux sont affectés de la même façon par la diffusion en phase solide. Les stœchiométries en lithium atteintes dans les différentes à 4.2 V sont un peu plus élevées que celle atteinte pour NMC850 (0.5). Les matériaux apparaissent ainsi similaires dans leur comportement.

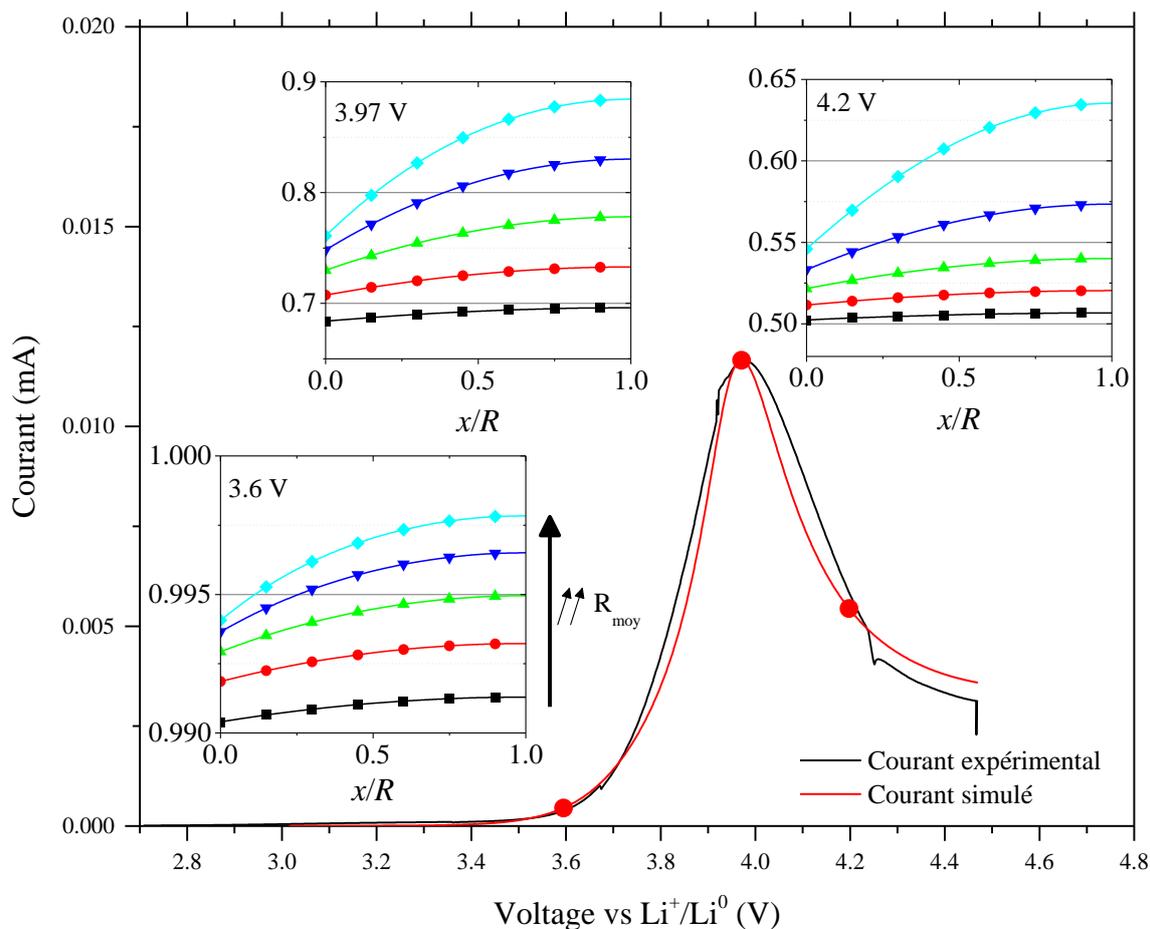


Figure 4.32 : Courants simulé et expérimental à  $2\ \text{mV/s}$  sur NMC900 et stœchiométrie en lithium dans les différentes populations de particules à 3.6 V, 3.97 V et 4.2 V.  $R_{\text{moy}}$  vaut : 136 nm (carré, noir), 185 nm (cercle, rouge), 249 nm (triangle haut, vert), 335 nm (triangle bas, bleu) et 453 nm (losange, bleu ciel).

La valeur de  $\beta_s$  est de 0.30, près du double de celle trouvée pour NMC850. Ceci s'explique simplement par l'épaisseur des cristallites, approximativement doublées avec l'augmentation de la température de calcination. Nous avons vu par TEM qu'il s'agit des plans électroactifs. La Figure 4.33 montre les images MEB qui l'illustrent. Deux mesures, d'une épaisseur de  $\sim 60$  et  $\sim 160$  nm pour NMC850 et 900, respectivement, sont montrées en exemple. Nous avons montré au Chapitre 3 que NMC850 ne bénéficie pas de sa plus grande surface spécifique vis-à-vis de NMC900. Le pourcentage de surface trouvé par simulation numérique l'explique. Sur les  $2.74 \text{ m}^2/\text{g}$  de surface développée mesurée par adsorption azote, seulement  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  sont électroactifs. Pour NMC900,  $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$  des  $1.91$  mesurés le sont. Les deux matériaux ont donc des surfaces développées très proches. Les simulations numériques expliquent ici ce que nous avons remarqué expérimentalement : la surface BET ne permet pas de prédire les comportements de NMC850 et NMC900 et son augmentation est inutile, car elle conduit à une perte de densité d'énergie volumique.

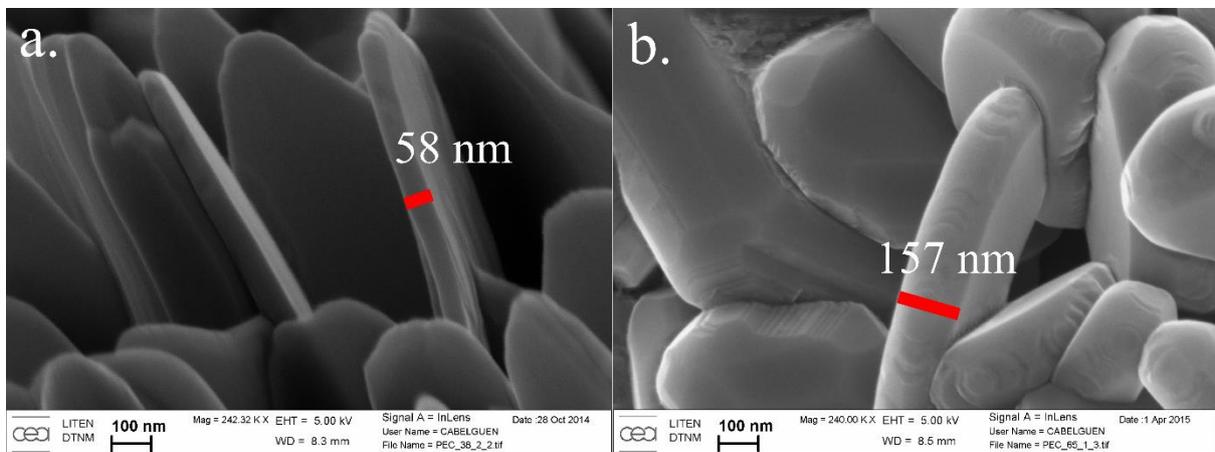


Figure 4.33 : Images MEB de **a.** NMC850 et **b.** NMC900 à un grossissement de 240 000. On peut voir l'épaisseur des cristallites, approximativement doublées pour NMC900.

### II. 3. 3 Etude de NMC950 et NMC1000.

Les matériaux calcinés à 950 et 1 000°C sont constitués de l'agglomération étroite de cuboïdes. Leur comportement semble dicté par l'échelle de l'agglomérat. Les longueurs de diffusion seraient un ordre de grandeur supérieure à celles de NMC850 et 900. Pour NMC950, le volume poreux interne devrait les réduire et conduire à une microstructure complexe, que notre modèle ne prend pas en compte. Nous l'approximons ici par des sphères pleines, ceci permet notamment de faire la correspondance entre la distribution de tailles en nombre et celle en surface.

Nous avons appliqué la même procédure que pour NMC950 et NMC1000, excepté que le milieu de diffusion est supposé sphérique. Le coefficient de diffusion est déterminé à hauts régimes tandis que les autres paramètres sont déterminés à toutes les vitesses de balayage. Nous transposons sphérique de la distribution de particules en nombre à celle en surface. Elle a été explicitée dans le paragraphe II. 3. 1. Les valeurs de départ de l'optimisation de  $R_d$  sont celles du maximum de la distribution de tailles d'agglomérats déterminées par granulométrie LASER : 1.94 et 1.99  $\mu\text{m}$  pour NMC950 et NMC1000, respectivement.

Les courbes optimisées pour NMC950 et NMC1000 sont données sur les Figure 4.34 et Figure 4.35, respectivement.

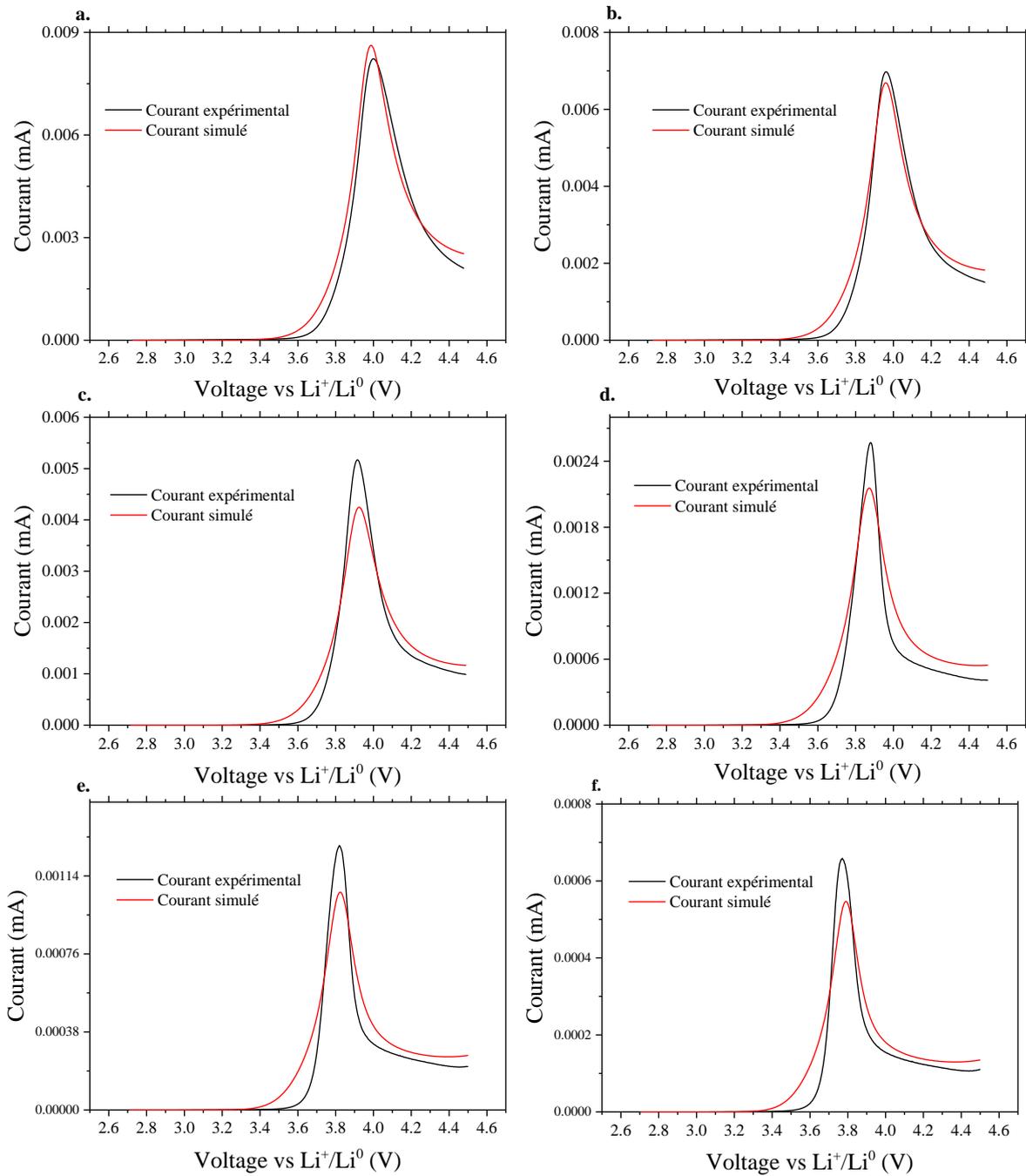


Figure 4.34 : Courants anodiques expérimentaux (point, noir) et simulés (trait plein, rouge) sur NMC950 à a. 2 000, b. 1 000, c. 500, d. 200, e. 100 et f. 50  $\mu\text{V/s}$ .

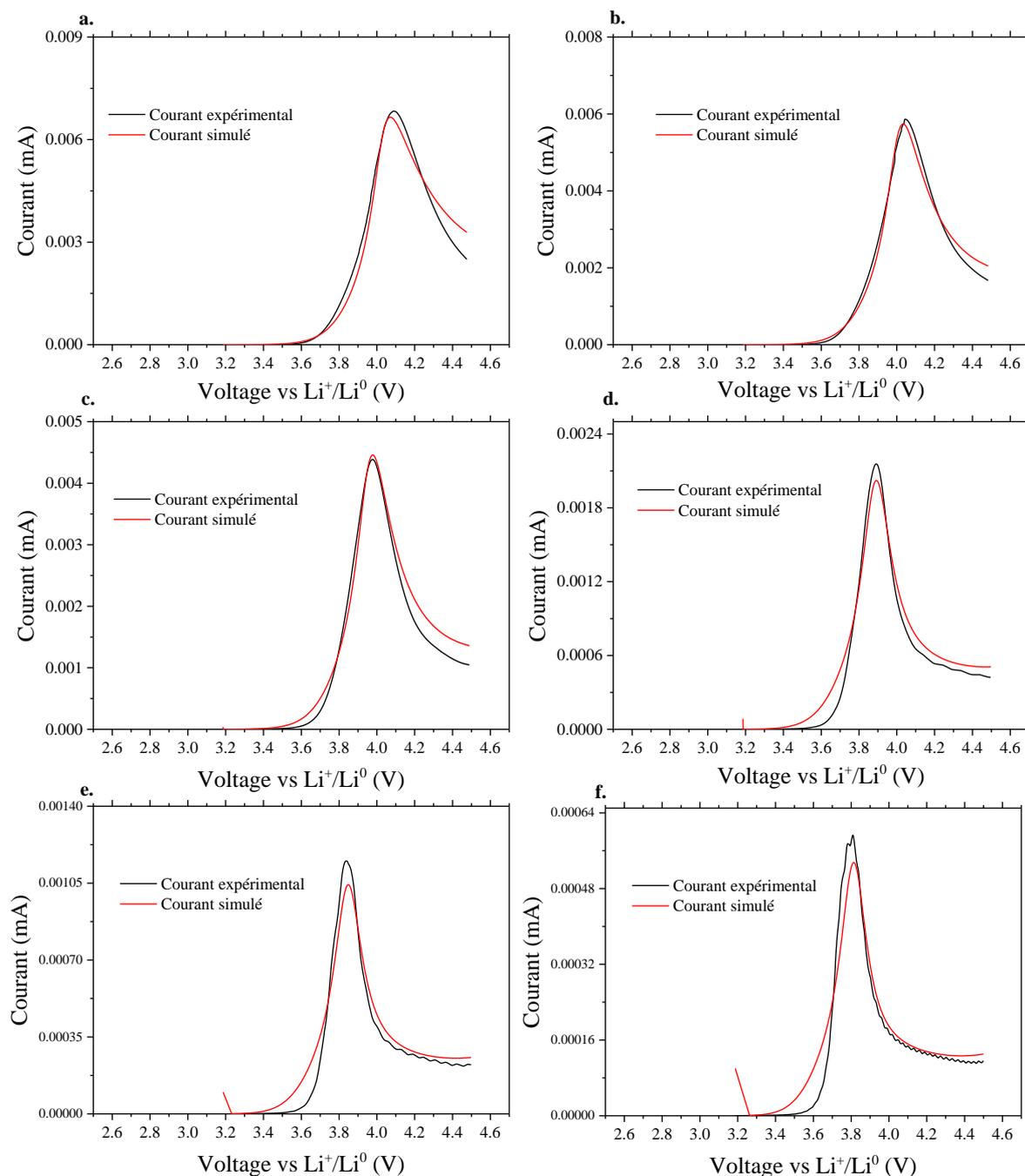


Figure 4.35 : Courants anodiques expérimentaux (point, noir) et simulés (trait plein, rouge) sur NMC1000 à a. 2 000, b. 1 000, c. 500, d. 200, e. 100 et f. 50  $\mu\text{V/s}$ .

De façon générale, il est plus difficile de reproduire le comportement de NMC950. Nous approximations ici sa microstructure à des sphères pleines, alors qu'il est fait d'agglomérats présentant une certaine porosité. Pour NMC1000 en revanche, les résultats d'optimisation paraissent bons.

Tableau 4-8 : Paramètres de fit obtenus sur NMC950 à différentes vitesses de balayage

$\nu$ ( $\mu\text{V/s}$ )	$R_m$ (nm)	$\sigma$	$i_0$ ( $10^{-5}$ A/cm <sup>2</sup> )	$\beta_s$
2 000	998	0.42	5.2	0.41
1 000	1 041	0.54	5.4	0.44
500	905	0.39	7.5	0.63
200	892	0.32	7.2	0.65
100	889	0.35	9.5	0.55
50	992	0.37	9.6	0.57
	$926 \pm 29$	$0.404 \pm 0.04$	$7.42 \pm 0.9$	$0.536 \pm 0.05$

Tableau 4-9 : Paramètres de fit obtenus sur NMC1000 à différentes vitesses de balayage

$\nu$ ( $\mu\text{V/s}$ )	$R_m$ (nm)	$\sigma$	$i_0$ ( $10^{-5}$ A/cm <sup>2</sup> )	$\beta_s$
2 000	2 038	0.45	2.0	0.37
1 000	2 050	0.47	2.1	0.36
500	2 142	0.48	3.5	0.39
200	2 098	0.53	6.1	0.30
100	2 047	0.54	7.0	0.32
50	2 032	0.54	6.8	0.33
	$2 068 \pm 7.6$	$0.50 \pm 0.02$	$4.6 \pm 0.96$	$0.35 \pm 0.01$

Pour les deux matériaux, le coefficient de diffusion a été optimisé aux vitesses de balayage de 2 000, 1 000, et 500  $\mu\text{V/s}$ . Pour NMC950 nous trouvons les valeurs de 6.7, 6.2 et  $7.2 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s. Pour NMC1000, 6.4, 6.8 et  $6.5 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s. Elles sont donc proches mais il y a toutefois un ordre de grandeur d'écart avec celles trouvées sur NMC850. L'utilisation de la valeur trouvée sur ce dernier ( $2.2 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s) ne peut pas reproduire les données sans faire chuter la valeur de la longueur de diffusion à quelques dizaines de nanomètre et augmenter fortement  $\beta_s$  ( $> 0.8$ ). Le coefficient de diffusion devrait être à priori égal à ceux optimisés pour NMC850 et 900, et ce résultat est surprenant. La présence de joints de grain impacte néanmoins les propriétés de transport. Ils sont caractérisés par la présence de défauts qui facilitent la diffusion[2]. Balke et al.[78] ont notamment montré par microscope à force atomique que la diffusion est favorisée pour certains joints de grain dans des matériaux LiCoO<sub>2</sub>. Ceci n'est pas pris en compte dans le modèle, il est possible que nous voyons le reflet de ce phénomène. Ceci est une limite de notre modèle.

Les paramètres optimisés pour les deux matériaux sont donnés dans les Tableau 4-8 et Tableau 4-9. Comme nous l'avons déjà observé sur NMC850 et 900,  $i_0$  varie, même si il prend des valeurs raisonnablement proches d'une vitesse de balayage à l'autre. Pour NMC950, les valeurs optimisées de  $R_m$  et surtout  $\beta_s$  sont peu satisfaisantes. A 2 000 et 1 000  $\mu\text{V/s}$ ,  $\beta_s$  vaut autour de 0.4 alors qu'il est 50 % plus élevé à faible vitesse. Cela montre la difficulté à reproduire le comportement de NMC950. L'étalement des longueurs de diffusion vaut 0.40 en moyenne, et prend les valeurs maximales et minimales de 0.54 et 0.32. Les valeurs des paramètres géométriques optimisées pour NMC1000 sont homogènes. La distance vaut 2 068 nm (pour rappel il ne s'agit pas de la moyenne de la distribution, mais du rayon où elle est maximale), l'écart-type vaut 0.50 et 35 % de la surface est électroactive.

Les distributions de tailles de particules pour NMC950 et NMC1000 sont montrées sur les Figure 4.36.a et b, respectivement. Entre les deux matériaux, l'ouverture de la porosité dans NMC950 conduit à décalage de la distribution vers les tailles plus petites. La distribution mesurée par granulométrie LASER dans le Chapitre 2, montrée en bleu, ne correspond pas à celle trouvée ici, du fait de la porosité intra-agglomérat. Pour NMC1000 en revanche, la distribution de tailles de particules simulées correspond à celle mesurée par granulométrie LASER. Le comportement de NMC1000 est bien reproduit par le modèle, du fait de la géométrie simple de ce matériau (sphères denses). Notons que les deux méthodes, simulation numérique et granulométrie LASER, suppose la sphéricité du matériau. Pour les deux, aucune anisotropie de la morphologie, qui déformerait les distributions, n'est prise en compte.

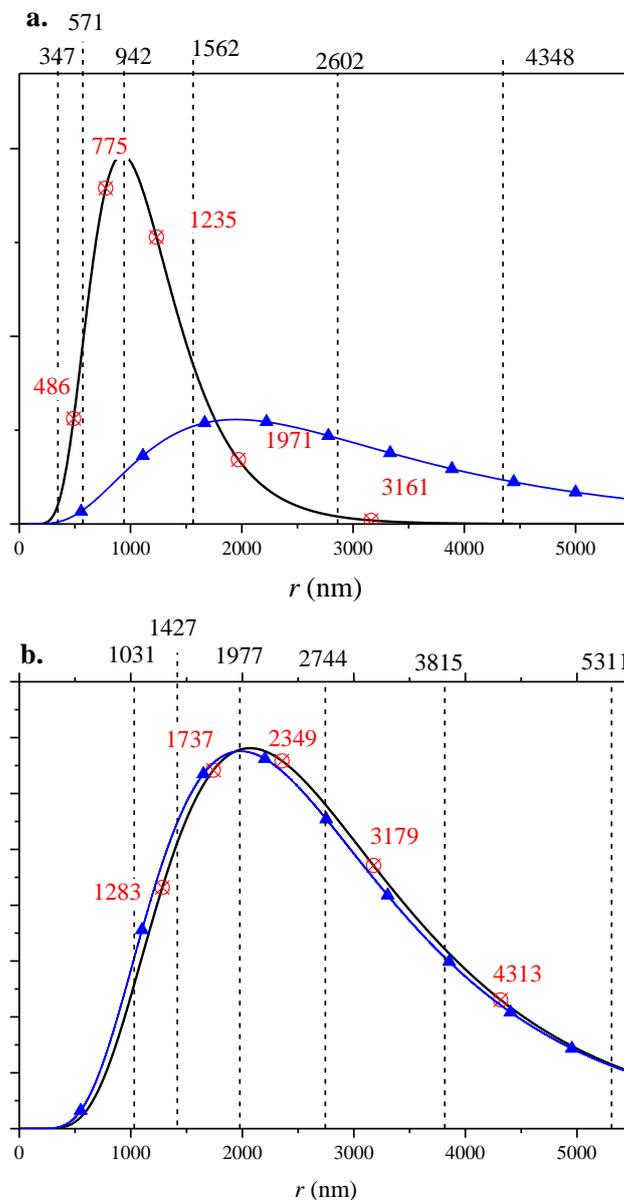


Figure 4.36 : Distribution de tailles de cristallites obtenues et populations utilisées pour les simulations. Les rayons moyens équivalents sont en symboles rouges. Les valeurs des rayons sont indiquées en nm a. NMC950 et b. NMC1000. La courbe expérimentale de distribution de tailles de particules de NMC1000 est montrée (triangle, bleu).

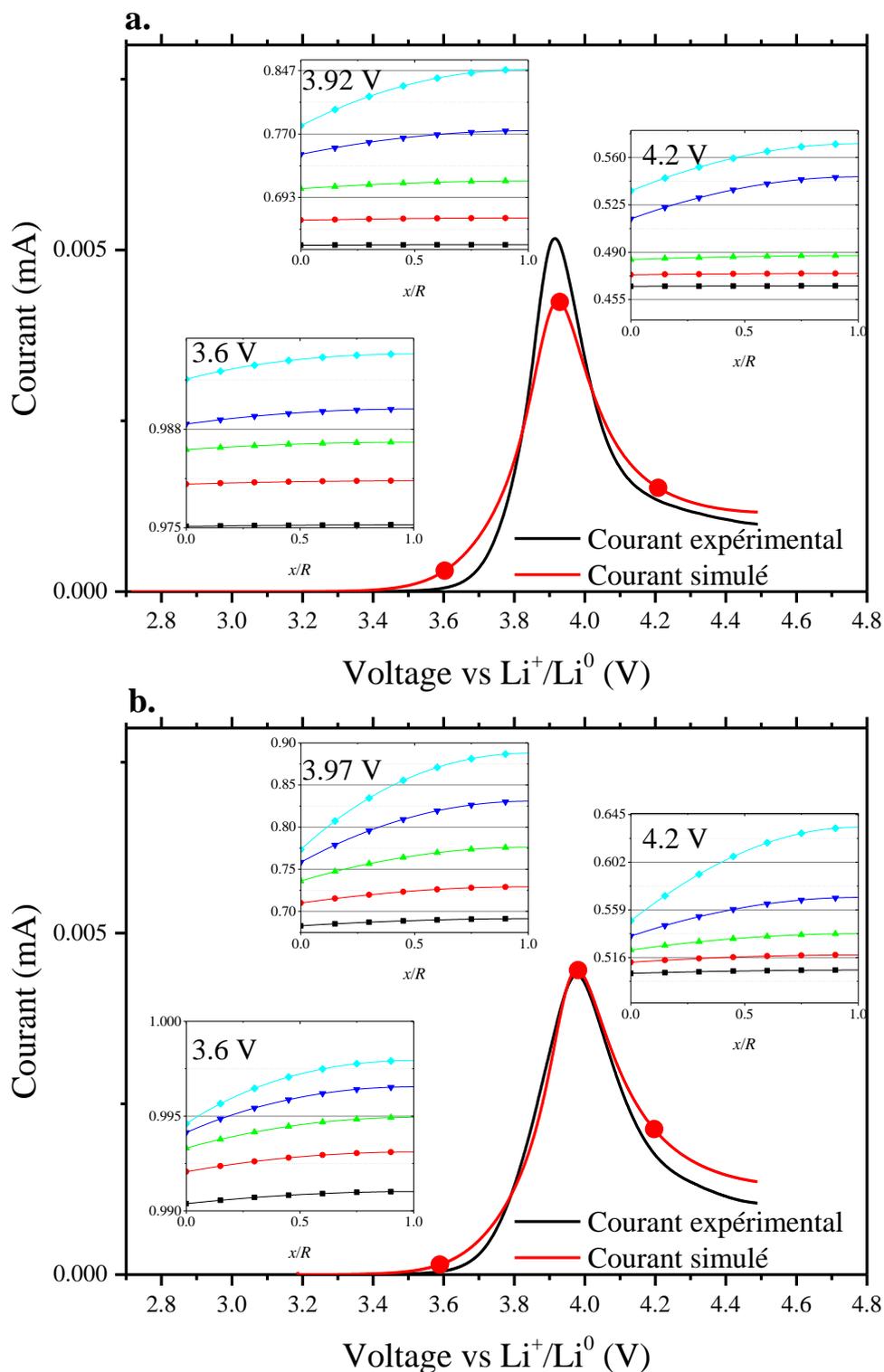


Figure 4.37 : Courants simulé et expérimental à 500 %V/s sur NMC950 (a.) et NMC1000 (b.) et stœchiométrie en lithium dans les différentes populations de particules à 3.6 V, au potentiel de pic et à 4.2 V.

La Figure 4.37 montre les courants simulés à 500  $\mu\text{V/s}$  sur NMC900 (a.) et NMC1000 (b.), ainsi que les stœchiométries en lithium à l'intérieur des différentes particules à 3.6 V, au potentiel de pic et à 4.2 V. Les gradients de concentration sont beaucoup plus marqués pour NMC1000, du fait des tailles de particules plus importantes. Il est de 0.12 dans les particules

les plus larges au potentiel de pic, contre 0.06 pour NMC950. Il en résulte un nombre d'ions lithium impliqués dans le processus électrochimique plus faible que pour NMC950. Les résultats de simulations numériques confirment ici que l'ouverture des porosités conduit à une augmentation de la capacité. C'est ce que nous pressentions en comparant les capacités déchargées sur NMC950 et NMC1000. Comparé à NMC850, le gradient de stœchiométrie maximum est supérieur. Ces matériaux sont plus impactés par la diffusion, malgré l'utilisation d'un coefficient de diffusion plus élevé.

Les valeurs de  $\beta_s$  optimisées valent 0.54 et 0.35 pour NMC950 et NMC1000, respectivement. Elles sont plus élevées que celles obtenues sur les matériaux faits de plaquettes. Les matériaux calcinés à haute température profitent ainsi plus de leur surface développée. Leur surface électroactive est de 0.46 et 0.21 m<sup>2</sup>/g, respectivement. Celle de NMC850 et 900 sont de 0.46 et 0.57 m<sup>2</sup>/g, respectivement. NMC1000 présente ainsi la surface électroactive la plus faible, mais les valeurs entre NMC850-900 et 950 sont resserrées. NMC950 présentent même une surface spécifique supérieure à celle de NMC850.

#### II.4. Simulation de la réponse anodique.

Nous nous sommes intéressés pour l'instant à la réponse cathode, c'est-à-dire la charge. Nous avons vu au Chapitre 3. que la réponse anodique est bien plus impactée par l'augmentation du régime que la réponse cathodique. Les raisons ne sont potentiellement pas prises en compte dans le modèle en l'état. La Figure 4.38 montre le courant cathodique simulé sur NMC850 à 1 000  $\mu$ V/s avec le jeu de paramètres optimisés lors de l'étude anodique. Le courant expérimental est plus aplati, *i.e.* il est bien plus impacté par le transport. Le potentiel de pic est en revanche à un potentiel plus élevé, ce qui signifie potentiellement que le courant d'échange est plus grand que celui utilisé pour la charge.

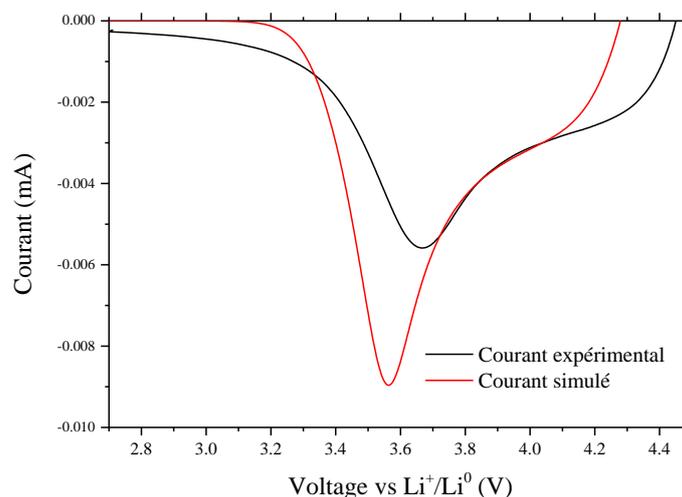


Figure 4.38 : Courant cathodique expérimental (noir) obtenu sur NMC850 à 1 000 mV/s et simulé (rouge) avec le jeu de paramètres optimisés sur le courant anodique.

Nous avons essayé d'optimiser les valeurs de  $D$  et  $i_0$  en fixant les paramètres géométriques aux valeurs trouvées par l'étude anodique. Il n'a toutefois pas été possible de reproduire les données expérimentales de façon satisfaisante. Le modèle ne converge pas, ou donne des valeurs peu réalistes (coefficient de diffusion de l'ordre de 10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup>/s et courant d'échange de plusieurs A/cm<sup>2</sup> par exemple). Le processus cathodique paraît déformé par

d'autres processus que ceux de transport et de transfert, qui ne sont pas pris en compte par le modèle en l'état.

### **III Conclusions.**

Au cours du Chapitre 4. , nous tout d'abord détaillé l'origine des formules analytiques utilisées dans la littérature pour interpréter les expériences d'électrochimie. Elles ont été dérivées pour des systèmes particuliers, aux géométries simples, et en supposant la cinétique de transfert de charge rapide vis-à-vis de la diffusion en phase solide. Nous avons montré que leur applicabilité aux batteries Li-ion est peu convaincante. La meilleure illustration est celle des mesures du coefficient de diffusion du lithium en phase solide, qui s'étalent sur une dizaine d'ordres de grandeur. Ces formules ont été utilisées originellement du fait du manque de puissance des outils de simulation numérique. Aujourd'hui, il y a peu d'intérêt à les appliquer aux batteries Li-ion. Nous avons donc utilisé un modèle de particule unique pour reproduire les expériences en CV. Ce modèle lie les lois de Fick et de Butler-Volmer dans une configuration planaire et sphérique. Les simulations numériques montrent que deux comportements, selon le facteur de forme des cristallites, sont discernables.

Nous avons tout d'abord exposé les résultats sur NMC850, car il apparaît que le modèle reproduit bien le comportement de ce matériau. L'optimisation de la longueur de diffusion et du pourcentage de surface BET qui est électroactive, montre que les cristallites agissent indépendamment les unes des autres dans ce matériau. La surface développée est en revanche très faible, limitée à l'épaisseur des plaquettes. Il a été nécessaire d'introduire une distribution de tailles de particules pour reproduire le comportement de NMC900. Nous avons supposé qu'elle suit une loi log-normale. Il s'agit d'une hypothèse couramment faite pour les procédés de frittage, et cela permet de diminuer le nombre de paramètres d'optimisation. Nous montrons ainsi que dans NMC900, les cristallites n'agissent pas indépendamment les unes des autres, mais le lithium doit diffuser d'une cristallite à une autre pour atteindre le cœur de l'agglomérat. La taille de l'agglomérat pourrait donc décisif dans le comportement de NMC900. La microstructure est plus complexe, ce qui explique pourquoi le modèle en l'état a plus de mal à reproduire les résultats expérimentaux. L'augmentation de l'épaisseur des cristallites ( $\sim \times 2.5$  sur les clichés MEB) est bien retranscrite par le modèle ( $\times 1.8$ ). Nous montrons ici pourquoi NMC850 ne bénéficie pas de sa surface BET plus élevée : la surface réellement électroactive est même plus faible que de NMC900. Ces résultats remettent en cause les stratégies d'augmentation de surface développée pour l'augmentation des surfaces électroactives, alors que les phénomènes de dégradation tirent profit de l'augmentation de la surface totale.

Pour les matériaux denses, le modèle montre ses limites sur NMC950. La microstructure complexe de ce matériau n'est pas bien en compte dans le modèle en l'état. Nous montrons tout de même que la longueur de diffusion est nettement inférieure au rayon des agglomérats qui composent le matériau. Il s'agit du matériau qui tire le plus profit de sa surface développée (54 %). La diminution significative de la longueur de diffusion et la surface électroactive décente que présente ce matériau expliquent ses performances en puissance élevées. Le comportement de NMC1000 est plus simple à reproduire. Il s'agit du comportement des agglomérats denses, supposés ici comme des sphères pleines. Le comportement de ce matériau

est dicté par la taille des agglomérats. Nous montrons que le modèle permet de reproduire la distribution de tailles de particules mesurées par granulométrie LASER. La différence entre NMC950 et 1000 provient de l'ouverture des porosités, qui réduisent la longueur de diffusion. Les courbes de stœchiométries dans l'épaisseur des particules montrent que NMC1000 est sévèrement impacté par la diffusion. Pour reproduire les comportements de ces matériaux, un coefficient de diffusion 10 fois plus élevé que celui utilisé pour NMC850 et 900 est utilisé. Ceci n'est pas véritablement satisfaisant, et signifie que le modèle en l'état ne prend pas en compte certains phénomènes physiques. On peut notamment penser à la présence de joints de grain, qui peuvent faciliter la diffusion jusqu'au cœur des agglomérats.

## Références du quatrième chapitre.

- [1] A. Eftekhari, Comments on “Li diffusion in LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin film electrodes prepared by pulsed laser deposition” by Xia et al., *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 3434. doi:10.1016/j.electacta.2009.10.056.
- [2] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry, A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 195 (2010) 7904–7929. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.060.
- [3] S.L. Bewlay, K. Konstantinov, G.X. Wang, S.X. Dou, H.K. Liu, Conductivity improvements to spray-produced LiFePO<sub>4</sub> by addition of a carbon source, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1788–1791. doi:10.1016/j.matlet.2003.11.008.
- [4] M. Gaberscek, R. Dominko, J. Jamnik, Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO<sub>4</sub> cathodes, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2778–2783. doi:10.1016/j.elecom.2007.09.020.
- [5] X. Zhu, C.S. Ong, X. Xu, B. Hu, J. Shang, H. Yang, S. Katlakunta, Y. Liu, X. Chen, L. Pan, J. Ding, R.-W. Li, Direct observation of lithium-ion transport under an electrical field in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> nanograins, *Sci. Rep.* 3 (2013). doi:10.1038/srep01084.
- [6] C.J. Wen, B.A. Boukamp, R.A. Huggins, W. Weppner, Thermodynamic and Mass Transport Properties of “LiAl,” *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 2258–2266. doi:10.1149/1.2128939.
- [7] W. Weppner, R.A. Huggins, Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li<sub>3</sub>Sb, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1569–1578. doi:10.1149/1.2133112.
- [8] C. Montella, Discussion of the potential step method for the determination of the diffusion coefficients of guest species in host materials: Part I. Influence of charge transfer kinetics and ohmic potential drop, *J. Electroanal. Chem.* 518 (2002) 61–83.
- [9] M.D. Levi, D. Aurbach, Frumkin intercalation isotherm — a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review, *Electrochimica Acta*. 45 (1999) 167–185. doi:10.1016/S0013-4686(99)00202-9.
- [10] M.D. Levi, E. Markevich, D. Aurbach, The Effect of Slow Interfacial Kinetics on the Chronoamperometric Response of Composite Lithiated Graphite Electrodes and on the Calculation of the Chemical Diffusion Coefficient of Li Ions in Graphite, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 7420–7427. doi:10.1021/jp0441902.
- [11] P.K. Nayak, J. Grinblat, M. Levi, B. Markovsky, D. Aurbach, Structural and Electrochemical Evidence of Layered to Spinel Phase Transformation of Li and Mn Rich Layered Cathode Materials of the Formulae xLi[Li<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>·(1-x)LiMn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.2, 0.4, 0.6) upon Cycling, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A1534–A1547. doi:10.1149/2.0101410jes.
- [12] M.D. Levi, K. Gamolsky, D. Aurbach, U. Heider, R. Oesten, Determination of the Li ion chemical diffusion coefficient for the topotactic solid-state reactions occurring via a two-phase or single-phase solid solution pathway, *J. Electroanal. Chem.* 477 (1999) 32–40. doi:10.1016/S0022-0728(99)00386-1.
- [13] M.D. Levi, D. Aurbach, The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 1. High resolution slow scan rate cyclic voltammetric studies and modeling, *J. Electroanal. Chem.* 421 (1997) 79–88. doi:10.1016/S0022-0728(96)04832-2.
- [14] J. Come, P.-L. Taberna, S. Hamelet, C. Masquelier, P. Simon, Electrochemical Kinetic Study of LiFePO<sub>4</sub> Using Cavity Microelectrode, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1090. doi:10.1149/1.3619791.
- [15] J.S. Chen, J.-P. Diard, R. Durand, C. Montella, Hydrogen insertion reaction with restricted diffusion. Part 1. Potential step—EIS theory and review for the direct insertion mechanism, *J. Electroanal. Chem.* 406 (1996) 1–13. doi:10.1016/0022-0728(95)04433-7.
- [16] K.C. Mahesh, H. Manjunatha, R.B. Shivashankaraiah, G.S. Suresh, T.V. Venkatesha, Synthesis of LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cathode material and its electrochemical characterization in an aqueous electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1040–A1047. doi:10.1149/2.058207jes.
- [17] J.S. Gnanaraj, M.D. Levi, E. Levi, G. Salitra, D. Aurbach, J.E. Fischer, A. Claye, Comparison Between the Electrochemical Behavior of Disordered Carbons and Graphite Electrodes in Connection with Their Structure, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A525–A536. doi:10.1149/1.1368096.
- [18] M.D. Levi, D. Aurbach, Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes, *J. Phys. Chem. B*. 101 (1997) 4641–4647. doi:10.1021/jp9701911.
- [19] J.J. García-Jareño, A. Sanmatías, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, Chronoamperometry of prussian blue films on ITO electrodes: Ohmic drop and film thickness effect, *Electrochimica Acta*. 44 (1999) 4753–4762.

- [20] K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, Theory of linear sweep voltammetry with finite diffusion space, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 146 (1983) 417–424. doi:10.1016/S0022-0728(83)80601-9.
- [21] L. Peng, Y. Zhu, U. Khakoo, D. Chen, G. Yu, Self-assembled LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> nanosheet cathodes with tunable rate capability, *Nano Energy.* 17 (2015) 36–42. doi:10.1016/j.nanoen.2015.07.031.
- [22] J. Li, X. Wang, J. Zhao, J. Chen, T. Jia, C. Cao, Porous lithium nickel cobalt manganese oxide hierarchical nanosheets as high rate capability cathodes for lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 307 (2016) 731–737. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.01.050.
- [23] H. Xia, L. Lu, M.O. Lai, Li diffusion in LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin film electrodes prepared by pulsed laser deposition, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 5986–5991. doi:10.1016/j.electacta.2009.02.071.
- [24] J. Xie, N. Imanishi, A. Hirano, M. Matsumura, Y. Takeda, O. Yamamoto, Kinetics investigation of a preferential (104) plane oriented LiCoO<sub>2</sub> thin film prepared by RF magnetron sputtering, *Solid State Ion.* 178 (2007) 1218–1224. doi:10.1016/j.ssi.2007.06.007.
- [25] C.-L. Liao, Y.-H. Lee, K.-Z. Fung, The film growth and electrochemical properties of rf-sputtered LiCoO<sub>2</sub> thin films, *J. Alloys Compd.* 436 (2007) 303–308. doi:10.1016/j.jallcom.2006.07.033.
- [26] Y. Huang, X. Hou, S. Ma, X. Zou, Y. Wu, S. Hu, Z. Shao, X. Liu, Template GNL-assisted synthesis of porous Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.534</sub>Ni<sub>0.133</sub>Co<sub>0.133</sub>O<sub>2</sub>: towards high performance cathodes for lithium ion batteries, *RSC Adv.* 5 (2015) 25258–25265. doi:10.1039/C5RA00845J.
- [27] Y. Bai, X. Wang, S. Yang, X. Zhang, X. Yang, H. Shu, Q. Wu, The effects of FePO<sub>4</sub>-coating on high-voltage cycling stability and rate capability of Li[Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>]O<sub>2</sub>, *J. Alloys Compd.* 541 (2012) 125–131. doi:10.1016/j.jallcom.2012.06.101.
- [28] Y. Huang, X. Hou, X. Fan, S. Ma, S. Hu, K. Lam, Advanced Li-Rich Cathode Collaborated with Graphite/Silicon Anode for High Performance Li-Ion Batteries in Half and Full Cells, *Electrochimica Acta.* 182 (2015) 1175–1187. doi:10.1016/j.electacta.2015.09.067.
- [29] X. Hou, Y. Huang, S. Ma, X. Zou, S. Hu, Y. Wu, Facile hydrothermal method synthesis of coralline-like Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>O<sub>2</sub> hierarchical architectures as superior cathode materials for lithium-ion batteries, *Mater. Res. Bull.* 63 (2015) 256–264. doi:10.1016/j.materresbull.2014.12.011.
- [30] K.A. Kurilenko, O.A. Shlyakhtin, O.A. Brylev, O.A. Drozhzhin, The effect of synthesis conditions on the morphology, cation disorder and electrochemical performance of Li<sub>1+x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, *Electrochimica Acta.* 152 (2015) 255–264. doi:10.1016/j.electacta.2014.11.045.
- [31] J. Tian, Y. Su, F. Wu, S. Xu, F. Chen, R. Chen, Q. Li, J. Li, F. Sun, S. Chen, High-Rate and Cycling-Stable Nickel-Rich Cathode Materials with Enhanced Li<sup>+</sup> Diffusion Pathway, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 582–587. doi:10.1021/acsami.5b09641.
- [32] M. Strømme, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Voltammetry on fractals, *Solid State Commun.* 96 (1995) 151–154. doi:10.1016/0038-1098(95)00363-0.
- [33] L. Chen, Y. Su, S. Chen, N. Li, L. Bao, W. Li, Z. Wang, M. Wang, F. Wu, Hierarchical Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> Nanoplates with Exposed {010} Planes as High-Performance Cathode Material for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater.* 26 (2014) 6756–6760. doi:10.1002/adma.201402541.
- [34] G.-Z. Wei, X. Lu, F.-S. Ke, L. Huang, J.-T. Li, Z.-X. Wang, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Crystal Habit-Tuned Nanoplate Material of Li[Li<sub>1/3-2x/3</sub>NixMn<sub>2/3-x/3</sub>]O<sub>2</sub> for High-Rate Performance Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater.* 22 (2010) 4364–4367. doi:10.1002/adma.201001578.
- [35] A.V. Churikov, A.V. Ivanishchev, A.V. Ushakov, V.O. Romanova, Diffusion aspects of lithium intercalation as applied to the development of electrode materials for lithium-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 1425–1441. doi:10.1007/s10008-013-2358-y.
- [36] P.P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali, Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO<sub>4</sub>, *Solid State Ion.* 148 (2002) 45–51. doi:10.1016/S0167-2738(02)00134-0.
- [37] S. Franger, F.L. Cras, C. Bourbon, H. Rouault, LiFePO<sub>4</sub> Synthesis Routes for Enhanced Electrochemical Performance, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A231–A233. doi:10.1149/1.1506962.
- [38] D. Morgan, A. Van Der Ven, G. Ceder, Li conductivity in Li<sub>x</sub>MPO<sub>4</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni) olivine materials, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (n.d.) A30–A32.
- [39] M.S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, P.R. Slater, Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO<sub>4</sub> Olivine-Type Battery Material, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5085–5092. doi:10.1021/cm050999v.
- [40] H. Liu, C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, Y.P. Wu, H.Q. Wu, Kinetic study on LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposites synthesized by solid state technique, *J. Power Sources.* 159 (2006) 717–720. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.10.098.
- [41] D.Y.W. Yu, C. Fietzek, W. Weydanz, K. Donoue, T. Inoue, H. Kurokawa, S. Fujitani, Study of LiFePO<sub>4</sub> by Cyclic Voltammetry, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A253–A257. doi:10.1149/1.2434687.

- [42] F. Gao, Z. Tang, Kinetic behavior of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode material for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 5071–5075. doi:10.1016/j.electacta.2007.10.069.
- [43] Y. Zhu, C. Wang, Galvanostatic Intermittent Titration Technique for Phase-Transformation Electrodes, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 2830–2841. doi:10.1021/jp9113333.
- [44] P. Gao, Y. Li, H. Liu, J. Pinto, X. Jiang, G. Yang, Improved High Rate Capacity and Lithium Diffusion Ability of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> with Ordered Crystal Structure, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A506–A513. doi:10.1149/2.010205jes.
- [45] J. Liu, R. Jiang, X. Wang, T. Huang, A. Yu, The defect chemistry of LiFePO<sub>4</sub> prepared by hydrothermal method at different pH values, *J. Power Sources*. 194 (2009) 536–540. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.05.007.
- [46] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Li-ion diffusion kinetics in LiFePO<sub>4</sub> thin film prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 4631–4637. doi:10.1016/j.electacta.2009.03.007.
- [47] A.V. Churikov, A.V. Ivanishchev, I.A. Ivanishcheva, V.O. Sycheva, N.R. Khasanova, E.V. Antipov, Determination of lithium diffusion coefficient in LiFePO<sub>4</sub> electrode by galvanostatic and potentiostatic intermittent titration techniques, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 2939–2950. doi:10.1016/j.electacta.2009.12.079.
- [48] L. Li, X. Tang, H. Liu, Y. Qu, Z. Lu, Morphological solution for enhancement of electrochemical kinetic performance of LiFePO<sub>4</sub>, *Electrochimica Acta*. 56 (2010) 995–999. doi:10.1016/j.electacta.2010.09.048.
- [49] R. Malik, D. Burch, M. Bazant, G. Ceder, Particle Size Dependence of the Ionic Diffusivity, *Nano Lett.* 10 (2010) 4123–4127. doi:10.1021/nl1023595.
- [50] G.M. Luke, J. Sonier, J. Sugiyama, H. Nozaki, K. Kamazawa, O. Ofer, M. Månsson, E.J. Ansaldo, J.H. Brewer, K.H. Chow, I. Watanabe, Y. Ikedo, Y. Miyake, G. Kobayashi, R. Kanno, Magnetic and Diffusive Nature of LiFePO<sub>4</sub>, *Phys. Procedia*. 30 (2012) 190–193. doi:10.1016/j.phpro.2012.04.070.
- [51] K. Tang, X. Yu, J. Sun, H. Li, X. Huang, Kinetic analysis on LiFePO<sub>4</sub> thin films by CV, GITT, and EIS, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 4869–4875. doi:10.1016/j.electacta.2011.02.119.
- [52] D.Y.W. Yu, K. Donoue, T. Inoue, M. Fujimoto, S. Fujitani, Effect of Electrode Parameters on LiFePO<sub>4</sub> Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A835–A839. doi:10.1149/1.2179199.
- [53] Z. Jiang, Z. Jiang, Effects of carbon content on the electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>/C core/shell nanocomposites fabricated using FePO<sub>4</sub>/polyaniline as an iron source, *J. Alloys Compd.* 537 (2012) 308–317. doi:10.1016/j.jallcom.2012.05.066.
- [54] D. Zhao, Y. Feng, Y. Wang, Y. Xia, Electrochemical performance comparison of LiFePO<sub>4</sub> supported by various carbon materials, *Electrochimica Acta*. 88 (2013) 632–638. doi:10.1016/j.electacta.2012.10.101.
- [55] C. Kuss, D. Lepage, G. Liang, S.B. Schougaard, Ultrafast charging of LiFePO<sub>4</sub> with gaseous oxidants under ambient conditions, *Chem. Sci.* 4 (2013) 4223–4227. doi:10.1039/C3SC51195B.
- [56] J. Xie, N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO<sub>2</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Solid State Ion.* 179 (2008) 362–370. doi:10.1016/j.ssi.2008.02.051.
- [57] J. Cho, H. Jung, Y. Park, G. Kim, S. Hong, Electrochemical properties and thermal stability of Li<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> cathode materials, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 15–20. doi:10.1149/1.1393137.
- [58] L.A. Montoro, J.M. Rosolen, The role of structural and electronic alterations on the lithium diffusion in Li<sub>x</sub>Co<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 3243–3249. doi:10.1016/j.electacta.2004.03.001.
- [59] S.-T. Myung, N. Kumagai, S. Komaba, H.-T. Chung, Effects of Al doping on the microstructure of LiCoO<sub>2</sub> cathode materials, *Solid State Ion.* 139 (2001) 47–56. doi:10.1016/S0167-2738(00)00828-6.
- [60] Q. Cao, H.P. Zhang, G.J. Wang, Q. Xia, Y.P. Wu, H.Q. Wu, A novel carbon-coated LiCoO<sub>2</sub> as cathode material for lithium ion battery, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1228–1232. doi:10.1016/j.elecom.2007.01.017.
- [61] D.P. Abraham, S. Kawauchi, D.W. Dees, Modeling the impedance versus voltage characteristics of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 2121–2129. doi:10.1016/j.electacta.2007.09.018.
- [62] S.Y. Vassiliev, E.E. Levin, V.A. Nikitina, Kinetic analysis of lithium intercalating systems: cyclic voltammetry, *Electrochimica Acta*. (n.d.). doi:10.1016/j.electacta.2015.12.172.
- [63] M.J.D. Powell, An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives, *Comput. J.* 7 (1964) 155–162. doi:10.1093/comjnl/7.2.155.
- [64] T.R. Ferguson, M.Z. Bazant, Nonequilibrium Thermodynamics of Porous Electrodes, *ArXiv12042934 Cond-Mat Physicsphysics*. (2012). <http://arxiv.org/abs/1204.2934> (accessed January 8, 2014).
- [65] M.Z. Bazant, Theory of Chemical Kinetics and Charge Transfer based on Nonequilibrium Thermodynamics, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1144–1160. doi:10.1021/ar300145c.

- [66] F.-X. Bally, J.-M. Berroire, Incertitudes expérimentales, (n.d.). [http://poisson.ens.fr/Ressources/documents/incertitudes\\_2013\\_2.pdf](http://poisson.ens.fr/Ressources/documents/incertitudes_2013_2.pdf) (accessed September 14, 2016).
- [67] S.E. Li, B. Wang, H. Peng, X. Hu, An electrochemistry-based impedance model for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 258 (2014) 9–18. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.02.045.
- [68] M. Doyle, J. Newman, A.S. Gozdz, C.N. Schmutz, J.-M. Tarascon, Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1890–1903. doi:10.1149/1.1836921.
- [69] V. Srinivasan, J. Newman, Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1517–A1529. doi:10.1149/1.1785012.
- [70] M. Safari, C. Delacourt, Mathematical Modeling of Lithium Iron Phosphate Electrode: Galvanostatic Charge/Discharge and Path Dependence, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A63–A73. doi:10.1149/1.3515902.
- [71] M. Farkhondeh, C. Delacourt, Mathematical Modeling of Commercial LiFePO<sub>4</sub> Electrodes Based on Variable Solid-State Diffusivity, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2011) A177–A192. doi:10.1149/2.073202jes.
- [72] R. Darling, J. Newman, Modeling a Porous Intercalation Electrode with Two Characteristic Particle Sizes, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 4201–4208. doi:10.1149/1.1838166.
- [73] D.E. Stephenson, E.M. Hartman, J.N. Harb, D.R. Wheeler, Modeling of Particle-Particle Interactions in Porous Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A1146–A1155. doi:10.1149/1.2783772.
- [74] E. Limpert, W.A. Stahel, M. Abbt, Log-normal Distributions across the Sciences: Keys and Clues, *BioScience*. 51 (2001) 341–352. doi:10.1641/0006-3568(2001)051[0341:LNDATS]2.0.CO;2.
- [75] J.E. Smith, M.L. Jordan, Mathematical and graphical interpretation of the log-normal law for particle size distribution analysis, *J. Colloid Sci.* 19 (1964) 549–559. doi:10.1016/0095-8522(64)90069-8.
- [76] Sciences et Technologies des Poudres - Suspensions concentrées et petites particules : techniques basées sur l'interaction du milieu avec un faisceau laser, (n.d.). [http://nte.mines-albi.fr/STP/co/C1\\_Contentu\\_03-02.html](http://nte.mines-albi.fr/STP/co/C1_Contentu_03-02.html) (accessed September 25, 2016).
- [77] D.-W. Chung, P.R. Shearing, N.P. Brandon, S.J. Harris, R.E. García, Particle Size Polydispersity in Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A422–A430. doi:10.1149/2.097403jes.
- [78] N. Balke, S. Jesse, A.N. Morozovska, E. Eliseev, D.W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R.E. García, N. Dudney, S.V. Kalinin, Nanoscale mapping of ion diffusion in a lithium-ion battery cathode, *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 749–754. doi:10.1038/nnano.2010.174.



# Conclusion générale.

Ce travail de doctorat se place dans le contexte de l'étude de l'impact de la microstructure des matériaux sur le processus d'insertion dans le cadre de la technologie Li-ion. Nous proposons une méthodologie qui vise à rationaliser le lien entre performances et géométrie. Notre méthodologie se fonde sur quatre volets distincts : synthèse de matériaux, caractérisation exhaustive de leur microstructure, étude en configuration batterie et simulations numériques.

Notre approche part de la synthèse de matériaux *modèles*  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  qui présentent des microstructures différentes. Nous avons synthétisé le matériau par coprécipitation suivie d'une étape de calcination. Nos matériaux présentent des performances en puissance et en tenue de cyclage dans la gamme de celles rapportées dans la littérature pour cette composition. Ils se présentent sous la forme d'agglomérats sphériques d'une dizaine de micromètres de diamètres, plus ou moins denses, de cristallites. En changeant la température calcination, nous montrons qu'il est possible de jouer sur le facteur de forme des cristallites. Deux matériaux sont faits de cristallites sous la forme de plaquettes (NMC850 et 900), qui laissent un large volume poreux dans l'agglomérat, alors que la morphologie des deux autres est le résultat de l'agglomération compacte de cuboïdes (NMC950 et 1000). Nous caractérisons totalement la microstructure par la combinaison de quatre techniques : la granulométrie LASER, la porosimétrie mercure, l'adsorption azote et la pycnométrie hélium. Les résultats de porosimétrie mercure permettent de quantifier les porosités et surfaces développées intra-agglomérats. NMC850 et 900 présentent une population de pores de diamètre 400-600 nm à l'intérieur des agglomérats. Ce volume poreux augmente considérablement la surface développée des matériaux, si bien que la surface intra-agglomérat est majoritaire pour NMC850. Les résultats de porosimétrie mercure montrent notamment que les agglomérats de NMC950 présente une certaine porosité, contrairement à NMC1000 qui est lui constitué de particules denses.

Nous étudions ensuite le comportement en puissance des matériaux synthétisés. Les matériaux sont d'autant plus performants que la température de calcination est basse. Les capacités spécifiques déchargées à des régimes entre C/10 et 30C sont élevées pour NMC850-900, suivis de près par NMC950 alors que NMC1000 apparaît bien moins performant. Ceci n'est pas nouveau et va dans le sens de la littérature : les matériaux *poreux* sont meilleurs en puissance. Grâce à la quantification exhaustive de la microstructure, nous pouvons tracer les courbes de capacités restituées en fonction des surfaces développées et des porosités. Aucune tendance englobant tous nos matériaux n'est observée. Il est impossible d'extraire un paramètre géométrique clé qui prédirait les performances. Nous pouvons toutefois pressentir deux comportements : pour les matériaux faits de plaquettes, l'augmentation des surfaces et volumes poreux ne conduit pas à une augmentation des performances en puissance. En revanche, les

matériaux constitués de cuboïdes voient leurs performances augmenter par l'ouverture de la porosité. Mis en perspective avec la caractérisation de la microstructure, ces résultats supposent deux comportements vis-à-vis de la surface d'insertion et du lithium. Ils sont schématisés sur la Figure 39. Pour les matériaux denses, la surface électroactive se trouve sur l'enveloppe des agglomérats. L'augmentation de la porosité réduit considérablement la longueur de diffusion et conduit à l'augmentation des performances. Pour NMC850-900 (b.), le motif de base à considérer est la cristallite. L'insertion a lieu jusqu'au cœur de l'agglomérat. Nous ne pouvons toutefois pas expliquer pourquoi l'augmentation de surface développée ne profite pas à NMC850 à ce stade de l'analyse.

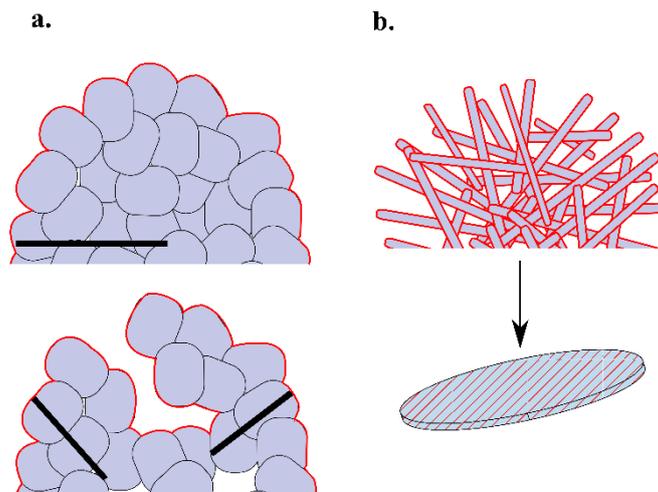


Figure 39 : Schéma des comportements possibles après étude galvanostatique entre a. NMC1000 et NMC950 et b. NMC850-900. La surface électroactive est représentée en rouge. Pour NMC1000 et 950, l'ouverture des porosités conduit à la baisse significative de la longueur de diffusion.

Nous définissons également proprement trois masses volumiques : apparente, tapée et du bulk. Nous pouvons ainsi calculer et comparer différentes définitions de densité d'énergie volumique. La masse volumique apparente est similaire pour tous nos matériaux, proche de la masse volumique vraie de NMC, si bien que les performances gravimétriques et volumiques s'accordent sur le meilleur matériau en puissance. En revanche, dès que la porosité est prise en compte dans le calcul, les performances volumiques s'inversent : NMC1000 est, de loin, le meilleur matériau suivi de NMC950 puis NMC900 et NMC850. Cette tendance se retrouve à l'échelle de l'électrode. L'idée qu'ouvrir la porosité diminue les performances volumiques est fréquemment mentionnée dans la littérature, mais rarement quantifiée du fait de la difficulté de définir une masse volumique. Nos résultats remettent en question l'ouverture des porosités et la nanostructuration des matériaux actifs, tant la densité d'énergie volumique est centrale pour de nombreuses applications de batterie. Pour nos matériaux et nos électrodes, la masse volumique du bulk semble le plus s'accorder avec les tendances observées à l'échelle de l'électrode. Un travail plus poussé de la structuration d'électrode est une extension possible de nos conclusions.

Nous avons également exploré une stratégie d'architecture d'électrode proposée récemment dans la littérature, qui vise à augmenter les densités d'énergie volumique d'électrode en travaillant sur la conductivité électronique des matériaux actifs. Les auteurs font

l'hypothèse que la conductivité électronique est augmentée dans les matériaux faits de cristallites sous la forme de plaquettes. En utilisant la spectroscopie diélectrique large, nous confirmons leurs travaux. Les mesures de conductivités à toutes les échelles spatiales montrent que NMC850 présente une conductivité supérieure d'un ordre de grandeur à celles de NMC1000. Ceci peut s'expliquer par la nécessité de traverser des joints de grains pour arriver au cœur des agglomérats de NMC1000. Nos mesures démontrent pour la première fois qu'un travail sur la conductivité électronique est possible en changeant la microstructure. Cette approche devrait déboucher sur de nouvelles stratégies d'augmentation des densités de puissance et d'énergie. Rappelons que du fait de l'ajout d'additifs conducteurs, la structuration d'électrode fait drastiquement baisser les densités d'énergie massique et volumique.

Les observations faites sous contrôle galvanostatique posent la question de la composante qui limite le processus électrochimique. Le processus électrochimique a été étudié en détails par voltampérométrie cyclique. Nous montrons que NMC850 et 900 sont limités pas le transfert de charge sur une large gamme de régimes. La diffusion en phase solide, souvent supposée comme l'étape limitante du processus électrochimique, n'intervient qu'à des vitesses supérieures à 1 mV/s, ou 9C. Ceci laisse à penser que les agglomérats sont imbibés d'électrolyte en configuration batterie, et que les cristallites agissent indépendamment les unes des autres dans le matériau. La porosité plus élevée de NMC850 n'augmente donc pas les performances en puissance, puisque la diffusion n'est pas limitante. Ces suppositions sont confirmées par simulations numériques. Nous montrons qu'un modèle de particule unique permet de reproduire le comportement de NMC850. La longueur de diffusion optimisée par simulation numérique correspond à celle identifiable sur les images obtenues par FIB-SEM. La microstructure de ce matériau doit donc être vue comme un assemblage de plaquettes indépendantes. Pour reproduire le comportement de NMC900, il est nécessaire d'introduire une distribution de tailles de particules. Ceci montre que la calcination à plus haute température multiplie les joints de grain, rendant ainsi la microstructure plus complexe. Une conclusion importante de l'étude par modélisation est que la surface réellement électroactive est une faible

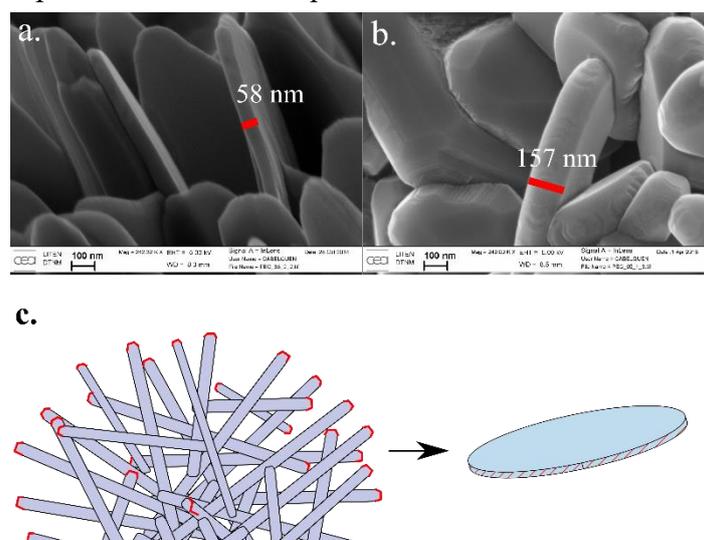


Figure 40 : **a. b.** Clichés MEB de NMC850 et 900, respectivement montrant que l'épaisseur, et donc la surface électroactive est plus importante sur NMC900. Une vue en coupe et une cristallite sont schématisées sur **c.**

fraction de la surface BET : 17 et 30 % pour NMC850 et 900, respectivement. Ces conclusions sont supportées par des images de microscopie TEM qui démontrent que les plans électroactifs sont localisés sur l'épaisseur des plaquettes comme schématisés sur la Figure 40. Ces résultats sont fondamentaux pour le développement des batteries. Les stratégies de développement de matériaux actifs utilisent parfois la surface BET comme indicateur, pour guider les plans de synthèses. La surface BET est également utilisée comme paramètre d'entrée des outils de simulation numérique. Nous montrons qu'il y a un biais fondamental à utiliser les surfaces BET comme surface d'insertion du lithium.

Les résultats de voltampérométries cycliques confirment que les matériaux NMC1000 et 950 ne se comportent pas de la même façon que NMC850 et 900. Ils sont rapidement limités par la diffusion en phase solide, du fait de l'agglomération étroite des cuboïdes. Là où le motif *de base* était la cristallite pour NMC850-900, c'est à l'échelle de l'agglomérat que le processus électrochimique doit être étudié pour NMC950-1000. On peut considérer que l'insertion a lieu sur l'enveloppe de l'agglomérat, puis les cations lithium ont à diffuser jusqu'au cœur. Ces résultats sont particulièrement bien établis pour NMC1000. La distribution de longueurs de diffusion optimisée numériquement se superpose à la distribution de tailles de particules mesurée par granulométrie LASER. Le modèle touche ses limites en ce qui concerne la microstructure complexe de NMC950, mais permet de montrer que la longueur de diffusion à utiliser pour reproduire les données expérimentales est nettement inférieure au diamètre des agglomérats. Nous confirmons ce qui était pressenti après l'étude galvanostatique : l'augmentation des performances dans ces matériaux provient de la baisse de la longueur de diffusion.

Au final, nous espérons avoir montré dans ce manuscrit qu'un soin particulier doit être pris pour discuter du processus électrochimique. Ce n'est qu'en décrivant exhaustivement la microstructure que nous avons pu mettre en avant des tendances selon la morphologie des matériaux actifs. Des techniques relativement simples d'électrochimie permettent de discuter qualitativement de l'étape cinétique limitante. Elles ont besoin du support des outils de simulation numérique pour être exploitée plus en détails. C'est en combinant ces trois expertises – caractérisation microstructurale, comportement en batterie, simulations numériques – que l'on peut discuter pleinement des phénomènes limitants les performances.





# Annexe

## Outils et techniques d'étude.

Ce chapitre a pour but de présenter les techniques usuelles de caractérisation ainsi que les instruments utilisés au cours de ce travail de doctorat. Les techniques spécifiques et leurs interprétations seront développées dans le corps du texte par la suite.

### **Caractérisations usuelles des matériaux.**

#### Mesure par diffraction X sur poudre

La diffraction par rayon X (DRX) a été utilisée pour étudier la cristallinité et la composition des matériaux obtenus. DRX ont été réalisées sur poudre avec un diffractomètre Brüker D8 Advance, utilisant la  $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$  comme source de radiation. Les diagrammes obtenus sont traités avec le logiciel EVA.

#### Mesure de densité tapée

Les mesures de densité tapée ont été réalisées en suivant la norme NF EN ISO 3953 avec un analyseur Quantachrome Autotap. La mesure de densité tapée donne une idée de la compacité de la poudre, et donc de la sphéricité et de l'homogénéité des particules.

#### Microscopie électronique

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées avec un microscope LEO 1530 FE-SEM équipé d'un canon à effet de champ après avoir dispersé de la poudre du matériau étudié sur un scotch carbone.

Les clichés de microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) ont été réalisées avec un microscope FEI Tecnai G2 microscope à un voltage de 200 kV.

Ces techniques ont été réalisées au CEA Grenoble.

#### Mesure de granulométrie LASER en voie liquide

La granulométrie a pour but d'effectuer une mesure statistique de la taille des particules analysées. Elle a été réalisée par méthode optique qui fait appel à la diffusion, ou dispersion angulaire, de la lumière par les particules. Lorsqu'une particule est éclairée par une onde plane monochromatique – de type source LASER –, elle perturbe le trajet initial de l'onde. L'expérience consiste à mesurer l'intensité lumineuse diffusée en fonction de l'angle polaire. Les caractéristiques d'intensité, ou indicatrice de diffusion, varient de manière importante avec le paramètre de taille de la particule. Ce phénomène a été largement étudié, que ce soit pour des particules submicroniques ou de tailles plus importantes. En utilisant la théorie adéquate aux grandeurs mesurées il est possible de remonter au paramètre de taille depuis la mesure.[1]

Les mesures par granulométrie LASER ont été réalisées grâce à un granulomètre LASER MALVERN (Mastersizer S modèle MSS) présenté sur la Figure 0.1. Le granulomètre est composé d'un émetteur LASER, d'un récepteur composé de capteurs angulaires et d'un espace entre les deux, où l'échantillon va circuler à travers une cellule. Les poudres sont dispersées dans l'eau distillée. La suspension circule devant le faisceau LASER à grande vitesse ce qui permet la mesure sur un grand nombre de points. Typiquement, l'appareil moyenne 2 000 distributions de tailles de particules sur un échantillon.[2]



*Figure 0.1 : Photographie du granulomètre LASER Malvern (Mastersizer S modèle MSS).*

La modélisation des données expérimentales afin d'extraire les diamètres des particules est réalisée directement par l'équipement, en ce se basant sur la théorie de Mie. Cette théorie propose une solution particulière des équations de Maxwell décrivant la diffusion élastique d'une onde électromagnétique par une particule sphérique. Les résultats de granulométrie ne donnent donc aucune indication quant à la sphéricité des particules, du fait qu'elle présupposée.

Les feuilles de résultats donnent typiquement la distribution en diamètres, et des diamètres caractéristiques :  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$ . Les  $D_x$  sont donc définis tels que  $x$  % du volume total des particules est attribué à des particules de diamètres inférieurs à  $D_x$ . Un point important est que la distribution des tailles de particules est donnée en volume, c'est-à-dire que le volume de la particule est mesuré, puis son diamètre calculé en supposant une sphère. Prenons par exemple une distribution de tailles de particules comporte 50 %, en nombre, de particules de diamètres de  $1 \mu\text{m}$  et 50 %, en nombre, de diamètres de  $10 \mu\text{m}$ . La seconde population représente un volume 1000 fois plus important que la première et donc, dans une distribution en volume, correspond à 99.9% du volume total.

Les distributions sont également caractérisées par des grandeurs statistiques de span et d'uniformité, qui permettent de quantifier l'étalement de distribution. L'uniformité correspond à l'écart absolu avec la valeur médiane, et le span est définit comme la différence des diamètres  $D_{90}$  et  $D_{10}$  sur le diamètre  $D_{50}$ .

### **Caractérisations de la porosité, surface développée, et densité des matériaux.**

#### Porosimétrie mercure.

## Annexe

La porosimétrie mercure est une technique d'investigation des matériaux poreux. Elle se base sur le fait que le mercure ne mouille pas les solides. L'angle de contact est en effet supérieur à 90 ° (135 °), ce qui signifie qu'il ne pénètre pas spontanément dans les solides. Il est nécessaire d'appliquer une pression pour le faire pénétrer dans les pores. La relation de Washburn[3] permet de relier la pression appliquée,  $\delta P$ , au rayon effectif des pores, en supposant un pore cylindrique :

$$\delta P = -\frac{f\sigma_v \cos \theta}{r_p} \quad (44)$$

où  $r_p$  est le rayon équivalent des pores (m),  $f$  un facteur de correction dépendant de la forme des pores,  $\theta$  l'angle de contact liquide/solide (135 °), et  $\sigma_v$  la tension superficielle du mercure (0.485 N.m<sup>-1</sup> à 298 K).

La mesure consiste à placer un échantillon de masse connue sous vide dans une cellule qui est ensuite remplie de mercure. Le mercure ne pénètre pas la porosité du solide mais enveloppe seulement la microstructure. On exerce ensuite une pression de plus en plus importante sur le mercure par paliers. Le volume de mercure injecté pour atteindre l'équilibre est mesuré en valeur de pression. Le résultat *brut* est donc une courbe pression-volume, appelée caractéristique d'injection. On peut remonter au rayon des pores dans lequel le mercure s'est introduit par l'Equation (44). Ceci permet d'obtenir une distribution de tailles de pores, et le diagramme de porosité cumulée. En supposant une géométrie de pores, on peut également remonter à une distribution de surface développée.

Cette technique présente toutefois des limites :

- Elle suppose une distribution de pores bien ordonnées, avec les plus larges étant les plus proches de la surface afin qu'ils soient pénétrés par le mercure en premier lors de la montée en pression (Equation (44))
- La limite de 2 000 bar, imposée par l'appareil, implique que les pores de diamètres inférieurs à 3.5 nm ne sont pas détectables
- Les hypothèses fortes sur la structure spatiale des pores impactent directement les propriétés mesurées, si bien que d'autres modèles peuvent être utilisés dans des cas particuliers.[4]

Cette technique a été réalisée en prestation aux Mines de Saint Etienne à l'aide d'un appareil AutoPore IV 9500 fourni par la société Micromeritics. Cet appareil est constitué de deux parties, un système de pression inférieure ou égale à la pression atmosphérique et un système de pression jusqu'à 2000 bar.

### Adsorption azote : BET, BJH

Il s'agit d'une technique qui vise à mesurer les isothermes d'adsorption de l'azote par une technique manométrique, c'est-à-dire de mesure de pression. Un échantillon dont on connaît la masse dégazée est placé dans une cellule. Un volume de gaz à pression et température connues est envoyé sur l'échantillon afin d'atteindre l'équilibre selon un critère de variation de

pression. On obtient ainsi l'isotherme d'adsorption point par point. Le volume de gaz adsorbé est alors calculé par rapport à la différence de pression mesurée avant et après l'équilibre. L'expérience est également réalisée en désorption, afin de voir l'éventuelle présence d'un phénomène d'hystérésis. L'allure des courbes d'adsorption obtenues donne directement une information sur la nature de la porosité du matériau étudié. Les présentations de la théorie et de la pratique ci-dessous se basent sur les recommandations de Rouquerol et al..[5]

Les isothermes d'adsorption permettent notamment de remonter à la surface spécifique du matériau étudié. Ceci se fait par la détermination de la quantité adsorbée sur une monocouche de molécules d'azote, par la formule :

$$a = n_m N_A \epsilon \quad (45)$$

où  $a$  est la surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $n_m$  le nombre de moles adsorbée sur une monocouche ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $\epsilon$  la section transversale de la molécule d'azote ( $0.162 \text{ nm}^2$ ). On voit qu'en déterminant  $n_m$ , la surface spécifique est directement accessible.

La détermination de  $n_m$  se base sur une approche cinétique qui lie la quantité de molécules adsorbées sur une monocouche à la pression relative du gaz. La théorie la plus courante est celle de Brunauer-Emmet-Tener (BET), une extension de la théorie de Langmuir. La relation se met sous la forme :

$$\frac{1}{n \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{C n_m} + \frac{C - 1}{n_m C} \frac{P_0}{P} \quad (46)$$

où  $n$  est la quantité adsorbée (mesurée),  $P$  la pression (mesurée),  $P_0$  la pression de saturation dans la même unité que  $P$  et  $C$  une constante (inconnue). L'ordonnée à l'origine et la pente permettent ainsi de déterminer  $n_m$  et  $C$ , et donc la surface développée par l'équation (45).

Les isothermes d'adsorption permettent également de remonter à une distribution de taille de pores. La théorie se base sur la relation de Kelvin qui lie la pression de vapeur en équilibre avec une surface liquide contenue dans un pore cylindrique de rayon  $r_K$  :

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2V_m \gamma}{r_K RT} \cos \theta \quad (47)$$

où  $V$  est le volume molaire du fluide ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ),  $\gamma$  la tension de surface, et  $\theta$  l'angle de contact surface/liquide.  $P$  est donc ici la pression à laquelle la condensation dans un pore de rayon  $r_K$  a lieu. En réalité, il existe déjà une couche de gaz adsorbé sur les parois du pore. Ce rayon doit donc être corrigé de son épaisseur,  $t$ , le rayon du pore vaut :  $r_p = r_k + t$ . Cette épaisseur peut être calculée par les relations de Harkins-Jura ou de Hasley, qui la donne en fonction de la pression.

La répartition poreuse est calculée par l'analyse pas à pas des isothermes d'adsorption ou désorption par la méthode de Barret, Joyner, Halenda (BJH). Il s'agit d'une procédure itérative qui se base le vidage des mésopores par une réduction pas-à-pas de  $p/p^0$ . A chaque pas de pression, le rayon de pore vidé est calculé par la relation de Kelvin (équation (47)) corrigée de l'épaisseur adsorbée sur les parois :  $r_{p,i} = r_{k,i} + t_i$ . Le volume désorbé à cette itération est mesuré. Il est également corrigé du volume désorbé dû à la diminution de l'épaisseur de la

## Annexe

couche adsorbée dans les pores précédemment vidés :  $t_i - t_{i-1}$ . On connaît ainsi le volume et le rayon des pores.

L'adsorption azote est la technique d'adsorption la plus répandue. Pour des surfaces spécifiques faibles ( $< 2 \text{ m}^2/\text{g}$ ), il est toutefois recommandé d'utiliser comme gaz le krypton. Il permet d'obtenir des valeurs de surfaces développées plus précises.

Cette technique présente toutefois des limites :

- La relation linéaire de BET n'est vérifiée que pour une partie de la courbe de l'isotherme (souvent en dessous de  $p/p^0 = 0.3$ ), il est important de vérifier cette linéarité.
- La théorie BET est une version dérivée de la théorie de Langmuir, qui n'est pas applicable en cas de fortes interactions entre les adsorptions mono et multicouches. Un bon critère est la valeur de C, qui doit être supérieur à 20, le plus proche de 100.
- La théorie BJH pose des hypothèses fortes sur la structure spatiale des pores impactent directement les propriétés mesurées.

Cette technique a été réalisée en prestation aux Mines de Saint Etienne.

### Pycnométrie hélium

La pycnométrie est basée sur la mesure du déplacement d'un fluide et permet de mesurer la « densité apparente » d'un matériau, définie par le ratio de la masse de l'échantillon sur le volume contenu dans une enveloppe de fluide entourant la phase solide. La densité mesurée avec l'hélium est généralement considérée comme la « densité vraie » du matériau, mais cela est vrai uniquement si le solide n'adsorbe pas l'hélium et qu'il n'y a pas de pores fermés dans la structure.

Cette technique a été réalisée au CEA, à Grenoble.

### **Tests électrochimiques.**

#### Préparation des électrodes.

Pour leur utilisation dans une batterie, les matériaux actifs doivent être mis sous la forme d'électrodes composites enduites sur un collecteur de courant. On parle d'électrodes composites car celles-ci contiennent la matière active électrochimiquement et des additifs non électroactifs. Ces derniers ont deux fonctions : assurer une bonne conductivité électronique dans l'épaisseur de l'électrode (typiquement avec des additifs carbonés) et maintenir la cohésion mécanique de l'électrode (typiquement avec des matériaux polymères).

La réalisation d'électrode est une étape primordiale pour le développement des batteries. En ce qui concerne les travaux de cette thèse, les électrodes composites contiennent 92 % en masse de matière active, et 4 % en masse de Super P et de PvDF. Après broyage dans l'hexane, ils sont dispersés dans du N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) pour former une encre qui est enduite

sur une feuille d'aluminium laminé (d'épaisseur 20  $\mu\text{m}$ ) avec une racle d'épaisseur réglable (Film application, Elcometer). L'encre est ensuite séchée à 55  $^{\circ}\text{C}$  sous air durant une nuit, afin d'évaporer le solvant NMP. L'électrode est ensuite découpée (El-cut, El-cell) à l'emporte-pièce en disques de 14 mm de diamètre qui sont enfin calandrés à 10 tonnes, soit environ 650 MPa, avec une presse à main (Specac). Cette étape permet d'assurer une bonne percolation électronique dans l'épaisseur de l'électrode mais ne doit pas bloquer les pores à l'imprégnation de l'électrolyte. L'épaisseur des électrodes après calendrage est mesurée (Digital micrometer, Buchel BV) et les électrodes sont pesées.

Une attention particulière a été portée sur l'homogénéité des électrodes, puisque les phénomènes de transport et électrochimiques étudiés au cours de ce travail de thèse sont grandement affectés par la formulation d'électrode. La Figure 0.2 montre l'épaisseur et la masse de matériau actif des électrodes découpées à partir de deux enductions après calendrage à 10 tonnes, l'une enduite à 100  $\mu\text{m}$  (symboles cercles) et l'autre à 200  $\mu\text{m}$  (symboles carrés). Les épaisseurs des électrodes fines et épaisses sont à plus ou moins 5 % des valeurs moyennes de 31 et 54  $\mu\text{m}$ . La masse de matériau actif, elle, varie à plus ou moins 7-10 % autour des valeurs moyennes de 4.1664 mg et 13.0333 mg. Ceci correspond à des capacités surfaciques de 0.4 mAh/cm<sup>2</sup> et 1.35 mAh/cm<sup>2</sup>, respectivement. Par la suite, les électrodes standards étudiées ont des chargements de 0.8 mAh/cm<sup>2</sup> et 1.8 mAh/cm<sup>2</sup>.

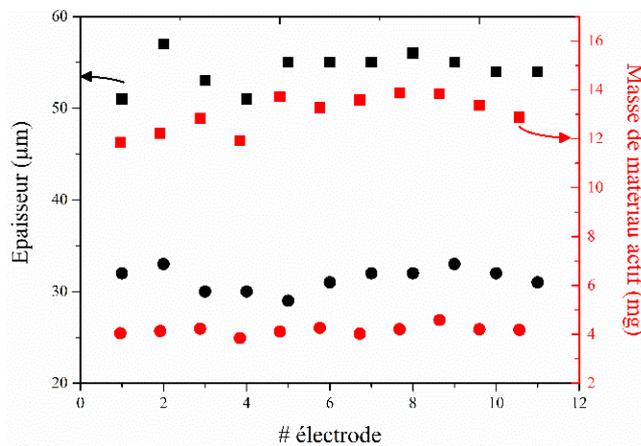


Figure 0.2 : Axe y de gauche : épaisseur des électrodes issues d'une enduction à 100  $\mu\text{m}$  (cercle, noir), et à 200  $\mu\text{m}$  (carré, noir) après calendrage à 10 tonnes. La masse du matériau actif correspondant est reportée sur l'axe des ordonnées de droite en rouge.

### Montage deux électrodes.

#### *Montage pile bouton.*

La plupart des tests électrochimiques ont été réalisés en configuration *pile bouton*. Le schéma de principe est donné sur la Figure 0.3. Les électrodes composites de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  sont testées comme électrode positive face à une électrode de lithium métallique. Celle-ci joue à la fois le rôle de contre électrode et d'électrode de référence, ce qui suppose que son potentiel ne varie pas (-3.04 V vs. ENH) et que sa cinétique de réaction électrochimique est très rapide. Aussi, la contre électrode est largement en excès de lithium

## Annexe

vis-à-vis de l'électrode de travail : les capacités mesurées sont bien limitées par l'électrode positive.

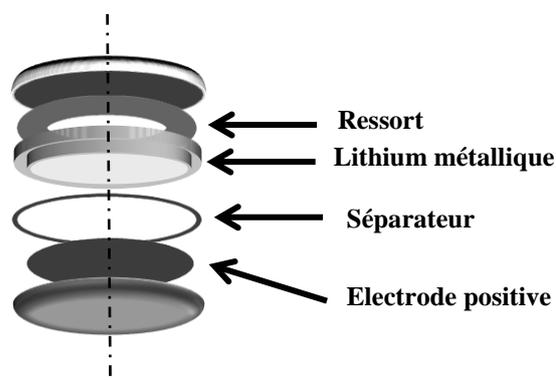


Figure 0.3 : Schéma du montage de type « pile bouton ».

Un séparateur de la marque Celgard est utilisé avec 150  $\mu\text{L}$  d'électrolyte LP100 (EC :PC :DMC en ratio volumique 1 :1 :3 et 1 M de  $\text{LiPF}_6$  comme sel de lithium). L'électrolyte est en large excès dans un tel montage. Le montage est réalisé dans sa totalité sous argon.

### Bancs de tests électrochimiques.

Les tests électrochimiques sur pile bouton ont été réalisés via un banc de pilotage potentiostat galvanostat multicanal de type Arbin ou via un banc de pilotage potentiostat de type VMP-3/MPG-2 Biologic. La différence entre ces instruments réside dans la résolution en courant et potentiel: 4  $\mu\text{A}$ /4 mV pour le banc Arbin (plage de 1 mA) et 760 pA/5  $\mu\text{V}$  pour les bancs Biologic.

Les tests galvanostatiques consistent en l'application d'un courant consigne sur la cellule électrochimique et de la mesure des variations de potentiel qui en résultent. Ils permettent notamment de mesurer la capacité restituée par le matériau actif sur une plage de potentiels donnée. Ils ont été réalisés via un banc Arbin pour les tests de vieillissement, du fait de l'exigence de précision moins forte, et sur banc Biologic pour les tests en puissance.

Le titrage galvanostatique intermittent a été réalisé via un banc de pilotage potentiostat VMP-3 ou MPG-2 Biologic. La procédure consiste en une série de pulses de courant, chacun suivi d'un temps de relaxation au cours duquel la batterie est laissée en circuit ouvert. En charge par exemple (courant  $i > 0$ ), le potentiel de l'électrode positive augmente rapidement lors du pulse à cause du potentiel ohmique  $iR$  où  $R$  est la résistance de la batterie, puis plus lentement du fait des réactions électrochimiques induites par les charges injectées. Durant la relaxation, le potentiel décroît jusqu'à atteindre sa valeur d'équilibre et on peut ainsi avoir accès au potentiel d'équilibre du matériau actif. La charge injectée à chaque pas étant calculée à partir de l'intensité et de la durée du pulse de courant.

Les expériences de voltampérométries cycliques ont été réalisées sur les bancs Biologic. Elles consistent au balayage du potentiel à une vitesse donnée, et à la mesure du courant résultant. Elles ont été réalisées entre 2.7 et 4.5 V.

Les mesures d'impédance ont été réalisées sur les bancs Biologic. La Figure 0.4 montre la carte de précision du banc, en fonction du module de l'impédance mesurée et de la fréquence. La zone hachurée positionne la gamme d'impédance généralement trouvée pour les batteries Li-ion en montage pile bouton. On peut voir qu'au-dessus de 200 kHz, la précision n'est plus assurée.

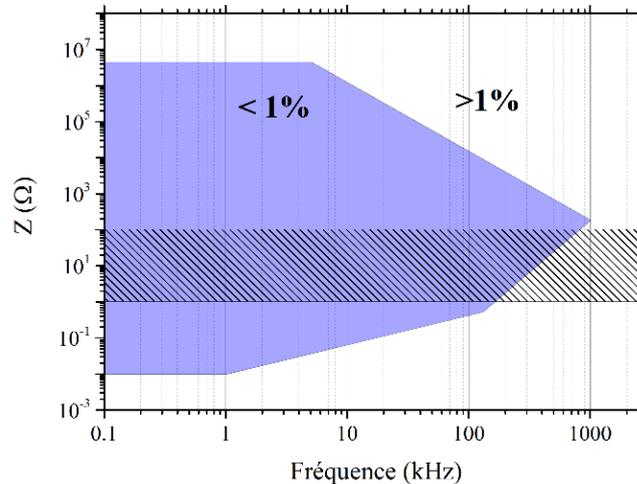


Figure 0.4 : Précision du banc en fonction de la fréquence et du module de l'impédance mesurée.

#### Electrochimie sur peu de matériau.

Il a également été envisagé de réaliser des tests sur *particules uniques*, ou bien sur peu de matériau actif. L'intérêt de ces tests est de s'affranchir des effets de la préparation d'électrode, qui peuvent avoir un impact limitant les performances et moyennant la réponse électrochimique du système. Des systèmes ont été développés dans la littérature à ce but.

Le premier est un système « particule unique » qui est constitué d'une pointe collée à une particule secondaire de matériau actif qui sert de contact électronique, comme illustré sur la Figure 0.5.[6]–[10] Le point crucial d'un tel montage est le contact pointe/matériau actif, qui est réalisé avec une colle dont la composition n'est pas précisée. Ce montage permet notamment d'atteindre des vitesses de charge/décharge très élevées, ou de réaliser des expériences de microscopie *operando*. Une seule publication l'utilise pour une étude plus fine en électrochimie par impédance et voltampérométrie.[7]

## Annexe

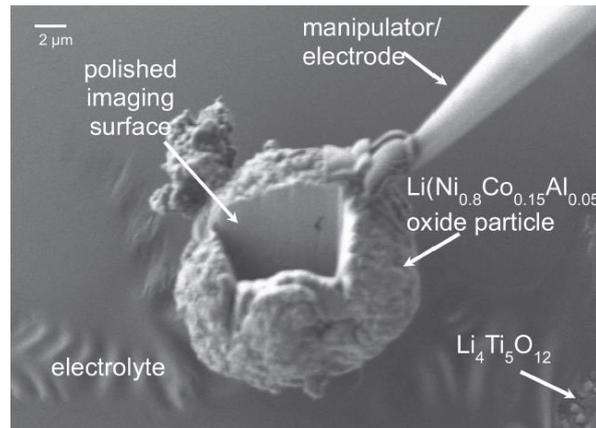


Figure 0.5 : Reproduction d'une photographie SEM du montage « particule unique » du travail de D. J. Miller et al.[8]

Le second type de montage que l'on retrouve dans la littérature est celui de l'électrode à microcavité.[11]–[13] Il a notamment été utilisé pour l'étude de  $\text{LiFePO}_4$ . [14] Il permet d'atteindre des vitesses de charge/décharge très élevés (1 V/s). Il est toutefois nécessaire d'ajouter une grande proportion d'additifs carbonés pour assurer la conductivité électronique (50 % en masse) ce qui réduit l'intérêt d'une telle technique.

Nous avons choisi de développer un système qui utilise une grille utilisée en microscopie électronique à transmission comme collecteur de courant sur laquelle on vient déposer de la poudre de matériau actif. De tels montages ont par le passé été utilisés pour des expériences d'*identical location* TEM (IL-TEM) pour l'étude de la corrosion des catalyseurs de platine. [15]

Les grilles sont composées d'une grille métallique qui supporte un film de carbone (15-25 nm d'épaisseur) comme illustré sur la Figure 0.6.a. Le métal utilisé doit être stable aux potentiels de NMC et suffisamment conducteur électronique. De nombreux articles de revue dans la littérature examinent les métaux utilisables pour les batteries Li-ion.[16] Parmi l'offre des grilles TEM, seules les grilles en titane et aluminium sont utilisables. Le nickel et le cuivre ne sont pas stables, et l'or est trop peu conducteur. Nous avons donc choisi des grilles en aluminium 400 mesh de Ted Pella.

La dispersion du matériau sur la grille se fait du côté du film de carbone en utilisant une suspension fortement diluée de NMC dans de l'éthanol. La Figure 0.6.b montre une photographie optique du dépôt réalisé.

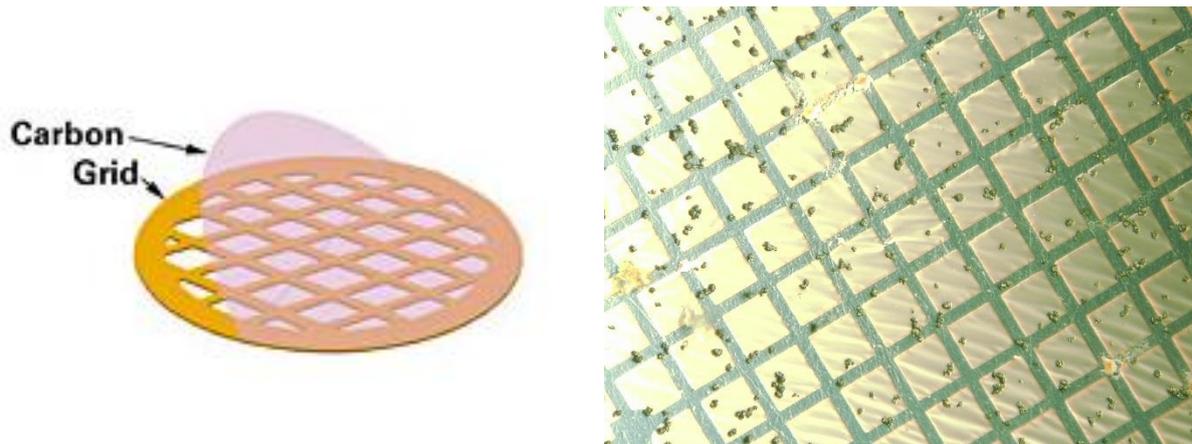


Figure 0.6 : a. Illustration du support utilisé, reproduite de <https://www.tedpella.com/> b. Photographie du dépôt de matériau sur le support.

Afin de cycliser sur ces électrodes à très faible chargement, nous avons réalisé une cellule adaptée présentée sur la Figure 0.7. Elle est composée d'un corps en téflon qui assure l'étanchéité, d'un plongeur en aluminium pour l'électrode positive et d'une plaque en cuivre pour l'électrode négative. La pression sur la grille TEM est réalisée par une vis du côté du plongeur et un couvercle percé de l'autre côté.



Figure 0.7 : Cellule pour cyclage sur grille TEM.

Le montage a tout d'abord été testé avec des électrodes classiques découpées à 3 mm de diamètre. Les courbes de décharges galvanostatiques à C/5 et 1C comparées à des cyclages en pile bouton sont présentées sur la Figure 0.8.a. Les signatures galvanostatiques du matériau dans la cellule présentent une courbure de fin de décharge plus prononcées que celles obtenues en montage pile bouton, ce qui est caractéristique d'un processus diffusionnel plus lent. Ceci peut s'expliquer car l'espacement entre les électrodes dans la cellule (2 mm) est plus important que celui en pile bouton. Toutefois, la cellule est développée pour un cyclage sur très peu de matériau. Les courants mesurés devraient être beaucoup plus faibles, et donc induire moins de limitation de transport dans l'électrolyte. En charge, on peut voir que la polarisation est plus importante. A un régime de 1C, il est nécessaire de monter à 4.5 V pour récupérer la capacité déchargée, ce qui montre qu'il existe dans le montage des pertes ohmiques. Nous avons essayé d'ajouter du graphite à chaque connexion (notamment l'interface vis de serrage-plongeur en aluminium) mais ceci n'a pas impacté la polarisation. La polarisation pourrait provenir de l'interface électrode-plongeur en aluminium. La Figure 0.8.b montre la tenue en cyclage de la

## Annexe

cellule comparée à une référence en pile bouton. On peut voir qu'il n'y a pas de perte de capacité sur 5 cycles (~50 heures à C/5), ce qui confirme la bonne étanchéité du montage.

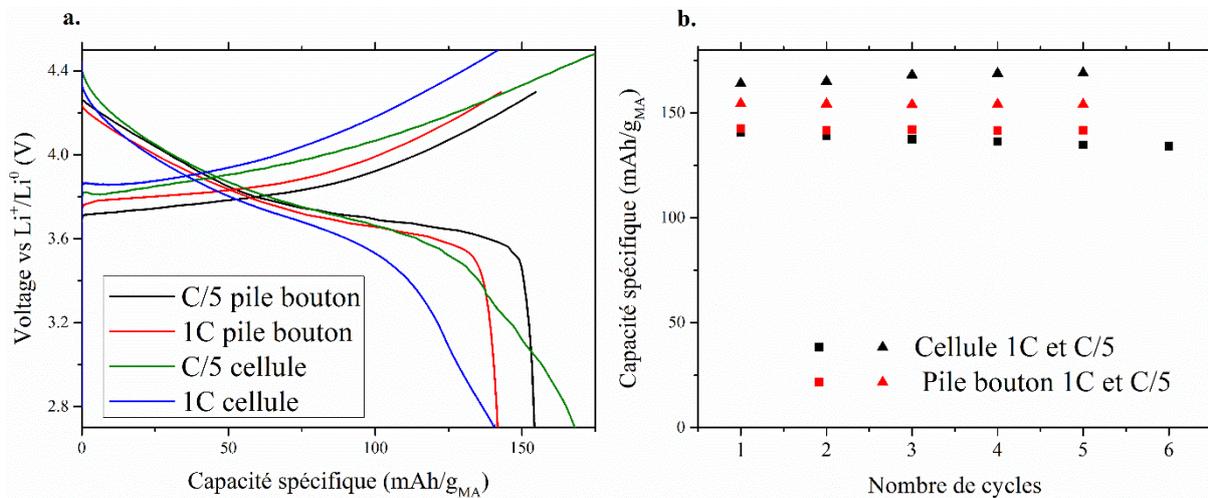


Figure 0.8 : **a.** Signatures galvanostatiques obtenues à C/5 et 1C et. **b.** capacités déchargées à 1C et C/5 pour 5 cycles pour des montages en cellule et en pile bouton.

Le montage a ensuite été utilisé avec les grilles TEM. Il a été toutefois impossible de cycliser sur le matériau actif. La Figure 0.9 montre la réponse obtenue au cours d'une voltampérométrie cyclique entre 2.7 et 4.3 V pour les premier, deuxième et cinquième cycles. Au cours du premier scan anodique, un fort courant d'oxydation est mesuré. Il pourrait s'agir de l'oxydation de la grille métallique ou du film de carbone.[16], [17] Au cours du deuxième cycle, les pics anodiques et cathodiques caractéristiques de NMC sont visibles (3.71 et 3.21 V, respectivement) mais ils disparaissent totalement après quelques cycles. Un fort courant d'oxydation est toutefois toujours mesuré, ce qui montre que le support continue de se dégrader. Cette dégradation peut entraîner une perte de contact matériau actif/collecteur de courant ou la formation d'un film de passivation isolant. Quoiqu'il en soit, il n'a pas été possible de cycliser de la NMC sur des grilles TEM.

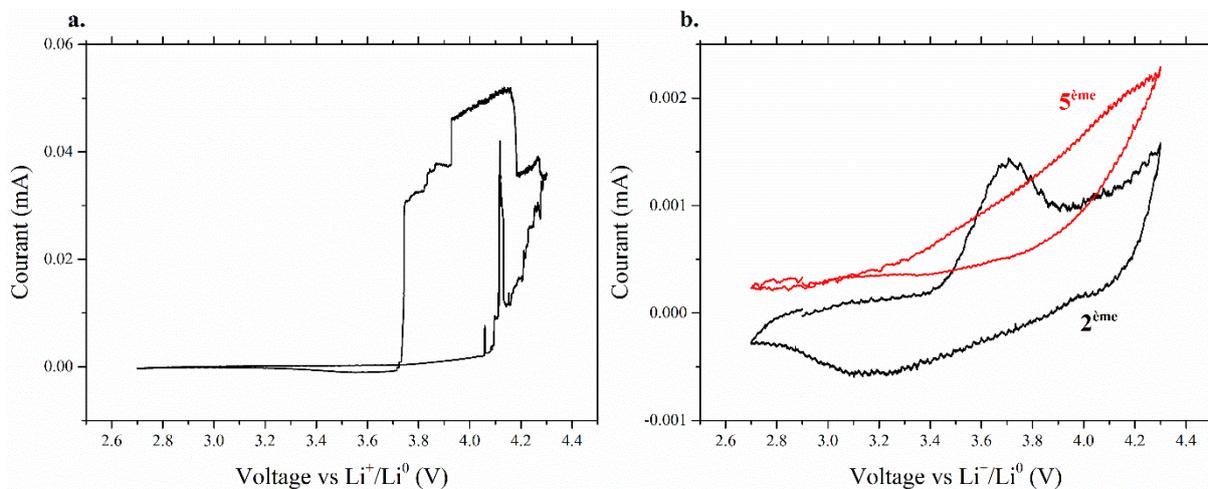


Figure 0.9 : Voltampérométrie cyclique sur grille TEM à 50  $\mu\text{s}$  entre 2.7 et 4.3 V, **a.** 1<sup>er</sup>, **b.** deuxième et cinquième cycles.

## **Outils de modélisation.**

### COMSOL multiphysics.

COMSOL multiphysics est un logiciel de simulation numérique basé sur la méthode des éléments finis qui peut être utilisé pour la résolution de problèmes multi-physiques variés, et particulièrement ceux avec des phénomènes physiques couplés. La méthode des éléments finis permet de discrétiser les variables de temps et d'espace sur un maillage. Un modèle isotherme reprenant la formulation de la théorie de l'électrode poreuse de Newman est proposé pour la simulation de batteries Li-ion en une dimension.[18] Il permet de simuler les courbes de charge/décharge à partir des paramètres d'entrée et de la courbe de potentiel à l'équilibre du matériau.

COMSOL a l'avantage de proposer une interface graphique complète, qui permet de dessiner la géométrie de travail, effectuer le maillage et de définir les différents domaines de façon simple. Les équations différentielles partielles et les conditions aux limites sont également écrites sous leur forme mathématiques et le logiciel se charge d'effectuer la discrétisation. En revanche, COMSOL se présente comme une *boîte noire* : il est compliqué de remonter à la source d'erreurs éventuelles. L'interopérabilité du logiciel n'est également pas optimale même si un plug-in permet de le lier à Matlab pour le commander. Il est également nécessaire d'utiliser un module pour réaliser de l'optimisation sur des paramètres.

### Dualfoil.f.

Dualfoil.f est un programme écrit en Fortran proposé par l'équipe du professeur Newman gratuitement.[19] Il résout la théorie de l'électrode poreuse en une dimension pour les batteries Li-ion, sodium-ion, et nickel-hydrure métallique. Il s'agit du code utilisé dans Virtual Integrated Battery Environment du Department of Energy (USA).[20] Il permet de simuler le fonctionnement sous conditions galvanostatiques ou potentiostatiques et mesure d'impédance.

La commande se présente sous la forme d'un fichier texte de paramètres d'entrée. Il faut ensuite compiler le programme fortran pour chaque simulation. Ceci a été réalisé sous environnement Linux. Les fichiers de sorties donnent l'évolution du potentiel ou du courant et celle des concentrations pour des temps spécifiés. Des tests ont été réalisés avec ce code, nous avons réussi à introduire notre matériau et corrigés des bugs mineurs. Le code fonctionne, toutefois il est compliqué de comprendre sa structure en Fortran et l'impossibilité de simuler la simulation de voltampérométrie cyclique a fait que nous avons choisi d'utiliser un code maison sous Scilab.

### Scilab.

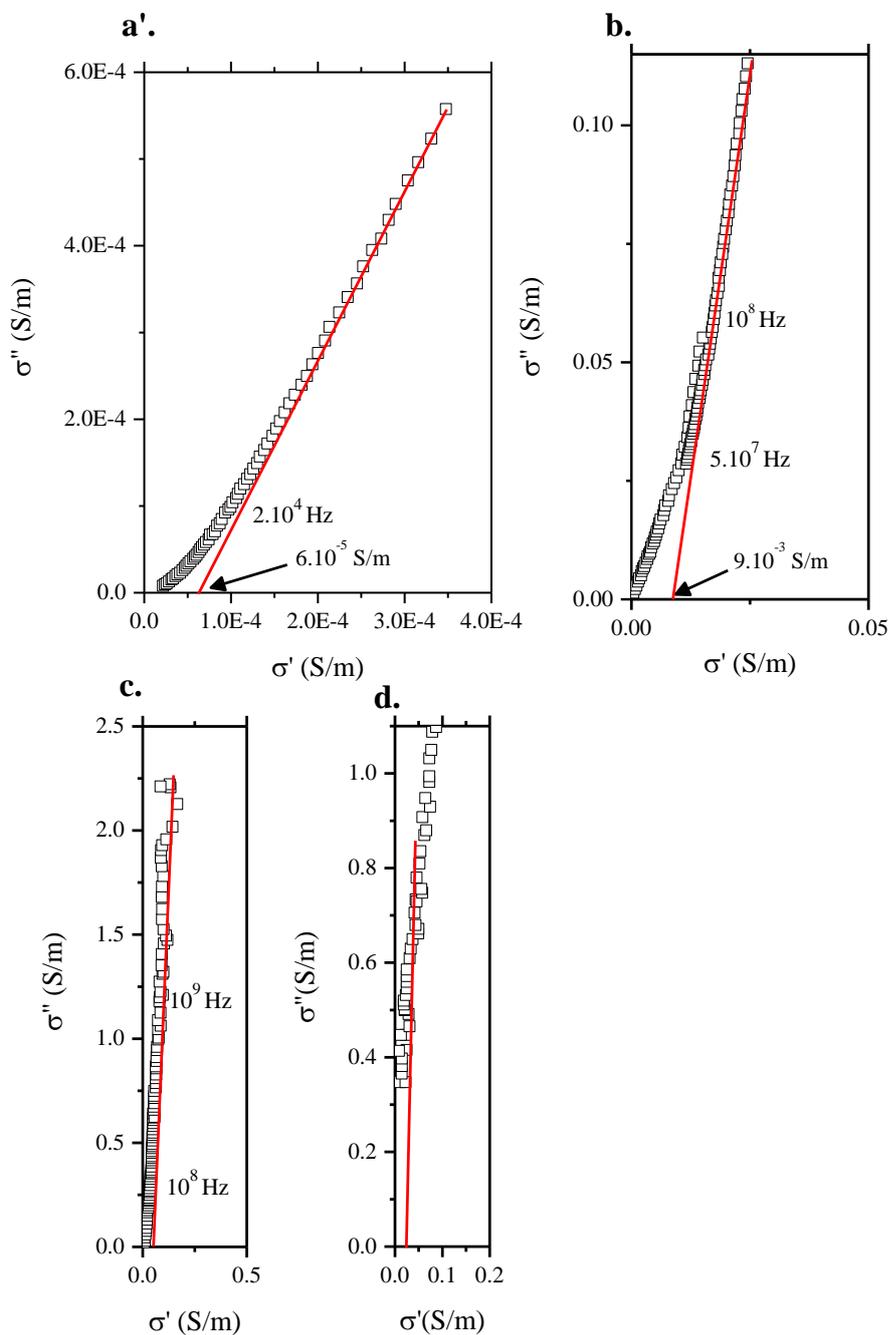
Scilab est un logiciel libre de calcul numérique développé par l'Institut National de Recherche en Informatique et en Automatique. Il possède son propre langage de programmation, proche de celui de Matlab, et propose de nombreuses fonctions préprogrammées et des possibilités de visualisation graphique. Il permet de réaliser des simulations numériques basées sur des algorithmes d'analyse numérique et peut donc être

## **Annexe**

utilisé pour la résolution de systèmes d'équations aux dérivés partielles et pour des problèmes d'optimisation. Nous avons choisi de partir des équations multi-physiques régissant le processus électrochimique, de les discrétiser et enfin de les résoudre avec Scilab.

## Résultats de spectroscopie diélectriques.

Ci-dessous sont présentées les décompositions en diagrammes de Nyquist obtenus sur NMC1000.



### Références de l'annexe.

- [1] “Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols | Techniques de l'Ingénieur.” [Online]. Available: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/caracterisation-des-fluides-42540210/granulometrie-des-particules-en-mouvement-et-des-aerosols-r2360/>. [Accessed: 23-May-2016].
- [2] “Manual: Mastersizer S & X Getting Started Issue 1.3.” .
- [3] E. W. Washburn, “The Dynamics of Capillary Flow,” *Phys. Rev.*, vol. 17, no. 3, pp. 273–283, Mar. 1921.
- [4] “★ Porométrie au mercure Le modèle XDQ Jean-François Daïan.” [Online]. Available: <http://docplayer.fr/15212201-Porometrie-au-mercure-le-modele-xdq-jean-francois-daian.html>. [Accessed: 24-May-2016].
- [5] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger, “Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 8, Jan. 1994.
- [6] H. Munakata, B. Takemura, T. Saito, and K. Kanamura, “Evaluation of real performance of LiFePO<sub>4</sub> by using single particle technique,” *J. Power Sources*, vol. 217, pp. 444–448, Nov. 2012.
- [7] K. Dokko, M. Mohamedi, Y. Fujita, T. Itoh, M. Nishizawa, M. Umeda, and I. Uchida, “Kinetic Characterization of Single Particles of LiCoO<sub>2</sub> by AC Impedance and Potential Step Methods,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 5, pp. A422–A426, May 2001.
- [8] D. J. Miller, C. Proff, J. G. Wen, D. P. Abraham, and J. Bareño, “Observation of Microstructural Evolution in Li Battery Cathode Oxide Particles by In Situ Electron Microscopy,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 8, pp. 1098–1103, 2013.
- [9] K. Dokko, N. Nakata, and K. Kanamura, “High rate discharge capability of single particle electrode of LiCoO<sub>2</sub>,” *J. Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 783–785, Apr. 2009.
- [10] K. Dokko, N. Nakata, Y. Suzuki, and K. Kanamura, “High-Rate Lithium Deintercalation from Lithiated Graphite Single-Particle Electrode,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 18, pp. 8646–8650, May 2010.
- [11] C. Cachet-Vivier, M. Keddam, V. Vivier, and L. T. Yu, “Development of cavity microelectrode devices and their uses in various research fields,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 688, pp. 12–19, Jan. 2013.
- [12] V. Vivier, C. Cachet-Vivier, B. L. Wu, C. S. Cha, J.-Y. Nedelec, and L. T. Yu, “Cavity Microelectrode for Studying Powder Materials at a High Potential Scan Rate,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 2, no. 8, pp. 385–387, Aug. 1999.
- [13] C. Cachet-Vivier, V. Vivier, C. S. Cha, J.-Y. Nedelec, and L. T. Yu, “Electrochemistry of powder material studied by means of the cavity microelectrode (CME),” *Electrochimica Acta*, vol. 47, no. 1–2, pp. 181–189, Sep. 2001.
- [14] J. Come, P.-L. Taberna, S. Hamelet, C. Masquelier, and P. Simon, “Electrochemical Kinetic Study of LiFePO<sub>4</sub> Using Cavity Microelectrode,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 10, p. A1090, 2011.
- [15] K. Schlögl, K. J. J. Mayrhofer, M. Hanzlik, and M. Arenz, “Identical-location TEM investigations of Pt/C electrocatalyst degradation at elevated temperatures,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 662, no. 2, pp. 355–360, Nov. 2011.
- [16] A. H. Whitehead and M. Schreiber, “Current Collectors for Positive Electrodes of Lithium-Based Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 11, pp. A2105–A2113, Nov. 2005.
- [17] F. La Mantia, R. A. Huggins, and Y. Cui, “Oxidation processes on conducting carbon additives for lithium-ion batteries,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 43, no. 1, pp. 1–7, Jan. 2013.
- [18] “1D Isothermal Lithium-Ion Battery.” [Online]. Available: <https://www.comsol.com/model/1d-isothermal-lithium-ion-battery-686>. [Accessed: 09-Jun-2016].
- [19] “Fortran Programs.” [Online]. Available: <http://www.cchem.berkeley.edu/jsngrp/fortran.html>. [Accessed: 09-Jun-2016].
- [20] | P., “Computer Aided Engineering for Batteries (CAEBAT),” *Computer Aided Engineering for Batteries (CAEBAT)*. [Online]. Available: <http://batterysim.org/>. [Accessed: 09-Jun-2016].

# Résumé.

Ce travail de thèse se base sur quatre matériaux modèles, de composition  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , qui diffèrent de par leur microstructure. Le lien entre leur morphologie et les performances électrochimiques est étudié par la combinaison de la caractérisation exhaustive de leur microstructure, l'étude de leur comportement en batterie et la modélisation de leur réponse électrochimique. L'étape limitant le processus électrochimique est identifiée par voltampérométrie cyclique et nous montrons que la transition attendue d'une limitation par le transfert de charge à une limitation par la diffusion en phase solide a lieu à différents régimes selon la microstructure. Ce comportement est expliqué par l'utilisation d'outils de simulations numériques. Selon leur forme et leur agglomération, les cristallites agissent collectivement ou indépendamment les unes des autres. Ces résultats rationalisent les performances en puissance obtenues sur nos matériaux. Les résultats de simulation montrent également qu'une faible fraction de la surface développée est électroactive, ce qui remet en question la large utilisation de la surface BET dans la littérature. Nous montrons également que, si les matériaux poreux sont les plus performants en puissance gravimétrique, la tendance est inversée pour la puissance volumique. Les stratégies de nanostructuration largement employées, qui se basent sur la capacité spécifique pour caractériser les matériaux, ne doivent pas oublier faire oublier le compromis nécessaire entre surface développée et volume.

**Mots-clefs :** Science des matériaux ; Electrochimie appliquée ; Batteries lithium ; Oxyde lamellaire.

# Abstract.

Four NMC materials are synthesized by co-precipitation. They exhibit a hierarchical architecture made of reasonably spherical agglomerates. One is constituted of flake-shaped, spatially oriented, crystallites that leave large apparent void spaces in the agglomerate, while the other results from the tight agglomeration of micron-sized cuboids. Porous material exhibits the best power performances. It is impossible to identify a geometrical parameter that predict performances, even after achieving the full characterization of the microstructures. Cyclic voltammetry reveals two behaviours depending on the shape of crystallites: processes limited by solid-state diffusion (cuboids) and the ones limited by charge transfer even at high rates (flake-shaped). This observation challenges active materials design strategies that assume diffusion as the limiting process of lithium intercalation. Focusing on enhancing kinetics could be the way to increase performances. Charge-transfer is first investigated by measuring electronic conductivities over a wide range of frequencies, allowing to discriminate relaxations arising at various length scales. We show that flake-shaped crystallites facilitate the motion of electrons at all scale levels compared to cuboids. Charge-transfer limitations originate from the electrolyte/material interface in materials exhibiting high surface areas. Numerical simulations reveal that BET measurements largely overestimate the actual electroactive surface, which is understood by HRTEM images of flake-shaped crystallites. Only a small percentage, limited to the edge plane is truly electroactive.

**Key words:** Material science; Applied electrochemistry; Lithium batteries; Layered oxide.