



**HAL**  
open science

# Comportement électrochimique de matériaux à haut potentiel: $\text{LiCoPO}_4$ et $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ , en électrodes couches minces ou composites.

Philippe Dumaz

## ► To cite this version:

Philippe Dumaz. Comportement électrochimique de matériaux à haut potentiel:  $\text{LiCoPO}_4$  et  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ , en électrodes couches minces ou composites.. Energie électrique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI095 . tel-01737566

**HAL Id: tel-01737566**

**<https://theses.hal.science/tel-01737566>**

Submitted on 19 Mar 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 COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

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

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Philippe DUMAZ**

Thèse dirigée par **Renaud BOUCHET**, Professeur, Grenoble INP

préparée au sein du **Laboratoire Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces**,  
dans l'**École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production**

**Comportement électrochimique de matériaux à haut potentiel : LiCoPO<sub>4</sub> et LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>3/2</sub>O<sub>4</sub>, en électrodes couches minces ou composites.**

**Electrochemical behavior of high potential materials : LiCoPO<sub>4</sub> and LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>3/2</sub>O<sub>4</sub> as thin films or composites electrodes**

Thèse soutenue publiquement le **7 décembre 2017**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Renaud BOUCHET**

Professeur, Grenoble INP, Directeur de thèse

**Monsieur sylvain FRANGER**

Professeur, Université Paris-Sud XI, Rapporteur

**Madame Claire VILLEVIEILLE**

Directeur de Recherche, Paul Scherrer institute, Rapporteur

**Monsieur Charles DELACOURT**

Chargé de Recherche, CNRS, Examineur

**Madame Cécile ROSSIGNOL**

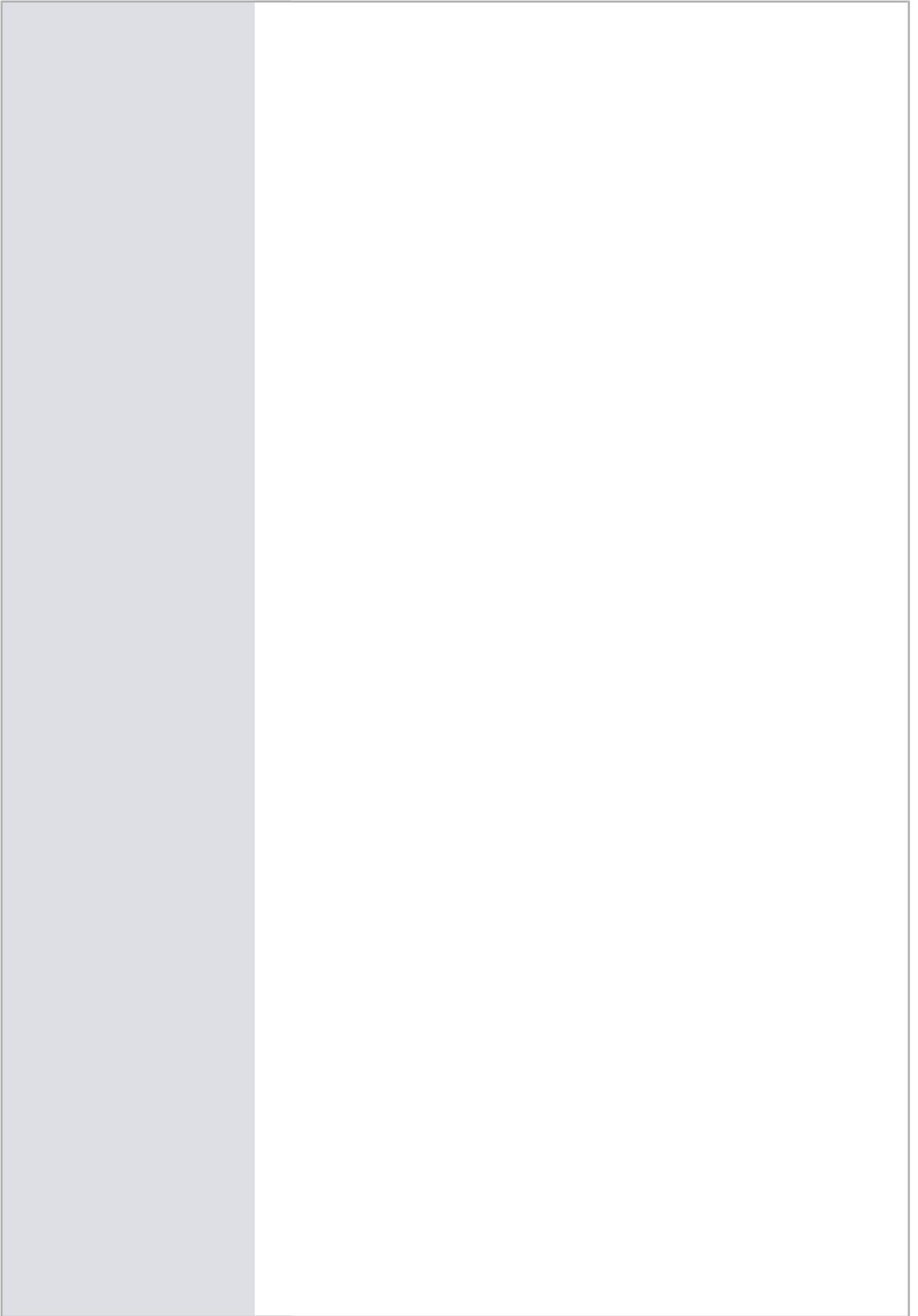
Maître de Conférences, Université Grenoble Alpes, Co-directeur de thèse

**Monsieur Arnaud MANTOUX**

Maître de Conférences, Grenoble INP, Co-directeur de thèse

**Monsieur Philippe POIZOT**

Professeur, Université de Nantes, Président







# Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>1 Etude bibliographique</b>	<b>11</b>
1.1 Premiers pas dans la recherche sur les batteries . . . . .	11
1.2 Fonctionnement des batteries Li-ion . . . . .	12
1.3 Éléments constitutifs de la batterie Li-ion . . . . .	14
1.3.1 Cathodes . . . . .	14
1.3.2 Anodes . . . . .	19
1.3.3 Matériaux passifs . . . . .	25
1.3.4 Électrolytes liquides . . . . .	25
1.4 Interfaces électrode/électrolyte . . . . .	26
1.4.1 Solid Electrolyte Interphase (SEI) . . . . .	26
1.4.2 Protection d'électrode . . . . .	28
1.5 LiCoPO <sub>4</sub> . . . . .	30
1.5.1 Propriétés structurales . . . . .	30
1.5.2 Activité électrochimique . . . . .	32
1.5.3 Mécanismes de dégradation . . . . .	33
1.5.4 Amélioration des performances . . . . .	35
1.6 LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	36
1.6.1 Propriétés structurales . . . . .	36
1.6.2 Activité électrochimique . . . . .	38
1.6.3 Mécanismes de dégradation . . . . .	45
1.6.4 Synthèse . . . . .	53
1.6.5 Amélioration des performances . . . . .	58
1.7 Dépôt de couches atomiques appliqué aux batteries Li-ion . . . . .	65

1.7.1	Application à l'ingénierie de surface d'électrode . . . . .	65
1.7.2	Protection par ALD de $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	66
1.7.3	Protection par ALD de $\text{TiO}_2$ . . . . .	67
1.8	Conclusion . . . . .	67
<b>2</b>	<b>Étude de films minces de matériaux à haut potentiel</b>	<b>69</b>
2.1	Introduction . . . . .	69
2.2	$\text{LiCoPO}_4$ . . . . .	70
2.2.1	Synthèse par voie ESD . . . . .	70
2.2.2	Caractérisations structurales : DRX, Raman . . . . .	73
2.2.3	Caractérisation morphologique : MEB . . . . .	74
2.2.4	Activité électrochimique : EIS, CG . . . . .	76
2.2.5	Protection par dépôt d'oxydes effectué par ALD . . . . .	84
2.3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . . . . .	88
2.3.1	Synthèse par ESD . . . . .	88
2.3.2	Caractérisations structurales : DRX, Raman . . . . .	90
2.3.3	Caractérisations morphologiques : MEB, TEM . . . . .	91
2.3.4	Conductivité électronique . . . . .	94
2.3.5	Activité électrochimique : EIS, CG . . . . .	98
2.3.6	Transfert de charge . . . . .	101
2.3.7	Estimation du coefficient de diffusion dans la phase LNMO . . . . .	107
2.3.8	Étude de la perte de capacité en cyclage . . . . .	120
2.3.9	Protection par dépôt d'oxydes effectué par ALD . . . . .	123
2.4	Étude préliminaire de cellules complètes $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . . . . .	128
2.4.1	Élaboration de couche mince de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par ESD . . . . .	128
2.4.2	Cellule complète . . . . .	130
2.5	Étude préliminaire en micro-batterie tout solide LNMO/LIPON/Li . . . . .	132
2.6	Conclusion . . . . .	135
<b>3</b>	<b>Étude d'électrodes composites de matériaux à haut potentiel</b>	<b>137</b>
3.1	Introduction . . . . .	137
3.2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . . . . .	137
3.2.1	Synthèse de poudres de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . . . . .	138
3.2.2	Caractérisation structurale . . . . .	139

3.2.3	Caractérisation morphologique . . . . .	143
3.2.4	Activité électrochimique . . . . .	145
3.2.5	Potentiers thermodynamiques et hystérésis . . . . .	153
3.2.6	Transfert de charge . . . . .	159
3.2.7	Estimation du coefficient de diffusion dans la phase LNMO sonic-optimisé . . . . .	166
3.2.8	Étude de la perte de capacité en cyclage . . . . .	173
3.3	Conclusion . . . . .	181
<b>Conclusion générale</b>		<b>183</b>
<b>A Techniques de dépôts</b>		<b>187</b>
A.1	Dépôt de couche mince par pulvérisation électrostatique (ESD) . . . . .	187
A.1.1	Description de la technique ESD . . . . .	187
A.1.2	Contrôle des morphologies . . . . .	190
A.2	Dépôt de couche mince par Atomic Layer Deposition (ALD) . . . . .	191
A.2.1	ALD thermique . . . . .	192
A.2.2	ALD assistée par plasma (Plasma-Enhanced ou PE-ALD) . . . . .	193
A.2.3	ALD spatiale . . . . .	194
A.2.4	Détermination de la vitesse de croissance . . . . .	195
A.2.5	Analyse de rugosité de surface par AFM . . . . .	197
A.2.6	Évaluation de la conductivité des couches ALD déposées . . . . .	198
<b>B Caractérisations structurales, physico-chimiques et texturales</b>		<b>199</b>
B.1	Diffraction des rayons X . . . . .	199
B.1.1	Affinement structural par la méthode de Rietveld . . . . .	200
B.1.2	Estimation de taille de cristallites par DRX . . . . .	201
B.2	Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .	202
B.2.1	Distribution de taille de particules avec ImageJ . . . . .	203
B.3	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) . . . . .	203
B.4	Spectroscopie Raman . . . . .	205
B.5	Microscopie électronique à transmission (TEM) . . . . .	205
B.5.1	Préparation de lame mince par faisceau d'ion focalisés . . . . .	205
<b>C Caractérisations électrochimiques</b>		<b>207</b>
C.1	Assemblage et cyclage de batteries au lithium en laboratoire . . . . .	207

C.1.1	Préparation d'électrode composite . . . . .	207
C.1.2	Assemblage de pile bouton . . . . .	208
C.1.3	Tests électrochimiques . . . . .	208
C.2	Calcul du facteur thermodynamique . . . . .	209
C.3	Spectroscopie d'impédance . . . . .	210
C.3.1	Principe . . . . .	210
C.3.2	Mesures de conductivité . . . . .	212
<b>D</b>	<b>Étude de l'électrode Lithium métal</b>	<b>215</b>
D.1	Détermination de circuit équivalent par étude de systèmes symétriques . . . . .	216
D.1.1	Système lithium/LP30/lithium . . . . .	216
D.1.2	électrode positive/LP30/électrode positive . . . . .	221
D.1.3	Circuit électrique pour systèmes complets . . . . .	222
D.1.4	Conclusion . . . . .	223

# Introduction

Au cours des dernières décennies, notre vie de tous les jours a été révolutionnée par l'apparition de nouveaux systèmes de communication, d'information et de transport. Les objets sans fil et connectés sont devenus omniprésents dans notre mode de vie actuel. Ces innovations technologiques sont dirigées par un besoin de systèmes portables et miniaturisés possédant des fonctionnalités multiples, impliquant une demande d'énergie conséquente pour fonctionner. Les batteries Li-ion rechargeables, point clé de tous les systèmes portables actuels, ont permis de répondre à cette demande. Depuis leur première commercialisation en 1991 [1], elles rencontrent un franc succès qui s'accompagne d'une augmentation continue des ventes. Le marché mondial des batteries lithium-ion était estimé à moins de 12 milliards de dollars en 2012. Il devrait atteindre 140 milliards de dollars en 2026.

De nouveaux marchés s'ouvrent au stockage électrochimique de l'énergie avec notamment les problématiques environnementales. L'énergie fossile, qui a alimenté 200 ans de développement industriel et changé nos modes de vie, est pointée du doigt, notamment pour ses émissions de CO<sub>2</sub> participant au réchauffement climatique et de particules fines nocives pour la santé et l'environnement. Le développement durable et les alternatives écologiques sont au coeur des politiques énergétiques et environnementales actuelles, motivées également par une réduction de la dépendance énergétique envers des pays fournisseurs. Si la technologie Li-ion fournit de nos jours une haute énergie spécifique (250 Wh.kg<sup>-1</sup>) et une durée de vie augmentée comparée aux précédents systèmes rechargeables, il reste de nombreux verrous technologiques à surmonter. Notre société moderne requiert toujours plus d'énergie embarquée avec des applications à grande échelle pour les batteries Li-ion concernant notamment l'industrie automobile, avec comme objectif la voiture 100% électrique, zéro émission de CO<sub>2</sub>. Certains modèles commerciaux sont déjà équipés de tels systèmes, mais souffrent d'une autonomie assez faible, de quelques centaines de kilomètres. Le principal défi ici est de développer un système de stockage capable de concurrencer les performances des véhicules thermiques, c'est à dire avec une autonomie d'au moins 600 km, une sécurité d'utilisation,

une durée de charge de quelques minutes maximum, tout en gardant un coût modéré ainsi qu'une durée de vie élevée. Ces performances ne pourront être atteintes qu'avec la découverte et l'optimisation de nouveaux matériaux d'électrode et d'électrolyte [1], couplée à d'intenses recherches autour des réactions électrochimiques impliquées dans ces systèmes. Pour le stockage de l'énergie à l'échelle du réseau électrique, les accumulateurs lithium-ion sont également des candidats prometteurs. L'utilisation de sources naturelles illimitées telles que l'énergie solaire, éolienne ou hydraulique est en plein essor. Cependant leurs productions énergétiques sont fortement liées aux conditions climatiques et sont donc intermittentes. Ces systèmes nécessitent donc d'être associés à du stockage d'énergie, afin de lisser la production avant injection sur le réseau [2]. Pour toutes ces raisons, les batteries Li-ion doivent intégrer de nouveaux matériaux d'électrode permettant d'obtenir une grande puissance et une haute densité d'énergie, tout en conservant une durée de vie élevée et une sécurité d'utilisation.

Dans ce contexte, notre travail a consisté à préparer des matériaux à hauts potentiels (potentiel supérieur à 4,7V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). Ces matériaux ont d'abord été synthétisés sous forme de couches minces afin d'obtenir des électrodes modèles pour étudier de manière fondamentale les propriétés de transport des matériaux et ses interactions en présence d'un électrolyte liquide notamment les phénomènes à l'interface électrode/électrolyte. Ces morphologies permettent la mise en place de caractérisations électrochimiques fines et des modèles mathématiques simples, rendus plus complexes lors de l'utilisation d'électrodes composites formées de matériau actif et de carbone dans une matrice polymère. La compréhension des matériaux acquise au cours de ce premier axe a permis de transposer et d'adapter ces techniques de caractérisation aux systèmes plus complexes que sont les électrodes composites.

Ce manuscrit se divisera donc en trois parties. La première sera consacrée à l'étude du contexte des batteries Li-ion et plus particulièrement sur l'avancement des recherches actuelles sur les matériaux à haute densité d'énergie. Une partie de ce chapitre bibliographique sera dédié à la description approfondie de l'état de l'art de deux matériaux à haut potentiel présentant un intérêt particulier le  $\text{LiCoPO}_4$  (LCP) et le  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO). Ces derniers s'inscrivent parfaitement dans le contexte de développement de matériaux à haute densité d'énergie puisqu'ils possèdent des potentiels d'oxydation de 4,8 et 4,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et des densités d'énergies massiques théoriques de 802 et 691  $\text{Wh.kg}^{-1}$  par rapport au lithium, respectivement.

La deuxième partie traitera de l'étude de couches minces de ces deux matériaux à haut potentiel. Les couches minces modèles seront réalisées par une technique de pulvérisation électrostatique puis systématiquement étudiées par diverses techniques de caractérisation physico-chimiques telles que la diffraction des

rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) ou encore la spectroscopie Raman (annexe B). Les propriétés de ces matériaux vis-à-vis de l'insertion et la désinsertion du lithium seront ensuite testées et caractérisées en cellules électrochimiques. De nombreux paramètres cinétiques et thermodynamiques seront extraits grâce à plusieurs techniques électrochimiques telles que la titration intermittente (GITT), la spectroscopie d'impédance (PEIS et GEIS), le cyclage galvanostatique et les tests de puissance (annexe C). Nous proposerons d'ailleurs une méthode simple, à partir de ces tests de puissance, pour déterminer un paramètre important des matériaux d'électrode, le coefficient de diffusion du lithium. Enfin, nous tenterons de répondre à plusieurs questions qui demeurent en suspens concernant la cyclabilité et la perte de capacité de ces matériaux à haut potentiel au cours de cyclage long. Pour limiter cette perte de capacité en cyclage et protéger l'interface des matériaux à haut potentiel, nous tenterons de créer des interfaces artificielles inorganiques par le dépôt de couches atomiques de différents oxydes.

La troisième partie de ce manuscrit portera sur la synthèse de poudres de LNMO et leur mise en forme en électrodes composites. Différentes synthèses conduisant à différentes phases et morphologies de LNMO seront discutées, et les propriétés de ces poudres en tant qu'électrodes composites seront évaluées. De façon similaire au travail effectué sur couche mince, de nombreux paramètres cinétiques et thermodynamiques seront extraits et discutés par rapport aux résultats obtenus précédemment sur couche mince. Enfin nous proposerons une technique très simple permettant d'améliorer de façon étonnamment efficace la cyclabilité d'électrodes composites de LNMO.



# Chapitre 1

## Etude bibliographique

### 1.1 Premiers pas dans la recherche sur les batteries

Les premiers accumulateurs à voir le jour étaient à usage unique, tel que la pile Zn-MnO<sub>2</sub> inventée par Leclanché. La réaction redox survenant lors de la décharge est irréversible et rend la recharge impossible. Ces systèmes sont appelés cellules primaires, à l'inverse des cellules secondaires, où un courant permet de forcer la réaction dans l'autre sens, et donc de régénérer le matériau actif.

La première batterie secondaire, de type acide - plomb a été inventée en 1859 par Gaston Planté, et délivrait une tension de 2V. Depuis, d'autres systèmes ont vu le jour comme la batterie nickel - cadmium, supplantée par la suite par la batterie nickel - métal hydrure (Ni-MH), moins dangereuse pour l'environnement. Cette technologie préservant la tension de 1,2 V et présentant de bonnes performances s'est vue implantée dans de nombreux dispositifs portables, notamment dans les premiers véhicules hybrides et électriques. Les batteries Ni-MH présentent des densités d'énergie de l'ordre de 70 Wh.kg<sup>-1</sup>, largement supérieures aux 30 Wh.kg<sup>-1</sup> des batteries au plomb. Malgré cette remarquable amélioration, cette valeur reste faible comparée aux exigences des systèmes embarqués. Pour maximiser l'énergie embarquée, le système de stockage idéal doit comprendre un potentiel élevé entre les bornes des électrodes et présenter une faible masse de réactif par électron échangé. Le lithium, le plus léger et le plus électropositif des métaux, apparaît comme un choix incontournable pour le design de batteries à haute densité d'énergie. Dès 1960, il est utilisé comme anode dans les piles primaires [3]. Ces piles présentant une haute densité d'énergie et de bonne performance en puissance, elles ont rapidement supplanté les systèmes zinc-carbone (Zn-C).

Dans les années 1970, le concept de composés d'insertion électrochimique commence à être exploré notamment par Whittingham et al. [4, 5]. Plusieurs composés inorganiques sont identifiés comme pouvant réagir de manière réversible avec les métaux alcalins. En 1972, Exxon produit la première batterie lithium rechargeable, utilisant  $\text{TiS}_2$  comme cathode, du lithium métal à l'anode et  $\text{LiClO}_4$  dans du dioxolane comme électrolyte. Malgré une tension de 2.3 V, la faible tenue en cyclage ainsi que des risques d'explosions lors de la charge ont conduit à améliorer le système, en utilisant notamment un alliage  $\text{LiAl}$ , permettant d'éviter l'utilisation du Li métal, jugé dangereux [6]. Cependant, les faibles performances de l'alliage  $\text{LiAl}$  en tant qu'anode, notamment sa faible cyclabilité, ont conduit à l'arrêt du développement de ces batteries. Entre-temps, des avancées significatives ont été réalisées dans les composés d'intercalation. Les recherches de Goodenough et al. [7] dans les années 80 ont conduit à la découverte de la fameuse classe d'oxydes lamellaires  $\text{LiMO}_2$  (où M correspond au Ni, Co ou Mn),  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) étant encore largement utilisé actuellement.

Le défi était à présent de trouver une alternative à l'anode en lithium métal. Les composés d'intercalation semblant être une solution prometteuse, c'est l'utilisation de composés carbonés qui ont permis une véritable avancée technologique [8]. En 1991, Sony commercialise la première batterie Li-ion composée d'une cathode LCO et d'une anode en carbone. La batterie présentait un potentiel de 3.8 V et une densité d'énergie comprise entre 130 et 150  $\text{Wh.kg}^{-1}$ . Après des années d'optimisation, les batteries Li-ion atteignent de nos jours des densités d'énergie de l'ordre de 250  $\text{Wh.kg}^{-1}$  [9, 10]. La suite de ce chapitre est consacrée à la description des systèmes Li-ion, de l'état de l'art et de son développement afin d'évaluer les verrous technologiques subsistants.

## 1.2 Fonctionnement des batteries Li-ion

En 2015, le LCO était toujours largement utilisé comme matériau d'électrode positive. D'autres composés tels que  $\text{LiFePO}_4$  (LFP),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO),  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  (NCA) ou  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC) sont aussi fréquemment utilisés selon les applications visées. Ces composés seront décrits dans la section 1.3.1. Du côté de l'électrode négative, on retrouve en général du carbone graphite qui permet une bonne rétention de capacité ainsi qu'une densité d'énergie élevée. L'utilisation d'autres composés est courante selon le domaine d'application. Par exemple le spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) offre, malgré une capacité réduite, une certaine sécurité d'utilisation grâce à son potentiel d'intercalation élevé (1,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) limitant la dégradation des électrolytes liquides. Le silicium ou l'étain offrent une capacité inégalable, mais leur utilisation commerciale n'est pas viable actuellement, à cause de leur très forte variation de volume qui

entraîne une déstructuration de l'électrode et une faible durée de vie. Ces différents composés seront également décrits en section 1.3.2.

Les électrodes sont séparées par l'électrolyte composé en général d'un mélange de solvants non aqueux contenant un sel de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiTFSI}$ ...), tout cela imprégné dans une membrane poreuse. L'électrolyte permet une rapide diffusion du lithium entre les électrodes tout en agissant comme un isolant électrique. Dernièrement, la technologie Li-polymère a permis de substituer l'électrolyte liquide par un polymère conducteur ionique. Cette technologie prometteuse permettrait de vaincre les problèmes de sécurité liés au risque d'auto-emballement thermique dans les batteries.

Le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion est décrit par la figure 1.1. A l'état chargé, le lithium est intercalé dans le graphite tandis que l'électrode positive s'appauvrit en lithium. Quand la batterie est connectée à un appareil externe et se décharge, les réactions d'oxydoréduction surviennent à chaque électrode et génèrent un flux d'électron entre l'électrode négative et l'électrode positive à travers le circuit électrique externe. Les électrons sont extraits du matériau actif anodique et les ions lithium sont dés-intercalés et relargués dans l'électrolyte. A la positive, le matériau actif est réduit et permet une ré-insertion des ions lithium. L'équilibre de charges entre les électrodes est maintenu grâce à l'électrolyte qui permet le déplacement des ions entre les deux électrodes. Pour charger la batterie, un courant est appliqué en sens inverse et les réactions redox inverses se produisent. Durant les cycles de charge-décharge, les ions  $\text{Li}^+$  font la navette entre les électrodes où ils s'intercalent (resp. dés-intercalent). Ce mécanisme est aussi appelé Rocking-chair. Il est important de noter que dans le domaine des batteries, la littérature anglo-saxonne a l'habitude de nommer l'électrode positive et l'électrode négative respectivement cathode et anode, en référence à leur mode de fonctionnement en décharge.

Pour obtenir une cellule Li-ion de haute densité d'énergie gravimétrique, avec une longue durée de vie et un fonctionnement sûr, celle-ci doit présenter de très faibles pertes d'énergie au cours des cycles de charge / décharge, et également de bonnes performances lors d'une utilisation en puissance, nécessaire pour certaines applications. Enfin, la cellule doit être la moins polluante possible et peu coûteuse à produire. L'énergie gravimétrique stockée par une cellule électrochimique est régie par la relation :

$$E_{stockee} = Q_{cellule} \cdot V_{cellule} \quad (1.1)$$

avec  $E_{stockee}$  en  $\text{Wh.kg}^{-1}$ ,  $Q$  la quantité d'électricité échangé entre les deux électrodes par kg de cellule (en  $\text{Ah.kg}^{-1}$ ), et  $V$  la tension entre les bornes de la cellule (en volts). L'équation 1.1 montre très simplement que les deux leviers pour améliorer l'énergie sont d'augmenter la capacité et/ou la tension de la cellule. Les matériaux d'anode carbonés ayant, vis-à-vis du lithium, des potentiels proches de 0 V, c'est le potentiel

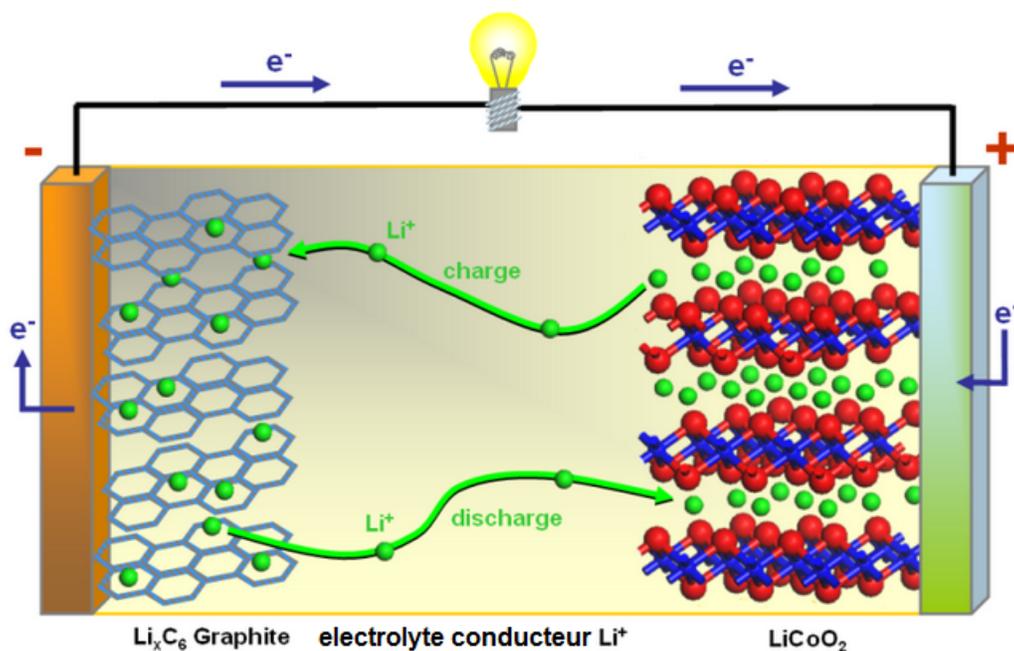


FIGURE 1.1 – Principe du mécanisme rocking-chair ou Li-ion.

du matériau de cathode qui va dicter la tension de la cellule.

### 1.3 Éléments constitutifs de la batterie Li-ion

Les matériaux d'électrodes peuvent être regroupés en 3 grandes familles : les composés d'insertion, les matériaux de conversion et les alliages. Ces différentes structures sont décrites dans la figure 1.2.

#### 1.3.1 Cathodes

Parmi les composés d'insertion, trois structures cristallines sont communément utilisées comme positives de batterie Li-ion [11] : les structures olivines (type  $\text{LiMPO}_4$ ), les lamellaires (type  $\text{LiMO}_2$ ) et les spinelles (type  $\text{LiMPO}_4$ ) avec M pouvant être un métal de transition (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Al sont les plus couramment utilisés) ou bien une combinaison stoechiométrique de plusieurs d'entre eux. Cette section présente brièvement les caractéristiques de ces différentes structures, tandis que les composés  $\text{LiCoPO}_4$  et  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  seront étudiés plus en détail dans les sections 1.5 et 1.6.

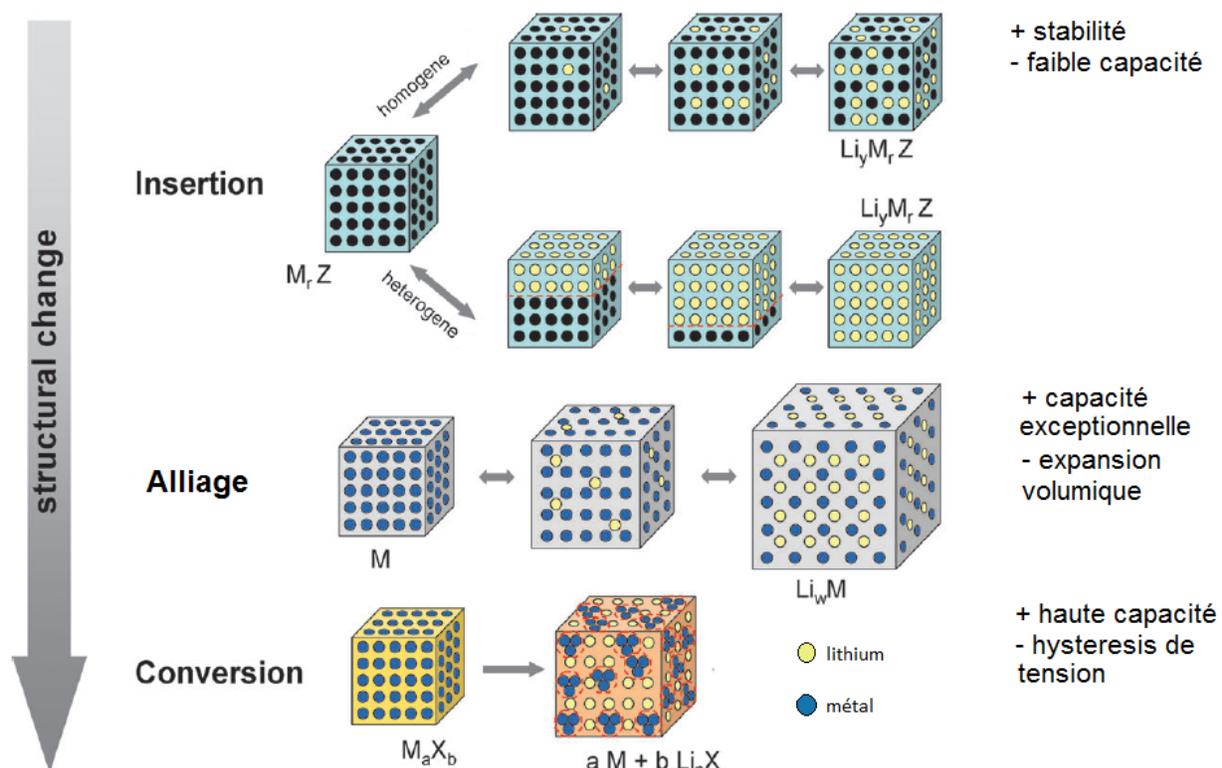


FIGURE 1.2 – Représentation schématique des différents mécanismes observés dans les matériaux d'électrode utilisés en batterie Li-ion ainsi que leurs principaux avantages et inconvénients, d'après [11].

### 1.3.1.1 Olivines $\text{LiMPO}_4$

Les matériaux à charpente polyanionique, tels que le  $\text{LiFePO}_4$ , sont un des succès récent de la recherche en chimie du solide. Depuis la preuve de concept par Padhi et al. en 1997 [12], dix ans d’effort de recherches ont permis de mener ce matériau à des applications industrielles de grande envergure (téléphones et ordinateurs portables, drones, voitures, stockage de l’énergie produite par centrales éoliennes ou panneaux photovoltaïques domestiques) [13]. En vue d’augmenter la densité d’énergie, le fer ( $578 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ) a été substitué par le manganèse, le cobalt et le nickel [14, 15]. En effet, ces trois éléments présentent un potentiel d’oxydoréduction plus élevé que le couple  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ , et donc une densité d’énergie supérieure. Les meilleures performances théoriques seraient obtenues avec le  $\text{LiNiPO}_4$  (environ  $870 \text{ Wh.kg}^{-1}$  théorique), dont le couple redox serait à  $5,1 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  [16]. Cependant, l’activité électrochimique n’a pu être prouvée en utilisant des électrolytes non aqueux [17]. Le  $\text{LiMnPO}_4$ , avec un potentiel de  $4,1 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  possède une densité d’énergie assez élevée de l’ordre de  $700 \text{ Wh.kg}^{-1}$ , tout en étant à la limite de la fenêtre de potentiel des électrolytes conventionnels [18]. Le  $\text{LiCoPO}_4$ , avec un potentiel de  $4,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  et une capacité théorique de  $167 \text{ mAh.g}^{-1}$ , possède des performances théoriques élevées avec une densité d’énergie de  $802 \text{ Wh.kg}^{-1}$ , et une activité électrochimique qui a été prouvée dans des électrolytes liquides organiques conventionnels [19].

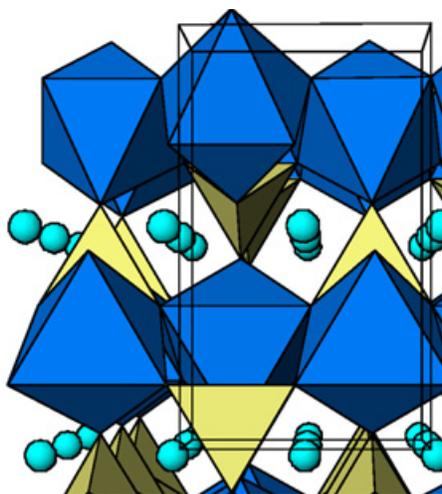


FIGURE 1.3 – Représentation de la structures olivine  $\text{LiFePO}_4$ , montrant les octaèdres  $\text{FeO}_6$ , les tétraèdres  $\text{PO}_4$ , et les canaux uni-dimensionnels dans lesquels résident les ions lithium [20].

### 1.3.1.2 Spinelles type $\text{LiM}_2\text{O}_4$

Les spinelles de formule générale  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  cristallisent en phase Fd-3m. Elles comprennent des cations métalliques coordonnés de façon octaédrique, et des cations lithium coordonnés de façon tétraédrique. Les sites tétraédriques interconnectés fournissent des chemins tridimensionnels pour la diffusion du lithium à travers la structure spinelle. Le spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a été envisagé comme alternative au composé  $\text{LiCoO}_2$ , car le manganèse est moins cher, moins toxique et moins polluant que le cobalt. Malgré une densité d'énergie proche du  $\text{LiCoO}_2$  (voir tableau 1.1), et de bonnes propriétés de conduction ionique et électronique [21], des problèmes de stabilité de phase ont freiné son développement [22, 23]. Une des raisons fréquemment évoquées pour la perte de capacité du matériau est une dissolution du manganèse induite par effet Jahn-Teller. L'effet Jahn-Teller est une distorsion géométrique d'un système moléculaire non linéaire, ici un complexe octaédrique, qui réduit sa symétrie et son énergie. Les deux liaisons axiales du complexe peuvent être plus courtes ou plus longues que les liaisons équatoriales. Cet effet peut également être observé dans les composés tétraédriques. Il est plus ou moins marqué selon la configuration électronique et l'état de spin. Dans le cas du  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , le Mn est à l'état +III et +IV, donc dans une configuration électronique  $3d^4$  et  $3d^3$ , respectivement. La configuration électronique  $3d^4$  est fortement propice à l'effet Jahn-Teller car le complexe octaédrique, qu'il soit en configuration spin haut ou spin bas, aura tendance à abaisser son énergie dans une symétrie  $D_{4h}$ . En revanche une configuration  $3d^3$  n'induit pas d'effet Jahn-Teller puisque seules les orbitales  $t_{2g}$  sont occupées. Les résultats expérimentaux [22] tendent à montrer que la perte de manganèse du matériau actif se produit surtout à un état de charge avancé. On peut donc se demander si cette dissolution induite par effet Jahn-Teller est bien la raison principale de perte de capacité. En dopant ce spinelle avec d'autres cations et en jouant sur la stoechiométrie du manganèse, on peut augmenter la densité d'énergie, mais aussi stabiliser la structure et limiter la perte de capacité [24]. De nombreux rapports font état de formulation de type  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  avec  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni} \dots$  [25, 26].

### 1.3.1.3 Oxydes lamellaires type $\text{LiMO}_2$

La structure lamellaire  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{V}$ ) cristallise dans une symétrie trigonale ( $R\bar{3}m$ ). Elle est constituée de couches de métaux de transition en environnement tétraédrique, et de couches de lithium. Dans cette structure, le lithium est coordonné de façon octaédrique aux oxygènes, mais diffuse d'un site à l'autre en passant par un site tétraédrique intermédiaire. On a donc un chemin diffusionnel à deux dimensions, la troisième étant bloquée par le plan constitué des métaux de transition. Malgré un coût relativement élevé et une certaine toxicité dus à l'utilisation du cobalt, le  $\text{LiCoO}_2$  a été commer-

cialisé massivement comme électrode positive de batterie Li-ion durant les vingt dernières années, grâce notamment à une facilité de production à l'échelle industrielle. Cependant, il ne peut délivrer qu'environ  $150 \text{ mAh.g}^{-1}$ , ce qui représente seulement la moitié de sa capacité théorique. Cette limitation est due à l'instabilité du matériau quand plus de la moitié des  $\text{Li}^+$  sont extraits. De nouveaux composés, où le cobalt est partiellement ou entièrement substitué par d'autres métaux de transition, ont émergés. Par exemple, le  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  présente un centre redox double apporté par les couples  $\text{Ni}^{\text{IV}}/\text{Ni}^{\text{III}}$  et  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$  entre 4.3 et 3.6 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , qui permet d'atteindre des capacités de l'ordre de  $200 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Cependant la synthèse de ce composé conduit à un certain taux d'échange entre le lithium et le nickel dont il est difficile de s'affranchir. Le nickel présent dans la couche de lithium bloque certains chemins diffusionnels ce qui réduit la mobilité du lithium. Finalement, avec l'introduction d'un peu de cobalt, le composé  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) présente une capacité pratique identique au  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  ( $200 \text{ mAh.g}^{-1}$ ), avec une fenêtre de potentiel légèrement supérieure (3,6 - 4,6 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). L'introduction de cobalt permet de réduire le taux d'échange du lithium et du nickel, et donc d'obtenir des capacités en puissance assez élevées [27]. Le  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_2$  (NCA) permet également d'obtenir une capacité élevée de l'ordre de  $200 \text{ mAh.g}^{-1}$  avec un potentiel autour de 4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

### 1.3.1.4 Lithiums riches $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$

L'introduction de lithium supplémentaire dans les composés  $\text{LiMO}_2$  permet d'améliorer la capacité de cette classe de matériaux jusqu'à plus de  $300 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Les ions lithium en excès viennent remplacer les métaux de transition comme le montre la figure 1.4.

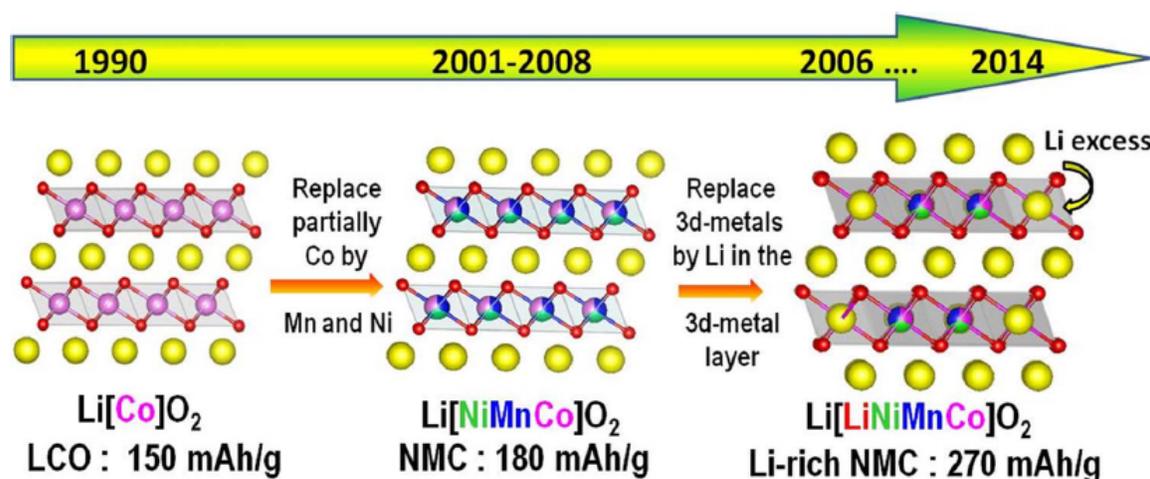


FIGURE 1.4 – Evolution de la structure lamellaire  $\text{LiCoO}_2$  avec la substitution partielle du Co par Mn et Ni pour former les NMC, puis la substitution d'une partie des métaux par le lithium pour former les Li-rich [28].

La courbe de première charge de ce type de matériau est présentée sur la figure 1.5-a. Elle présente deux régions différentes, avec une première zone où la tension évolue rapidement de 3,6 à 4,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , et une deuxième zone présentant un plateau autour de 4,6 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [27]. La courbe de décharge qui s'ensuit présente un profil en S. Cependant, le profil tend à se linéariser lors des cycles suivants (cf. figure 1.5-b). La capacité observée est supérieure à la capacité théorique obtenue si l'on considère l'oxydation seule des métaux de transition. L'origine de cette capacité supplémentaire est toujours en débat même si de nombreuses pistes ont été proposées, avec notamment la participation du réseau d'oxygène à la réaction redox globale [29]. Les inconvénients principaux de cette classe de matériaux résident notamment dans une décroissance de la tension en cyclage, une importante capacité irréversible lors du premier cycle liée à l'activité des oxygènes, mais aussi une perte de capacité en cyclage, une instabilité de surface ainsi que de faibles capacités en puissance [30]. Les phases lithium-riches permettent donc d'atteindre des capacités exceptionnelles comparées aux autres matériaux d'insertion, mais les problématiques citées ci-dessus empêchent leur développement industriel, ce qui en fait un défi captivant pour la communauté scientifique des batteries Li-ion.

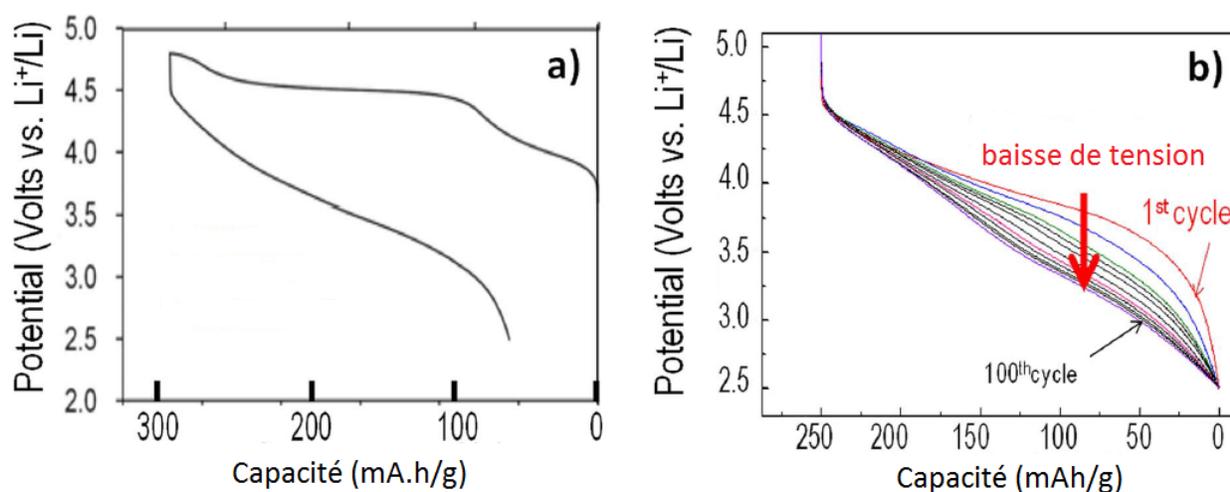


FIGURE 1.5 – Courbe de charge/décharge de Li-rich NMC a) premier cycle b) courbes de décharge et évolution du potentiel lors du cyclage [28].

Le tableau 1.1 résume les propriétés électrochimiques des principaux matériaux d'électrode positive qui ont été présentés auparavant.

### 1.3.2 Anodes

Les matériaux d'électrodes négatives peuvent être classés en trois groupes principaux [31] :

- Les matériaux d'intercalation tels que les carbones poreux, les nanotubes de carbone, le graphène, les

Structure	Composé	Capacité spécifique (mAh.g <sup>-1</sup> )	Potentiel moyen (vs Li <sup>+</sup> /Li)	Densité d'énergie massique (Wh.kg <sup>-1</sup> )
Oxydes lamellaires	LiCoO <sub>2</sub>	272 (140)	4	1088 (560)
	LiNi <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	272 (200)	3.8	1034 (760)
	LiNi <sub>1-x-y</sub> Al <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> O <sub>2</sub>	278 (200)	3.8	1056 (760)
Spinelle	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	148 (140)	4.1	607 (574)
	LiNi <sub>1/2</sub> Mn <sub>3/2</sub> O <sub>4</sub>	147 (140)	4.7	691 (658)
Olivine	LiFePO <sub>4</sub>	170 (165)	3.4	578 (561)
	LiCoPO <sub>4</sub>	167 (140)	4.8	802 (672)

TABLEAU 1.1 – Caractéristiques électrochimiques de différents composés d'insertion, les chiffres entre parenthèse représentent les valeurs expérimentales

oxydes de titane lithiés ou non lithiés Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et TiO<sub>2</sub>, etc.

- Les alliages tels que le Si, le Ge, le Sn, l'Al, le Bi, le SnO<sub>2</sub>, etc.
- Les matériaux de conversion tels que les oxydes de métaux de transition (Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, NiO, Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O, MoO<sub>2</sub>, etc.), les sulfures, phosphures et nitrures métalliques.

La figure 1.6 résume les principaux avantages et inconvénients de ces différents matériaux d'anode.

### 1.3.2.1 Soft & Hard carbones

Les matériaux à base de carbone utilisés comme anode dans les batteries Li-ion sont classés en deux catégories : les carbones graphitiques où les feuillets sont pratiquement tous empilés dans la même direction, et les carbones non graphitiques, où les cristallites ont une orientation totalement aléatoire. Le premier est très commun dans la communauté des batteries car il présente une capacité réversible correcte (350 - 370 mAh.g<sup>-1</sup>), une longue durée de vie et un rendement faradique acceptable (plus de 90%). Parmi les types de graphite disponibles dans le commerce, on retrouve entre autres le Mesocarbon Microbead (MCMB), les fibres de carbone développées en phase vapeur (VGCF), le Graphite artificiel massif (MAG), etc. Malgré leur production de masse et le coût relativement faible des procédés industriels, ces classes de matériaux sont limitées par leur capacité spécifique. Afin d'augmenter cette capacité spécifique, la recherche s'est axée vers les carbones durs (non graphitiques), les nanotubes de carbone (CNT) et le

Active anode material	Theoretical capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	Advantages	Common issues
<b>Insertion/de-insertion materials</b>			
A. Carbonaceous	200-600	➤ Good working potential ➤ Low cost ➤ Good safety	❖ Low coulombic efficiency ❖ High voltage hysteresis ❖ High irreversible capacity
a. Hard carbons	1116		
b. CNTs c. Graphene	780/1116		
B. Titanium oxides	175	➤ Extreme safety ➤ Good cycle life ➤ Low cost ➤ High power capability	❖ Very low capacity ❖ Low energy density
a. LiTi <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	330		
b. TiO <sub>2</sub>			
<b>Alloy/de-alloy materials</b>			
a. Silicon	4212	➤ Higher specific capacities ➤ High energy density ➤ Good safety	❖ Large irreversible capacity ❖ Huge capacity fading ❖ Poor cycling
b. Germanium	1624		
c. Tin	993		
d. Antimony	660		
e. Tin oxide	790		
f. SiO	1600		
<b>Conversion materials</b>			
a. Metal oxides (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CoO, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> , Cu <sub>2</sub> O)/CuO, NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , RuO <sub>2</sub> , MoO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> etc.)	500–1200	➤ High capacity ➤ High energy ➤ Low cost ➤ Environmentally compatibility	❖ Low coulombic efficiency ❖ Unstable SEI formation ❖ Large potential hysteresis ❖ Poor cycle life
b. Metal phosphides/sulfides/nitrides (MX <sub>y</sub> ; M = Fe, Mn, Ni, Cu, Co etc. and X = P, S, N)	500–1800		

FIGURE 1.6 – Matériaux d'anode communément utilisés en batterie Li-ion, d'après [31].

graphène. La réduction de taille et la géométrie de ces structures introduisent de nouvelles propriétés qui peuvent considérablement améliorer les capacités de stockage d'énergie. Le carbone dur possède un alignement aléatoire des feuilles de graphène qui fournit de nombreux espaces pour stocker le lithium et donc une capacité élevée (plus de 500 mAh.g<sup>-1</sup>), mais la diffusion du lithium à l'intérieur de ces carbones durs est très lente, ce qui induit une faible capacité en puissance. De plus, ils présentent de fait une faible densité ainsi qu'un rendement faradique faible.

### 1.3.2.2 Nanotubes de carbones (CNT)

Depuis leur découverte en 1991 [32], les CNT ont été étudiés à la fois comme matériaux d'anode et comme additifs. En particulier, lorsqu'ils sont utilisés avec d'autres matériaux d'anodes, ils permettent d'améliorer notamment la conductivité électronique. La capacité théorique des CNT a été estimée à 1116 mAh.g<sup>-1</sup> pour une stoechiométrie équivalente à LiC<sub>2</sub> [33]. La difficulté réside dans l'accessibilité des sites de coeur du CNT pour le lithium. Cette dernière peut-être facilitée par des extrémités ouvertes et par des ouvertures latérales, fournissant ainsi de meilleures capacités de stockage. La figure 1.7 présente les travaux d'Oktaviano et al. [34]. Grâce à un forage chimique des nanotubes, ils créent de nouveaux chemins diffusionnels, obtenant ainsi une augmentation de 50 % de la capacité spécifique. Cependant, l'efficacité coulombique reste faible avec l'utilisation de CNT, en raison de la présence de nombreux défauts de

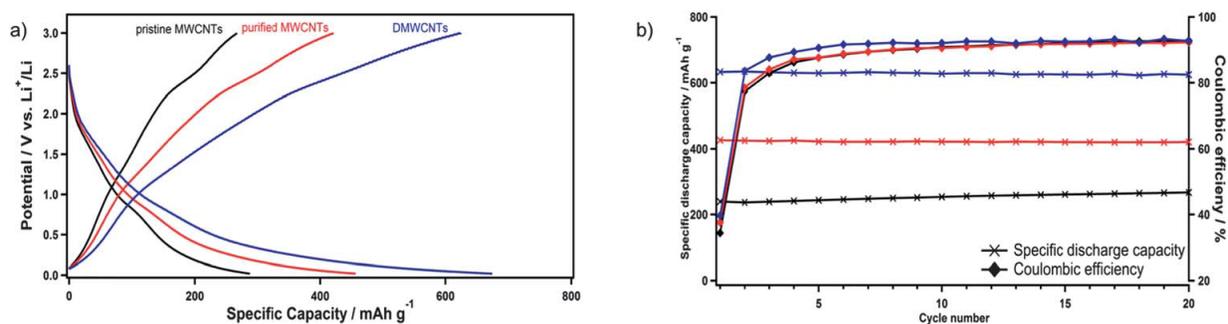


FIGURE 1.7 – Performances électrochimiques de différents MWCNT (multi-wall CNT pristines, purifiés et forés) : (a) charge/décharge obtenue au 20e cycle à une densité de courant de 25 mA/g, (b) cyclabilité des différents matériaux [34].

structure. Ils présentent également un important hystérésis en tension.

### 1.3.2.3 Graphène

Le graphène présente de nombreuses propriétés intéressantes qui en font un matériau largement étudié dans de multiples domaines d'application. En tant que matériau d'électrode, il présente une bonne conductivité électronique, une bonne tenue mécanique et une grande surface spécifique. Cependant, la capacité de stockage théorique du lithium est controversée. Quand plusieurs feuillets de graphène sont considérés ensemble, cela conduit à une capacité soit de  $780 \text{ mAh.g}^{-1}$ , soit de  $1116 \text{ mAh.g}^{-1}$  selon la description de l'interaction entre le lithium et le graphène. La première suppose l'interaction des ions lithium sur les deux faces du graphène ( $\text{Li}_2\text{C}_6$ ), tandis que la deuxième suppose le lithium piégé au niveau du noyau benzénique en liaison covalente (stoechiométrie  $\text{LiC}_2$ ) [31]. Même si les mécanismes d'interactions lithium/graphène ne sont pas encore entièrement compris, la capacité spécifique semble être affectée par l'espacement entre les feuillets de graphène, ainsi que par les défauts dans le matériau, créant ainsi de nouveaux sites de stockage du lithium [35]. En ajoutant des CNT ou des  $\text{C}_{60}$  dans les feuillets de graphène, l'équipe de Yoo et al. [36] a pu augmenter l'espacement entre les feuillets. Ils ont obtenu un gain de 45% de capacité avec l'ajout des  $\text{C}_{60}$  et attribuent ce gain à la création de nouveaux sites accessibles au lithium. Ces résultats sont présentés dans la figure 1.8. Malgré une capacité spécifique excellente, l'hystérésis de tension, ainsi que la difficulté de production de masse, freine pour l'instant l'utilisation du graphène à l'échelle industrielle. En revanche, ses propriétés électronique et mécanique en font un matériau de choix, tout comme les CNT, pour des électrodes hybrides combinées à des matériaux de type Si,  $\text{SnO}_2$ ...

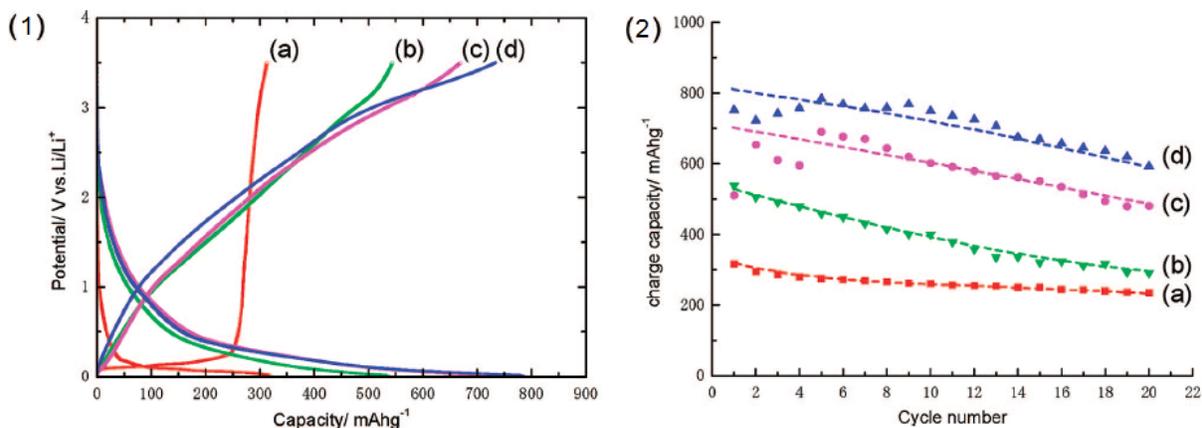


FIGURE 1.8 – Performances électrochimiques de différents graphènes : (1) profils de charge/décharge du (a) graphite (b) graphène (c) graphène et CNT (d) graphène et C<sub>60</sub>, densité de courant de 50 mA/g (2) cyclabilité des différents matériaux [36].

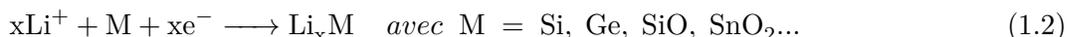
#### 1.3.2.4 Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>

Les oxydes à base de titane ont intéressé la communauté de chercheurs sur les batteries Li-ion car ils présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes : faible toxicité, peu de variation volumique (2 à 3%) lors de l'insertion et la désinsertion du lithium, ainsi qu'une excellente cyclabilité. Cependant leurs capacités théoriques sont assez faibles (de 175 à 330 mAh.g<sup>-1</sup>), et ils présentent généralement une faible conductivité électronique [37]. Les performances électrochimiques des oxydes à base de titane dépendent de leur structure, de leur morphologie et de leur taille. En particulier, il a été constaté que les oxydes de titane nanostructurés conduisent à une meilleure cyclabilité et peuvent supporter des taux de décharge plus élevés que les matériaux micrométriques. Le spinelle Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO) est notamment considéré comme l'oxyde de titane le plus approprié pour le stockage du lithium parce qu'il présente une excellente réversibilité et un potentiel assez élevé de 1,55 V vs Li<sup>+</sup>/Li [38, 39]. Ce potentiel élevé garantit des conditions de sécurité car de fait, la formation de SEI (interphase solide entre l'électrode et l'électrolyte, formée par la réduction de l'électrolyte à la surface de l'électrode. Ce concept est détaillé dans la section 1.4.1) est atténuée et le développement de dendrites, problème typique dans les anodes à base de carbone, est évité. Cependant, la faible capacité théorique de 175 mAh.g<sup>-1</sup> et la faible conductivité électronique de l'ordre de 10<sup>-13</sup> S.cm<sup>-1</sup> limite la capacité à fort régime de charge/décharge [40]. Pour résoudre ces problèmes, deux approches ont été proposées : La première consiste à améliorer la conductivité électronique du LTO par modification de surface [40], la seconde consiste à améliorer la diffusion de l'ion lithium en réduisant le LTO à l'échelle nanométrique [41]. Du LTO nano-cristallin, avec des tailles de particules entre 20 et 50 nm, ainsi qu'une morphologie très poreuse, ont permis d'obtenir une capacité de décharge à 0.5 C de 170

$\text{mAh.g}^{-1}$ , très proche de la valeur théorique maximale, avec des capacités stables en cyclage de 140 et 70  $\text{mAh.g}^{-1}$  à des régimes de charge/décharge de 10 et 100C, respectivement.

### 1.3.2.5 Alliages

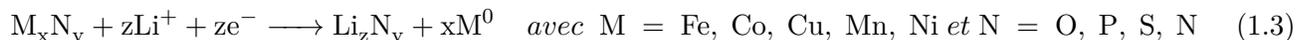
Afin de répondre au problème d'autonomie des véhicules électriques, où la capacité spécifique est le paramètre fondamental à prendre en compte, la solution des matériaux d'alliage a été développée. Les matériaux permettant la formation d'alliage avec le lithium sont, par exemple, le silicium, le germanium, l'oxyde de silicium SiO et l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ). La réaction globale peut être décrite par l'équation 1.2 :



Leurs capacités théoriques varient de 715  $\text{mAh.g}^{-1}$  pour l'oxyde d'étain jusqu'à 4200  $\text{mAh.g}^{-1}$  pour le silicium [42]. Même si ces matériaux peuvent fournir une bien plus grande capacité spécifique que le graphite, leur principal inconvénient est une forte expansion (resp. contraction) du volume lors de la lithiation (resp. délithiation). Cette expansion génère des pertes de contact électrique ainsi qu'une (re-)formation permanente de l'interphase électrode-électrolyte (SEI, cf. 1.4.1), entraînant de fait une forte irréversibilité [42]. La réduction de la taille des particules à l'échelle nanométrique, ainsi que la réalisation de structures complexes avec notamment des combinaisons avec des matrices carbonées, ou la création de nanofils et nanotubes ont été proposées pour surmonter ces problèmes [42, 43]. Le silicium et le  $\text{SnO}_2$  semblent être les matériaux les plus prometteurs pour de futures applications dans les batteries au lithium. Le germanium, bien que possédant de meilleures propriétés électroniques et électrochimiques, est un élément cher et relativement rare en terme d'abondance, ce qui pourrait empêcher son application de masse dans les batteries Li-ion [31].

### 1.3.2.6 Matériaux de conversion

Le mécanisme réactionnel de ces composés implique la réduction du métal de transition avec la décomposition des composés lithiés [44]. Les anodes basées sur ces composés présentent des capacités réversibles élevées (de 500 à 1000  $\text{mAh.g}^{-1}$ ) en raison du nombre supérieur d'électrons impliqués dans les réactions de conversion (habituellement deux au lieu d'un). Les réactions de conversion électrochimique peuvent être décrites par l'équation 1.3 :



Toutefois, ces matériaux sont encore loin d'une application commerciale en raison notamment de la faible rétention de capacité et d'un important hystérésis en tension [45].

### 1.3.3 Matériaux passifs

Dans les batteries Li-ion, les électrodes sont le plus souvent des matériaux composites constitués d'un (ou plusieurs) matériau actif (entre 80 et 95 % de la masse totale de l'électrode), de liant polymère (<10%) et de carbone (<10%). Ces derniers sont ajoutés afin d'assurer une cohésion entre les particules et une conduction électronique et thermique suffisante, lors du fonctionnement de la batterie. Les performances globales de la cellule (densité d'énergie, durée de vie en cyclage, taux de décharge) sont fortement liées à une formulation optimisée d'électrode [46]. A l'échelle industrielle, les densités d'énergie des batteries Li-ion sont maximisées pour obtenir plus d'autonomie en fonctionnement. La proportion de matériau inactif est donc gardée la plus basse possible, adaptant ainsi la formulation de façon spécifique au matériau actif utilisé (LCO, LMP, LMO, NMC, etc.), et selon l'application visée (téléphone cellulaire, véhicules électriques, etc.). Dans les batteries modernes, différents types de carbones peuvent être utilisés, tels que le graphite, le carbone black ou des fibres de carbone. Ces carbones conducteurs électroniques présentent différentes propriétés électrique, morphologique et mécanique. Le carbone black et les fibres de carbones présentent des propriétés complémentaires intéressantes pour le design des électrodes. Les fibres de carbone créent un chemin de percolation électronique entre les particules, tandis que le carbone black améliore le transfert de charge à la surface du matériau actif, le contact particule-particule et le contact électrique avec le collecteur de courant [47]. Cette combinaison crée un réseau électronique percolant à travers l'électrode massive et contribue à diminuer la résistance interne de la cellule.

Les liants polymères permettent un contact intime entre les particules actives et les additifs carbonés, et assurent également l'adhésion de l'électrode au collecteur de courant. Le polyfluorure de vinylidène (PVdf) et le polytétrafluoroéthylène (PTFE) sont des liants fréquemment utilisés pour leurs excellentes propriétés filmogènes et leur stabilité électrochimique [48, 49].

### 1.3.4 Électrolytes liquides

L'électrolyte permet le transport des ions  $\text{Li}^+$  de l'électrode positive à la négative tout en assurant une isolation électronique. Les électrolytes conventionnels comprennent généralement un sel de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ , etc.) dissout dans un solvant, généralement aprotique et apolaire. L'emploi de tels anions super-acides permet d'obtenir une faible coordination avec le  $\text{Li}^+$ , et ainsi d'assurer une bonne dissociation du sel. Cet arrangement particulier va jouer sur les propriétés de transport du lithium. L'utilisation de solvants possédant une importante constante diélectrique permet une bonne solvation de l'ion et d'augmenter sa dissociation. L'électrolyte doit également avoir une bonne conduction ionique

et donc une faible viscosité. Afin d'obtenir ces propriétés, on retrouve fréquemment un mélange d'éthylène carbonate (EC) possédant une constante diélectrique de  $95.3 \text{ F.m}^{-1}$  [50] et du diméthylcarbonate (DMC) possédant une viscosité de  $0.623 \text{ mPa.s}$  à  $25^\circ\text{C}$  [51]. Une bonne conduction ionique est nécessaire pour assurer un transport suffisamment rapide de lithium lors d'applications en puissance. La conductivité du cation  $\text{Li}^+$ , définie comme le produit de la conductivité totale par le nombre de transport du  $\text{Li}^+$  ( $t_{\text{Li}^+}$  ou simplement  $t^+$ ), permet de déterminer si la conduction ionique est majoritairement assurée par le cation ou l'anion. Un électrolyte possédant une conductivité ionique excellente ne sera pas très bon si le  $t_{\text{Li}^+}$  est proche de 0, et donc le transport de charge est principalement assuré par l'anion ( $t^- \approx 1$ ). L'électrolyte doit également être stable, c'est à dire non réactif avec les autres composants de la cellule, et dans la fenêtre de potentiel utilisée lors des réactions de charge/décharge de la batterie. Il faut également qu'il résiste à des températures élevées, sachant que la fenêtre de stabilité électrochimique (cinétique) peut être considérablement réduite avec l'augmentation de quelques degrés seulement, ou en présence d'impuretés. En outre, l'utilisation de lithium métal ou de graphite à la négative, ou d'électrode à haut potentiel à la positive, impose un fonctionnement de la cellule en dehors de cette fenêtre de stabilité, générant ainsi une réactivité de l'électrolyte vis à vis des électrodes. Cela se traduit par la dégradation / réaction de l'électrode et/ou de l'électrolyte, générant de nouvelles espèces à la surface des électrodes. Ces espèces peuvent former un film continu et passivant, nommé Solid Electrolyte Interphase (SEI) [52]. Ces films entraînent un abaissement du potentiel de surface de l'électrode, ce qui limite par la suite l'évolution de ces films. Les concepts de SEI sont extrêmement importants pour la technologie Li-ion actuelle car, comme le montre la figure 1.9, les électrolytes conventionnels ont une fenêtre de stabilité réduite par rapport aux potentiels des négatives et des positives actuellement en développement [53].

## 1.4 Interfaces électrode/électrolyte

### 1.4.1 Solid Electrolyte Interphase (SEI)

Le concept de SEI repose historiquement sur la formation spontanée d'un film passif lors de la mise en contact d'électrolyte non aqueux avec des alcalino-terreux [52]. Cette couche est composée de produits insolubles due à la réaction du métal avec l'électrolyte. Le film agit comme interphase entre le métal et la solution, avec les propriétés d'un électrolyte solide. Il est donc isolant électronique et conducteur ionique ( $t^+=1$ ). Selon Peled [52], si l'électrolyte possède un nombre de transport anionique ( $t^-$ ) élevé, la décharge de la batterie entraînera une injection d'anions dans la SEI, conduisant à un épaissement, voir

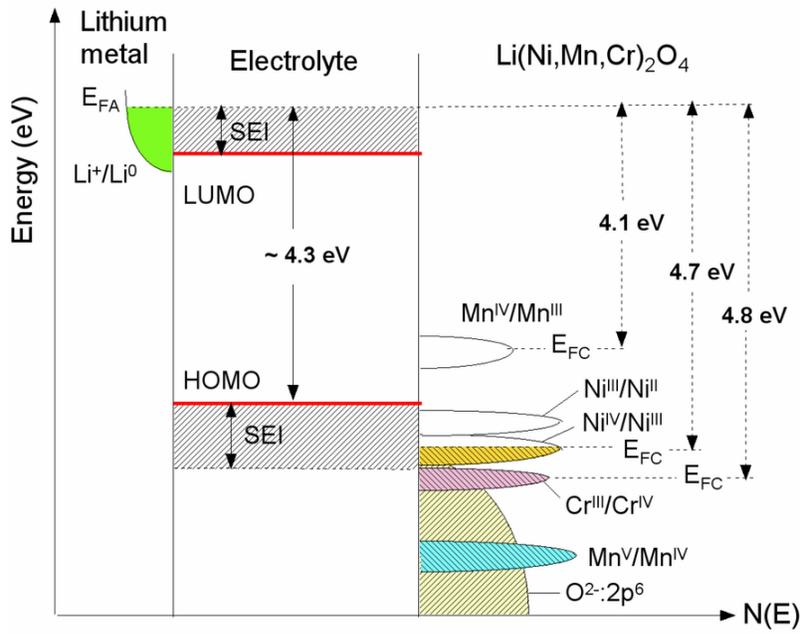


FIGURE 1.9 – Diagramme montrant les densités d'états électroniques et les énergies de Fermi pour une électrode haut potentiel vs Li métal (spinelite  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5-y}\text{Mn}_{1.5-y}\text{Cr}_{2y}\text{O}_4$ ).  $E_{FA}$  (resp.  $E_{FC}$ ) correspond à l'énergie de Fermi de l'anode (resp. la cathode). La SEI, perméable au lithium, préserve la réversibilité de la réaction électrochimique. [53].

au blocage total de l'électrode. Il propose un contrôle de l'épaisseur de la SEI par réduction au maximum du  $t^-$  et par augmentation du  $t^+$  proche de 1, ainsi qu'en en réduisant la résistivité par un dopage de la SEI, pour éviter la formation de courts-circuits à l'intérieur de la SEI entraînant la consommation irréversible de lithium. En 2000, Aurbach et al. [54] ont pu lister une partie des composants de la SEI formé lors de l'utilisation d'électrolyte type EC-DMC/ $\text{LiPF}_6$  avec du lithium métal par des analyses XPS. Les carbonates et le sel subissent des réactions de réduction pour former des composés lithiés insolubles de type  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$  et des alkyl-carbonates de lithium, mais aussi des gaz tels que  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_x$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ , etc. La structure de la SEI semble composée de plusieurs films de différentes nature et compacité, avec la présence de molécules fortement réduites proches du lithium métal, dans une structure plutôt compacte, alors que la partie supérieure, composée de plus grosses molécules semble avoir une structure plus poreuse.

Lorsque le potentiel devient inférieur à environ 1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , il y a formation de SEI. L'utilisation de graphite comme électrode négative résulte également dans la formation d'une SEI en surface de l'électrode car leur potentiel est proche de 0 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Du côté de l'électrode positive, l'utilisation d'électrode à haut potentiel entraîne également une réactivité vis-à-vis de l'électrolyte. Par exemple, Yang et al. [55] ont détecté, par spectroscopie infra-rouge et par des analyses XPS, l'apparition de polymères d'éthylène carbonate en surface d'une électrode de  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , dès lors que le potentiel de l'électrode atteint 4.7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . L'épaisseur de polymère généré semble être une fonction du potentiel de l'électrode.

Markevich et al. [56] confirment également la présence de polycarbonates en surface d'électrodes de  $\text{LiCoPO}_4$ , après cyclage à 5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . L'utilisation de fluoro-éthylène carbonate (FEC) leur permet de gagner en cyclabilité. Ils expliquent ce résultat par la formation d'une SEI plus stable, contenant plus de polymères de type PEO (oxydes de polyéthylène) et de carbonates inorganiques. Le sel peut également influencer la stabilité des solvants et donc la formation de la SEI, car les produits d'oxydation vont être différents, et générés en quantités différentes selon le sel utilisé. Par exemple l'oxydation de propylène carbonate (PC) en présence de  $\text{ClO}_4^-$  conduit à une décomposition plus intense qu'avec l'utilisation de  $\text{PF}_6^-$  [57].

### 1.4.2 Protection d'électrode

L'analyse précédente nous a permis de localiser la zone critique dans les batteries Li-ion, l'interface électrode/électrolyte. Cette problématique est d'autant plus importante que la tendance actuelle pour maximiser les performances des matériaux consiste à diminuer la taille des particules d'électrode, ce qui augmente le rapport surface sur volume. Cette approche permet notamment de diminuer les distances de diffusion du lithium et de diminuer l'impact des changements volumiques. Malheureusement, l'augmentation de la surface d'électrode conduit, pour les matériaux d'électrode fonctionnant en dehors de la fenêtre de potentiel de l'électrolyte, à une exaltation des processus de dégradation interfaciaux [58].

Au vu de la difficulté de synthèse de nouveaux électrolytes possédant une fenêtre électrochimique de 5V, une partie de la communauté scientifique s'est dirigée vers la modification et la protection de cette interface tant critique. De nombreux additifs aux électrolytes ont été développés dans le but de créer une SEI artificielle contrôlée qui permet de protéger à la fois l'électrode et l'électrolyte de leur mutuelle dégradation [59]. Une autre approche consiste à pré-traiter le matériau d'électrode, en recouvrant sa surface par un film protecteur, généralement inorganique [60]. Ce film doit agir comme une SEI artificielle, c'est-à-dire idéalement être isolant électronique et conducteur ionique (avec  $t^+=1$ ). Il doit également recouvrir uniformément l'électrode afin d'éviter tout contact direct avec l'électrolyte, et être suffisamment mince pour que la diffusion de lithium à travers cette couche ne soit pas limitante.

Dans la littérature, de nombreux rapports font état de protection de surface par dépôt chimique de matériaux inorganiques. Cette technique conduit à des épaisseurs élevées de matériau déposé, avec une conformité très aléatoire. Nous présentons ici des exemples de protections réalisées par des techniques de dépôt telles que l'Atomic Layer Deposition (ALD) ou la pulvérisation cathodique, qui permettent un contrôle de la conformité et de l'épaisseur déposée. Par exemple, Scott et al. [61] et Jung et al. [62] ont

indiqué que le recouvrement de nanoparticules de  $\text{LiCoO}_2$ , ou directement de l'électrode composite avec une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ultra mince, déposée par Atomic Layer Deposition (ALD), offre une amélioration de 250 % de la capacité réversible comparée aux nanoparticules nues. Ils ont conclu que l'alumine peut supprimer les réactions secondaires indésirables et, de ce fait, agir comme une SEI artificielle solide, qui ne réduit pas de façon significative la diffusion du lithium. Li et al [63] ont réalisés divers dépôts d'oxydes de métaux par ALD tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  sur des électrodes de  $\text{LiCoO}_2$ . Le revêtement de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  semble supprimer efficacement les réactions parasites au cours du cyclage électrochimique, montrant de meilleures performances en cyclage que  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ . Cependant, il conduit également à une baisse significative de la capacité initiale, témoignant probablement de l'isolation de certaines particules. Le revêtement de  $\text{ZrO}_2$  avec 2 Cycles ALD est plus efficace pour améliorer la capacité de décharge que le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mais conduit à une très mauvaise tenue en cyclage. Ils ont observé d'une façon générale qu'une épaisseur optimale d'oxyde, ici 2 cycles ALD, conduit aux meilleurs résultats.

Cette approche, qui donne d'excellents résultats sur les oxydes lamellaires, a été étendue aux autres matériaux. Ali Eftekarhi [64] a montré qu'une couche d'alumine déposée par pulvérisation sur  $\text{LiCoPO}_4$  conduit à une amélioration de 25% de rétention de capacité après 50 cycles. Il avance également que cette couche forme une solution solide de type  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4$  à l'interface  $\text{LiCoPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  qui permet une meilleure diffusion des ions lithium. Guan et al. [65] présentent des résultats similaires avec un dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par ALD sur  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et montrent l'importance de l'épaisseur de cette couche. En effet, ils obtiennent de meilleurs résultats avec 10 cycles ALD plutôt qu'avec 20 cycles. Ils en déduisent qu'une épaisseur trop importante crée de la polarisation et augmente la résistance de l'électrode. Ils ont également montré par XPS que la couche d'alumine est partiellement dissoute dans l'électrolyte après 100 cycles de charge-décharge.

Deux aspects fondamentaux du rôle de ces revêtements doivent être discutés ici. Premièrement, et indépendamment de la nature chimique du revêtement, les conditions de synthèse des protections vont entraîner des dépôts de nature différente. En effet, si le revêtement est réalisé *in situ* ou avec un recuit ultérieur, le matériau protecteur pourra diffuser dans le matériau d'électrode sur quelques nanomètres et donc changer la composition de la surface [66]. En revanche une protection de type film polymérique ne modifie en rien la nature chimique de la surface de l'électrode. Deuxièmement, l'épaisseur et la couverture du revêtement protecteur vont influencer les propriétés de transport du matériau de plusieurs ordres de grandeur. Les propriétés de telles coquilles nanométriques peuvent être assez éloignées des propriétés du matériau massif (conduction par effet tunnel, effet de surface, catalyse, etc.). De plus, la stoechiométrie de ces coquilles peut également être différente, avec un taux de défauts probablement élevé, et ainsi présenter

des capacités de conduction ionique du lithium ou de transport électronique éloigné du matériau massif [67, 68, 69].

En terme de couverture, le dépôt d'un film de 1 nm conduirait, dans le cas idéal, à une épaisseur de 6-7 atomes. En réalité, ce type de revêtement est habituellement non couvrant, ou fortement défec-tueux. Ce type de dépôt ultra-mince permet donc de changer les propriétés de transport de la surface du matériau d'électrode, mais également d'augmenter sa surface totale [70]. En revanche on peut supposer qu'il n'empêche que partiellement la dissolution du matériau d'électrode ou les réactions parasites à haut potentiel. Pour répondre à ces problématiques, un revêtement le plus couvrant possible semblerait bien plus pertinent [66].

On peut regretter, au vu du nombre d'études ayant utilisé cette approche et présentant des amélio-rations de durée de vie de matériau d'électrode, que très peu seulement se penchent d'une manière plus fondamentale sur les propriétés physiques de ces couches ultra-minces, leurs stabilités et leurs mécanismes de protection lors de cyclage électrochimique [69, 71, 72, 73].

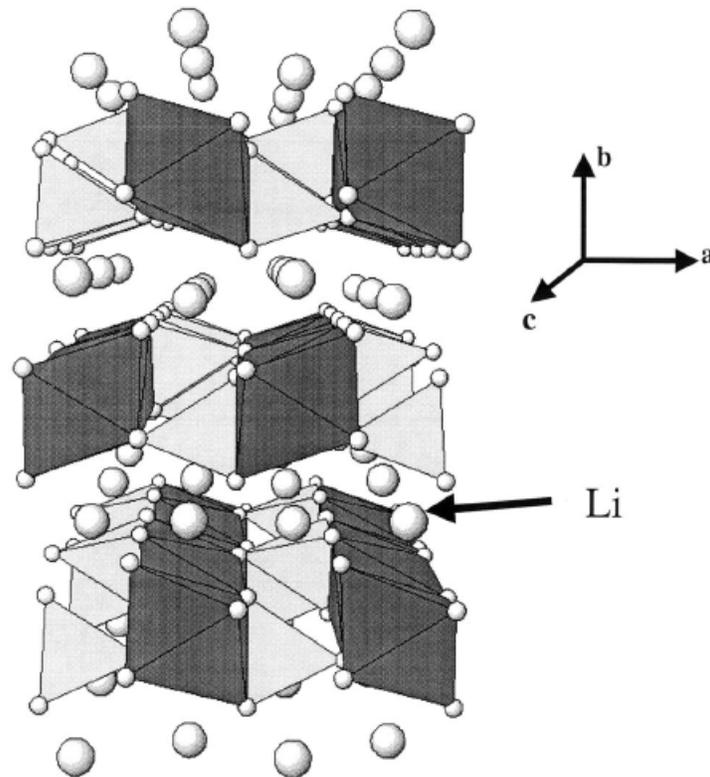
La technique d'ALD semble être une technique particulièrement intéressante pour le contrôle qu'elle offre sur la conformité et l'épaisseur du dépôt protecteur. Comme nous utiliserons cette technique pour optimiser les interfaces des matériaux d'électrode étudiés, elle sera discutée plus en détail dans la partie 1.7. Avant cela, les deux matériaux d'électrode positive synthétisés au cours de ces travaux sont présentés dans les sections suivantes.

## 1.5 LiCoPO<sub>4</sub>

### 1.5.1 Propriétés structurales

Le LiCoPO<sub>4</sub> (LCP) cristallise dans une maille orthorhombique (olivine) décrite par le groupe d'espace Pnma ou Pnmb [74]. Le cristal est constitué d'octaèdres CoO<sub>6</sub> dont les angles sont partagés avec les tétraèdres PO<sub>4</sub> [19]. Cet arrangement forme un réseau tridimensionnel avec des canaux occupés par les ions Li<sup>+</sup>, selon les axes [010] et [001] (figure 1.10). Cet arrangement étant identique à la structure LFP, on peut supposer que la conductivité ionique s'effectue majoritairement selon l'axe [010], de manière unidimensionnelle [74].

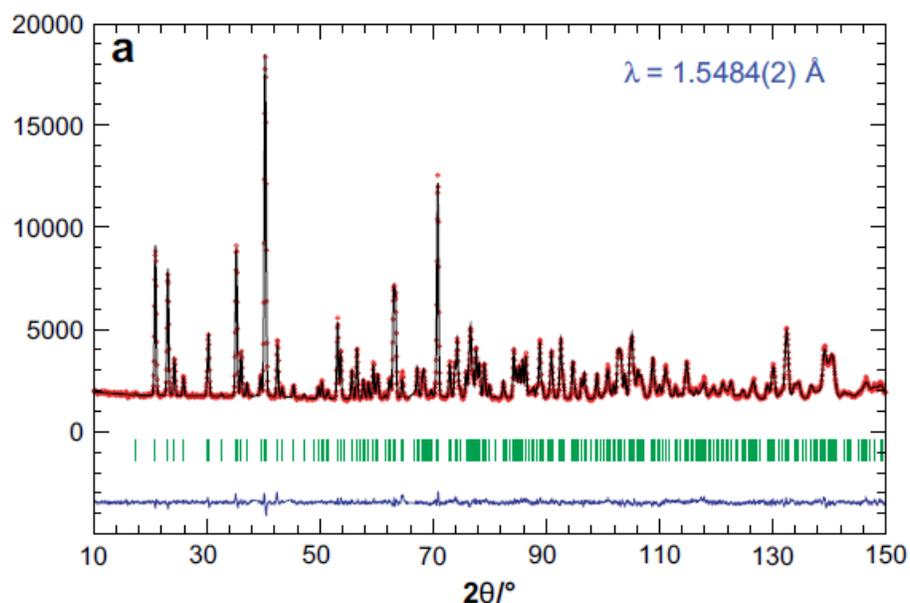
Le LCP peut-être obtenu sous air, sous gaz inerte voir légèrement réducteur (mélange Ar/H<sub>2</sub>) à des

FIGURE 1.10 – Structure du  $\text{LiCoPO}_4$  [19].

températures extrêmement variables selon la voie de synthèse utilisée [74]. L'utilisation de gaz inerte permet d'obtenir la phase LCP dès  $200^\circ\text{C}$ , avec dépôt par spray pyrolyse [75]. D'une manière générale, lorsque l'on augmente la température de recuit sous gaz inerte, on diminue le volume de maille [74]. Cette tendance n'est pas vérifiée lors de recuit sous air, avec un volume de maille pouvant aller de  $282$  à  $285 \text{ \AA}^3$  selon le type de synthèse, sur une gamme de température de  $400$  à  $800^\circ\text{C}$ . L'utilisation de températures supérieures à  $800^\circ\text{C}$  semble conduire à une expansion de la maille. En effet, Okada et al. [14] et Prabu et al. [76] reportent un volume de maille de  $288 \text{ \AA}^3$  pour du  $\text{LiCoPO}_4$  recuit sous air à  $850^\circ\text{C}$ .

La figure 1.11 présente un diagramme de diffraction des neutrons obtenu à partir de poudre de LCP synthétisée par méthode Pechini [77].

Tian et al. [78] ont réalisés l'affinement Rietveld de la structure obtenue par diffraction des neutrons sur monocristal de LCP, et donnent les paramètres de maille suivant :  $a = 10.159 \text{ \AA}$ ;  $b = 5.90 \text{ \AA}$ ;  $c = 4.70 \text{ \AA}$ , correspondant à un volume de maille de  $281.71 \text{ \AA}^3$ . Les calculs DFT menés par Olivier Lebacqz et al. [79] prédisent assez justement ce volume avec une valeur théorique de  $274 \text{ \AA}^3$ .

FIGURE 1.11 – Diagramme de diffraction des neutrons du  $\text{LiCoPO}_4$  [77].

## 1.5.2 Activité électrochimique

### 1.5.2.1 Conductivité électronique et ionique

Différentes équipes ont effectué des mesures de conductivité électronique qui ont conduit à des valeurs assez disparates. Plusieurs groupes reportent une conductivité de l'ordre de  $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$  [80, 81] tandis que d'autres donnent des valeurs de l'ordre de  $10^{-16} \text{ S.cm}^{-1}$  [82]. La différence s'explique par l'analyse des résultats de conductivité en impédance. En effet, lors de telles mesures, on enregistre une conductivité correspondant à la conductivité totale (ionique et électronique), avec généralement deux contributions pouvant être attribuées au matériau lui-même et aux joints de grain. Une attribution erronée des différentes contributions dans le circuit équivalent peut donc fortement modifier les résultats (voir annexe C.3). Malgré cette discordance, les valeurs obtenues reflètent le caractère fortement isolant du LCP.

Le LCP semble être un conducteur majoritairement ionique avec des valeurs de conductivité de l'ordre de  $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante ( $27^\circ\text{C}$ ) [76].

### 1.5.2.2 Mécanismes d'insertion et désinsertion du lithium

L'activité électrochimique du LCP a été prouvée, en 2000, par Amine et al. [19]. Le lithium est extrait et se réinsère de manière réversible autour de 4.8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Une capacité de décharge de  $70 \text{ mAh.g}^{-1}$

est obtenue lors du 1er cycle, très éloignée des 167 mAh.g<sup>-1</sup> théorique. Par la suite, Bramnik et al. [83] ont montré, au moyen de techniques électrochimiques couplées à la DRX, que la délithiation et la ré-insertion du lithium se produisaient en 2 étapes avec l'apparition d'un composé intermédiaire :



Le passage par un composé défini est confirmé par Ehrenberg et al. [77] grâce à des analyses de diffraction des neutrons et des rayons X. Strobridge et al. [84] ont montré, grâce à une analyse des spectres RMN du lithium et du phosphore, que la stoechiométrie du composé intermédiaire était plus exactement Li<sub>2/3</sub>CoPO<sub>4</sub>. En couplant des analyses RMN et DRX, ils ont pu prouver que la délithiation du LCP implique deux mécanismes biphasés définis par la réaction suivante :



Il est intéressant de comparer ces travaux avec ceux de Florent Bouchet et al. [85] sur le NaFePO<sub>4</sub>, qui montre un mécanisme de désodation étonnement similaire.

Malgré ses capacités théoriques intéressantes, le LCP souffre de trois problèmes majeurs : une quantité de lithium extraite bien inférieure à 1, une perte de capacité extrêmement rapide lors du cyclage ainsi qu'un rendement faradique très faible au premier cycle [86]. La figure 1.12 permet de visualiser la part importante d'oxydation irréversible au cours du premier cycle, ainsi que la rapide perte de capacité en cyclage. Les meilleures capacités de décharge obtenues expérimentalement avec le LCP sont de l'ordre de 130-140 mAh.g<sup>-1</sup> [87, 88], encore bien éloignées des 167 mAh.g<sup>-1</sup> théoriques.

### 1.5.3 Mécanismes de dégradation

L'origine de la perte de capacité en cyclage peut-être due, comme le montrent les travaux des équipes de Truong et al. et de Boulineau et al. [90, 91, 92], à une relocalisation des atomes de cobalt dans les sites laissés vacants par la désinsertion du lithium. En effet, alors que le matériau de départ ne contient pas de défauts en proportion significative, après le premier cycle de charge/décharge, ces défauts deviennent observables et, après 30 cycles, ils sont obtenus dans une proportion d'environ 25%. En conséquence, la mobilité et la diffusion du lithium s'en trouvent fortement affectées. Boulineau et al. [92] ont montré que

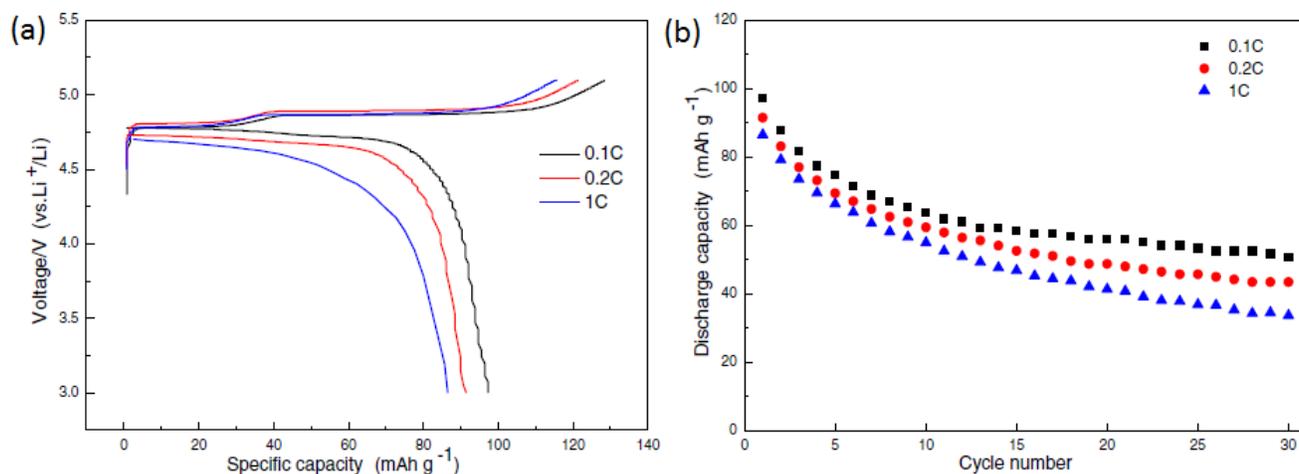
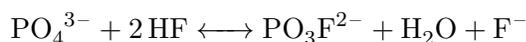
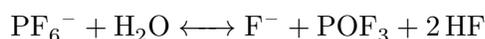


FIGURE 1.12 – Propriétés électrochimiques du  $\text{LiCoPO}_4$  vs lithium, (a) courbe de charge-décharge au premier cycle, (b) cyclabilité [89].

le saut d'un cobalt en site lithium n'est pas très énergétique, si le cobalt est au degré +III. Lors de la charge, le cobalt passe du degré +II au degré +III, et son rayon ionique varie de 74 à 63 pm. Le rayon ionique du  $\text{Li}^+$  étant de 60 pm, on peut supposer que le  $\text{Co}^{\text{III}}$  peut occuper un site lithium sans grande déformation de la structure environnante. Une autre raison pour la perte de capacité est avancée par Markevich et al. [93]. Dans ces travaux, ils montrent que l'utilisation de sel fluoré  $\text{LiPF}_6$ , en présence de molécules d'eau, mènent à la formation de HF qui va ensuite induire une attaque nucléophile par l'anion  $\text{F}^-$  sur l'atome de phosphore via le mécanisme suivant :



Cette attaque conduit à la rupture des liaisons P-O des groupements phosphates avec formation de sel  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ . La destruction progressive de la surface de l'électrode est accompagnée d'une déplétion en lithium, et conduit à une dégradation de la structure du matériau. L'utilisation de séparateur en fibre de verre, afin de piéger les molécules de HF, permet d'améliorer significativement la cyclabilité du matériau [94]. Ces phénomènes, couplés à une efficacité coulombique faible due aux oxydations parasites de l'électrolyte à haut potentiel, constituent un véritable défi pour rendre le matériau viable industriellement.

### 1.5.4 Amélioration des performances

De nombreuses synthèses optimisant la taille des particules, ainsi que l'enrobage des particules par du carbone [88, 95], permettent de gagner en capacité et en stabilité lors du cyclage électrochimique. Différents dopages avec de l'yttrium, du fer, du vanadium [87, 96, 97] permettent d'améliorer les propriétés électrochimiques du  $\text{LiCoPO}_4$ , et de limiter l'effondrement de la capacité au cours des cycles de charge/décharge. Une des solutions les plus prometteuses reste un enrobage (au carbone ou autre) contrôlé et homogène de l'électrode, permettant de limiter les réactions parasites en surface tout en améliorant la conductivité électronique de surface du matériau (figure 1.13-b).

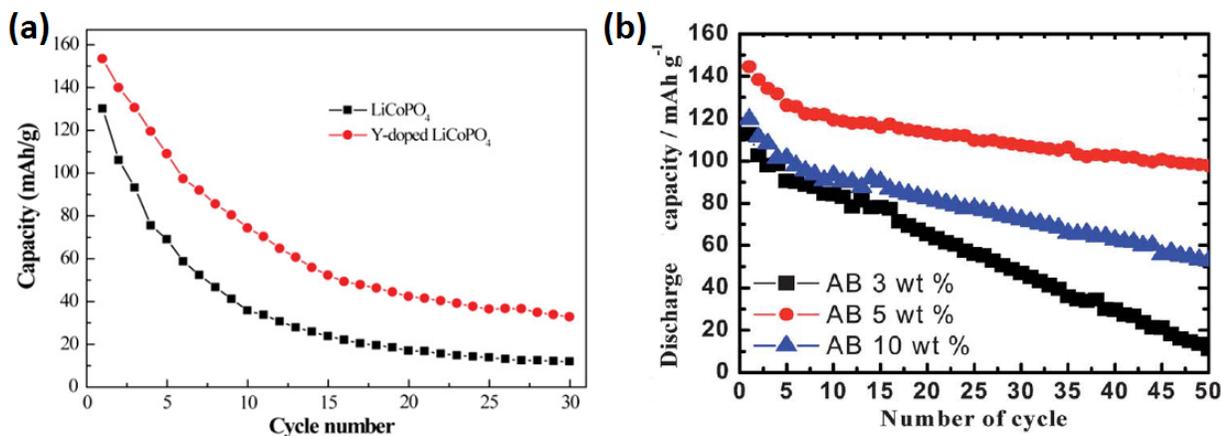


FIGURE 1.13 – Amélioration des performances du  $\text{LiCoPO}_4$  par (a) dopage à l'yttrium [87] (b) enrobage de carbone [98].

## 1.6 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

En substituant un quart des atomes de manganèse par du nickel dans la structure  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , on obtient le spinelle  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO). L'intérêt principal de ce matériau est son double plateau situé à 4,7 V et 4,8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , résultant respectivement de l'oxydation du  $\text{Ni}^{\text{II}}$  en  $\text{Ni}^{\text{III}}$  puis en  $\text{Ni}^{\text{IV}}$  [99]. L'accès à ces deux couples redox avec une faible différence de potentiel entre les deux, couplé à une capacité théorique de  $147 \text{ mAh.g}^{-1}$ , offre une densité d'énergie d'environ  $650 \text{ Wh.kg}^{-1}$  de matériau actif, avec une électrode négative en lithium métal.

### 1.6.1 Propriétés structurales

Le LNMO peut cristalliser dans une structure cubique faces centrées Fd-3m (spinelle désordonnée), ou cubique simple  $\text{P4}_3\text{32}$  (spinelle ordonnée). Ces deux structures sont représentées sur la figure 1.14. Pour la structure Fd-3m, les lithiums sont situés dans les sites 8a de la structure tandis que le manganèse et le nickel sont répartis aléatoirement dans les sites 16d. Les oxygènes, en arrangement cubique compact, occupent la position 32e. Dans la structure  $\text{P4}_3\text{32}$ , les manganèses sont répartis dans les sites 12d, tandis que les nickels sont en position 4a. Les oxygènes occupent les positions 24e et 8c. Les lithiums occupent toujours les sites 8a. On a donc un arrangement régulier des nickels et manganèses [100]. Le volume de maille de la phase ordonnée est d'environ  $545 \text{ \AA}^3$  tandis que la phase désordonnée présente un volume de maille d'environ  $548 \text{ \AA}^3$  [101, 102]. Une différence importante entre ces deux structures est l'écart à la stoechiométrie de la structure désordonnée. Dans la structure ordonnée, tous les Mn sont au degré d'oxydation IV, tandis que la structure désordonnée possède une minorité de  $\text{Mn}^{\text{III}}$ . Ces  $\text{Mn}^{\text{III}}$  résultent de la présence de lacunes d'oxygène dans la phase désordonnée, et permettent de compenser les charges, conduisant ainsi à une stoechiométrie  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$  [103]. Le plus grand rayon ionique du  $\text{Mn}^{\text{III}}$  par rapport au  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  semble être la raison du volume de maille légèrement supérieur de la phase désordonnée [104].

Les deux structures sont obtenues en contrôlant le temps, la température ou l'atmosphère du traitement thermique. La figure 1.15 présente les deux diffractogrammes correspondant à chaque structure. La température de début de cristallisation est située autour de  $550^\circ\text{C}$  sous air, et conduit à une phase nanocristalline. En augmentant la température de  $550$  à  $700^\circ\text{C}$ , on augmente la taille des domaines cristallins tout en préservant la structure ordonnée. L'arrangement ordonné des Ni et Mn est énergétiquement favorisé en l'absence de lacunes d'oxygène. Lorsque l'on dépasse  $720^\circ\text{C}$ , on favorise l'apparition des la-

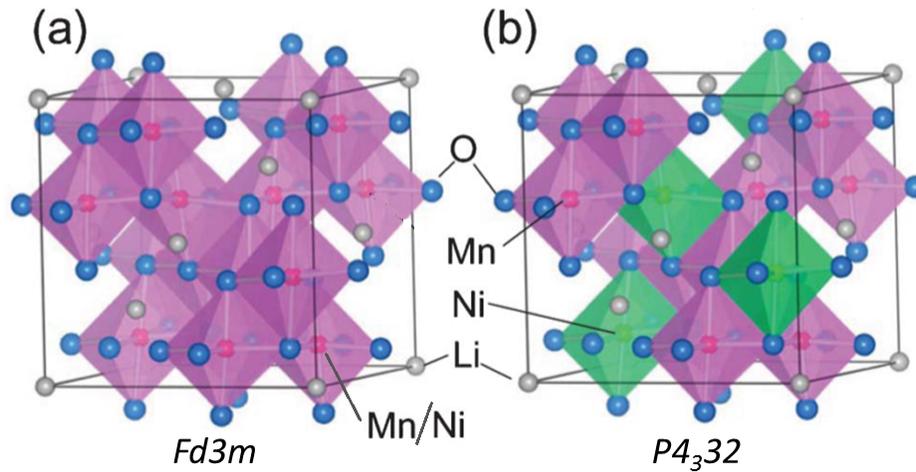


FIGURE 1.14 – LNMO en structure désordonnée (a) et ordonnée (b) d’après [105].

cunes d’oxygène, et donc de  $\text{Mn}^{\text{III}}$ . Ces changements réduisent la barrière énergétique entre les différents arrangements Ni/Mn et donc favorise l’apparition de désordre dans la structure [103]. On peut ré-obtenir de l’ordre dans la structure en effectuant un refroidissement lent et contrôlé, en procédant à un recuit ultérieur ou encore en apportant de l’oxygène lors du traitement thermique. Par exemple, l’équipe de Kim et al. [106] a mis en évidence l’apparition de nano-domaines ordonnés, dans une structure désordonnée, lors d’un post-traitement à  $700^\circ\text{C}$ . La taille de ces domaines peut donc être maîtrisée selon le temps de traitement. Cette souplesse de synthèse permet de jouer à la fois sur la taille des grains et des cristallites, mais aussi sur l’arrangement des cations dans la structure.

La différenciation des deux structures peut être obtenue par diffraction des rayons X (DRX) [108], diffraction des neutrons [106], spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) [108] ou Raman [108]. Dans la structure  $P4_332$ , on observe une diminution du paramètre de maille due à l’absence de  $\text{Mn}^{\text{III}}$ . Dans cette configuration, la mise en ordre des cations manganèse et nickel permet d’observer des pics de sur-structures par DRX. Néanmoins, ils sont difficilement observables à cause du facteur de diffusion très proche du Ni et du Mn. Comme on peut le voir sur la figure 1.16, il est plus aisé de différencier ces deux structures grâce aux modes actifs de la structure  $P4_332$ , visibles en FT-IR ( $464$  &  $555\text{ cm}^{-1}$ ) ou en Raman (notamment division du mode à  $597\text{ cm}^{-1}$  en deux modes à  $591$  &  $609\text{ cm}^{-1}$ ) [109, 108].

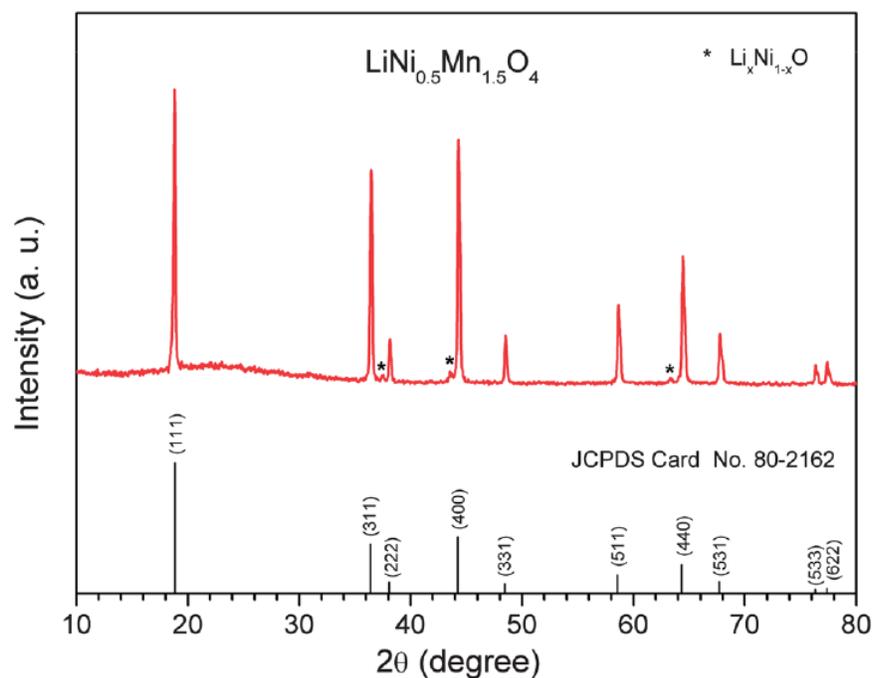
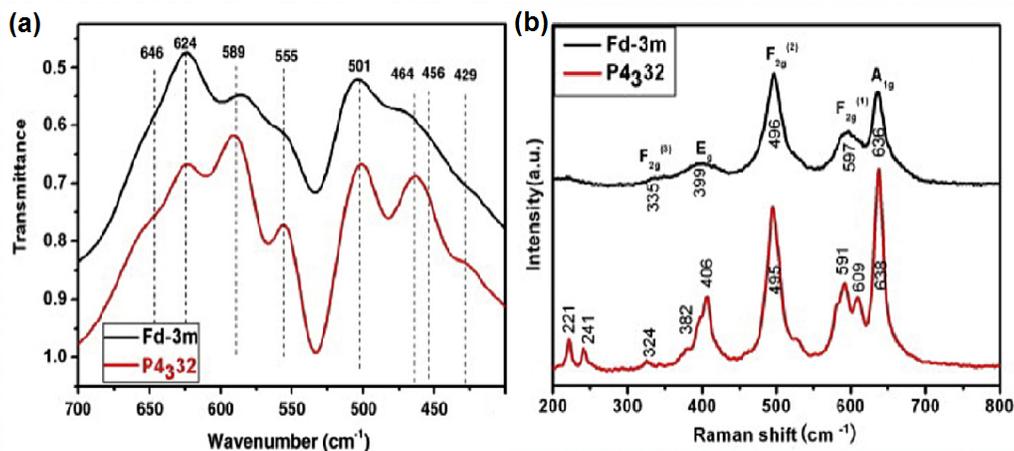

 FIGURE 1.15 – Diffractogramme du  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  contenant une impureté de type  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ , d'après [107]


FIGURE 1.16 – Spectres FT-IR (a) et Raman (b) comparés des phases LNMO ordonnée et désordonnée [108].

## 1.6.2 Activité électrochimique

Les performances électrochimiques des électrodes sont influencées par la cinétique de transfert de charge lors de l'insertion/désinsertion de  $\text{Li}^+$ , par le coefficient de diffusion du lithium en phase solide, et par la conductivité électronique du matériau. Une synthèse des propriétés de transport dans le LNMO est proposée avant d'étudier les mécanismes de délithiation.

### 1.6.2.1 Conductivité électronique

La conductivité électronique à 25°C du LNMO est de l'ordre de  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> pour la phase Fd-3m [108], similaire à celle du spinelle LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, et nettement supérieure à celle des olivines type LiMPO<sub>4</sub> [110]. Cependant, des valeurs plus basses ont été également reportés. Par exemple, Yang et al. [111] ont mesuré une conductivité de  $7,2 \cdot 10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup> pour du LNMO préparé à 850°C sous air pendant six heures (phase désordonnée). La conductivité de la phase ordonnée P4<sub>3</sub>32 semble être plus faible avec des valeurs de l'ordre de  $10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup> [108]. Le transport de charges électroniques semble se faire par sauts de petits polarons entre les orbitales  $e_g$  des nickels [102], comme c'est le cas pour les manganèses de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Dans la structure ordonnée P4<sub>3</sub>32, les atomes de nickel sont entourés d'une matrice de Mn<sup>IV</sup>, sans liaison direct Ni-Ni. Cette configuration implique que plus la structure est ordonnée, plus le saut de polaron est difficile, car il devra franchir une énergie d'activation supérieure due à son environnement chimique. De plus, la phase Fd-3m possède des Mn<sup>III</sup> en début de charge, qui permettent le transfert de charge entre ces ions Mn<sup>III</sup> et les Mn<sup>IV</sup> [102]. La figure 1.17 illustre ces différences de conductivité, en fonction du degré d'ordre de la structure, et en fonction du taux de lithium, donc du degré d'oxydation des métaux de transition. On remarque que la différence de conductivité électronique, initialement de deux ordres de grandeur entre la phase la plus ordonnée et la plus désordonnée, est réduite à moins d'un ordre de grandeur dès lors que tous les Mn sont au degré +IV. La conductivité électronique est donc plus affectée par la présence de Mn<sup>III</sup> et de lacunes d'oxygène que par l'arrangement des cations dans la structure ordonnée.

### 1.6.2.2 Chemins et coefficients de diffusion du lithium

La structure spinelle autorise théoriquement une diffusion tridimensionnelle du lithium, ce dernier se déplaçant d'un site tétraédrique à un autre en passant par un site octaédrique vacant. Cependant selon l'arrangement des métaux de transition environnants, l'environnement chimique de ces différents chemins n'est pas équivalent. Ils présentent des énergies d'activation différentes, ce qui affecte leur probabilité d'utilisation. Plusieurs équipes ont modélisé la structure du LNMO afin de déterminer de façon théorique les valeurs d'énergie d'activation et de coefficient de diffusion de ces différents chemins. Il faut préciser que ces calculs ont été effectués sur des structures ordonnées plutôt que désordonnées, du fait de la complexité de modéliser un arrangement aléatoire des ions Ni et Mn. Seyyedhosseinzadeh et al. [112] ont montré que le LNMO en arrangement P4<sub>3</sub>32 possédait 3 directions possibles de diffusion du lithium, représentées sur la figure 1.18-a. Un de ces chemins présente une énergie d'activation calculée de 7.37 eV, par conséquent, la probabilité de diffusion par ce biais est pratiquement nulle. Les deux autres directions présentent des

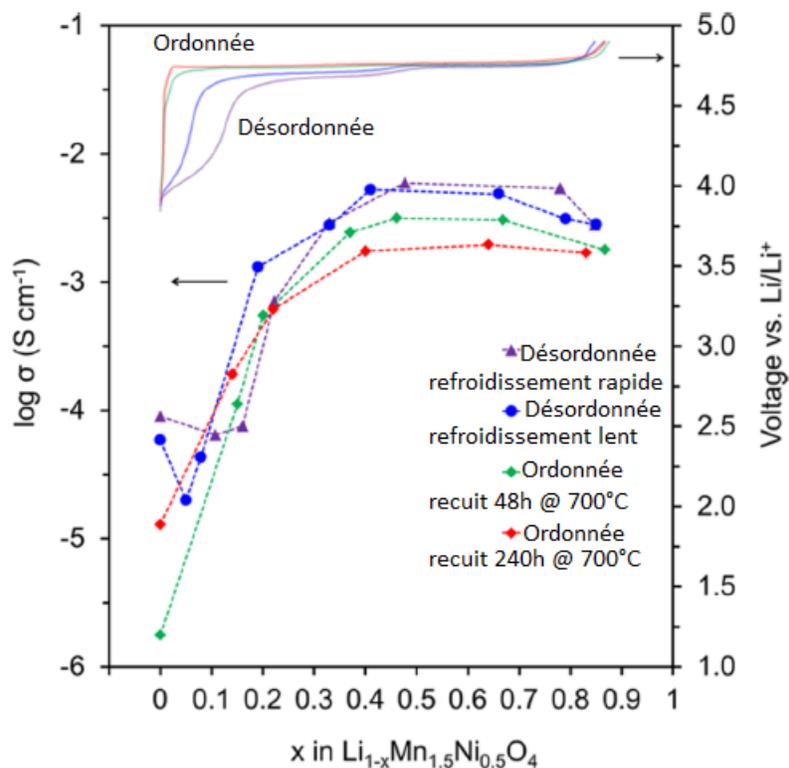


FIGURE 1.17 – Conductivité électronique à 25°C et profil de charge électrochimique d'échantillons de LNMO ordonnés (losanges verts et rouges) et désordonnés (triangles violets, ronds bleus) [102].

énergies d'activation calculées de 0.25 et 0.41 eV. Les coefficients de diffusion à 25°C associés à ces deux trajets sont de  $2,89 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et de  $1,99 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement. Par ailleurs, ils déduisent de mesures chrono-ampérométriques qu'à fort taux de lithium, donc en début de charge, le chemin de faible énergie n'est pas systématiquement accessible et donc l'ion lithium diffuse par les deux chemins. Lorsque la phase est fortement délithiée, la probabilité d'accessibilité du chemin de faible énergie tend vers 1, donc le coefficient de diffusion tend vers la valeur minimale de  $2,89 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . En moyennant ces deux chemins, ils arrivent à un coefficient de diffusion global de  $4,51 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ma et al. [113] obtiennent des résultats peu éloignés sur un LNMO micrométrique et ordonné : Le premier chemin de diffusion étudié, dont le site actif est entouré de 3 Ni et 3 Mn, présente une énergie d'activation qui évolue de 0.416 à 0.536 eV avec la délithiation. Le deuxième chemin, dont le site actif est entouré de 1 Ni et 5 Mn, évolue de 0.351 à 0.305 eV entre la phase riche en lithium et la phase riche en lacunes. Le potentiel électrostatique semble jouer un rôle important ici. D'une façon générale, la diminution du nombre de lithium dans la structure devrait diminuer la répulsion entre eux, et donc abaisser la barrière énergétique. Dans le premier chemin, trois atomes de Ni changent de degré d'oxydation II à IV, ce qui augmente la répulsion électrostatique plus fortement que l'effet de lacunes de lithium. Par conséquent, la barrière totale

le long de ce chemin augmente avec la délithiation. Dans le deuxième chemin, un atome de Ni change de degré d'oxydation II à IV lors de la délithiation, ce qui augmente la répulsion du lithium. Cependant l'effet de l'augmentation de valence du Ni est faible face à la diminution d'interaction entre ions lithium, donc la barrière totale diminue lors de la délithiation. Les diffusivités associées sont de  $1,41 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la phase riche en lithium et  $8,25 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la phase riche en lacunes. Dans le cas de la phase désordonnée, le lithium se déplace également d'un site tétraédrique à l'autre par migration au travers d'un site octaédrique 16c vacant [114] (figure 1.18-b) mais du fait de l'arrangement aléatoire des métaux de transition, il est impossible de prédire le chemin de plus faible énergie. Les valeurs mesurées expérimentalement sont donc des valeurs moyennes des différents chemins utilisés.

La conductivité ionique de la phase désordonnée est estimée supérieure à celle de la phase ordonnée [102, 108], vraisemblablement grâce au volume de maille légèrement supérieur de la phase désordonnée, qui conférerait un meilleur chemin de diffusion aux ions lithium. Cependant cette observation n'est valable que pour un taux de lithium élevé, puisque les deux structures ont un volume de maille identique dès lors que l'on atteint le composé intermédiaire  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  [102]. L'arrangement chimique aléatoire entre Ni et Mn doit probablement impacter les chemins de diffusion du lithium et créer des domaines de conduction de plus faible énergie d'activation.

D'un point de vue expérimental, plusieurs techniques incluant la voltampérométrie cyclique (CV), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et les techniques de titration intermittente (GITT et PITT) ont été appliquées pour estimer le coefficient de diffusion du lithium dans des électrode de LNMO. Comme nous l'avons vu, ce coefficient de diffusion est dépendant de l'état de charge (SOC), de l'arrangement des métaux de transition, mais aussi de la méthode de synthèse utilisée, de la taille des particules, de la qualité de la manufacture des électrodes ou encore de la technique de mesure utilisée. Ainsi, Yang et al. [111] reportent un coefficient de diffusion de  $7,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  par méthode CV. Kovacheva et al. [115] ont déterminé des valeurs de  $10^{-12}$  à  $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour des particules micrométriques, entre 4,6 et 4,8V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Mohamedi et al. [116] mesurent également un coefficient de diffusion qui diminue de plusieurs ordres de grandeur lors de la délithiation. Ils obtiennent, par mesures d'impédance, des valeurs de coefficient de diffusion de  $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la phase lithiée, et de  $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la phase délithiée. Ces résultats pourraient paraître aberrants au vu des calculs théoriques, il convient cependant de noter qu'il s'agit ici de coefficients de diffusion apparents, définis par la première loi de diffusion de Fick, en présence d'un gradient d'activité. Il est possible de déduire du coefficient de diffusion apparent  $\tilde{D}$ , le coefficient d'auto-diffusion du lithium  $D_{\text{Li}}$ , car ils sont tous deux reliés par un facteur thermodynamique

W [117], tel que :

$$\tilde{D} = D_{Li} \cdot \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_{Li}}{d \ln C_{Li}} \right) = D_{Li} \cdot W \quad (1.4)$$

avec  $\gamma_{Li}$  le coefficient d'activité du lithium et  $C_{Li}$  la concentration de lithium dans la phase. Ainsi, Xia et al.[114] ont mesuré, par PITT, un coefficient de diffusion apparent de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la phase riche en lithium et  $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la phase riche en lacunes. Après calcul du facteur thermodynamique grâce à l'équation 1.5 ( $W$  variant entre 0,3 pour  $\delta = 0,4$  et 70 pour  $\delta = 0,85$  dans  $\text{Li}_\delta\text{NMO}$ ), ils obtiennent un coefficient d'auto-diffusion ( $D_{Li}$ ) de l'ordre de  $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la phase lithiée, et de  $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la phase délithiée. Nous reviendrons plus en détail sur ces équations et les valeurs obtenues dans le chapitre 2.

$$W = - \frac{F \delta \Delta E}{RT \Delta \delta} \quad (1.5)$$

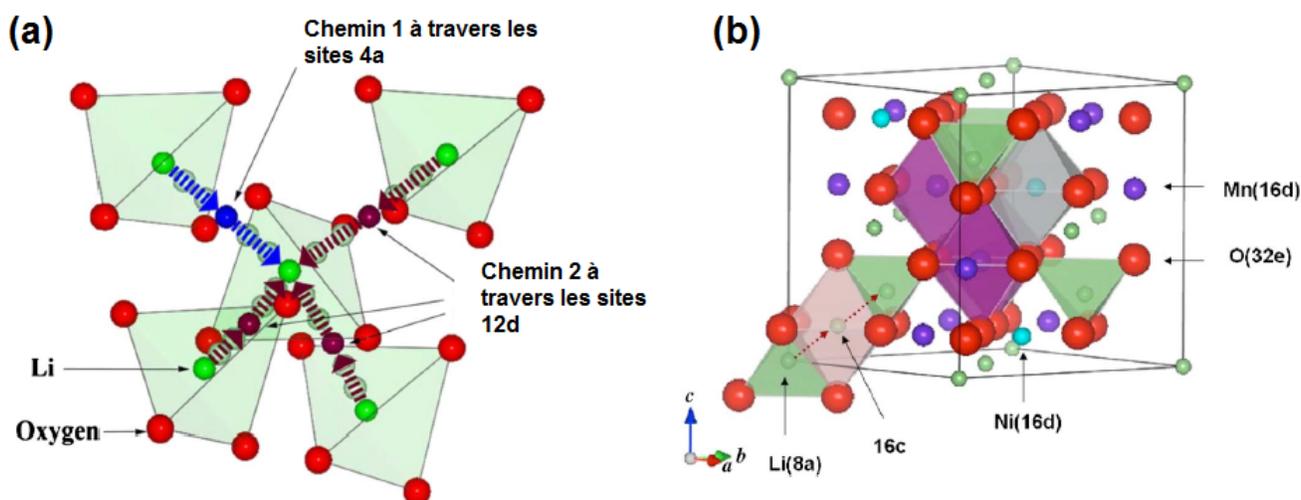


FIGURE 1.18 – Représentation des deux chemins de diffusion du lithium dans le LNMO ordonné (a) [113]; Chemin tridimensionnel dans le LNMO désordonné (b) [114]

### 1.6.2.3 Mécanismes d'insertion et désinsertion du lithium

Le composé  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  peut être oxydé jusqu'à  $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  au potentiel de 4,8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , mais il peut également être réduit autour de 2,5 V puis 1,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , et accepter jusqu'à 2,5  $\text{Li}^+$  par formule, comme le montre la figure 1.19 [101]. Dans cette étude bibliographique, l'attention est portée sur la zone haut potentiel car les expériences qui ont été menées dans le cadre de cette thèse ont été réalisées à un potentiel supérieur ou égal à 3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

Terada et al. [118] ont montré que le double plateau aux alentours de 4,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  est dû aux deux couples redox  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$  et  $\text{Ni}^{\text{IV}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ , tandis que le plateau à 4,1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  de la phase désordonnée

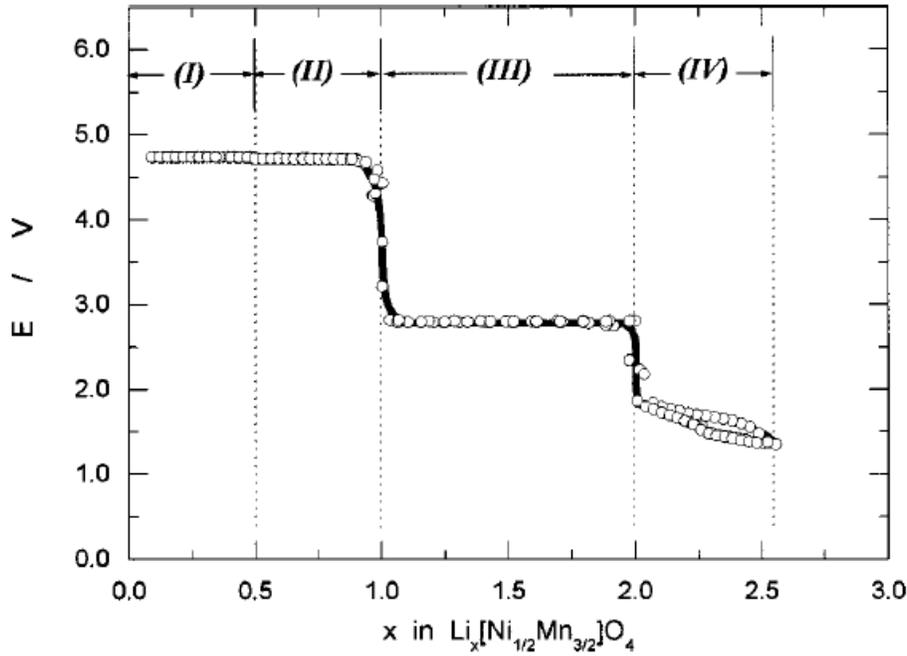
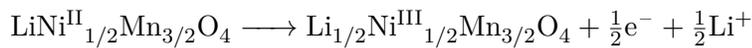


FIGURE 1.19 – Comportement électrochimique du LNMO en structure ordonnée entre 1 et 5V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , d'après [101].

correspond au couple  $\text{Mn}^{\text{IV}} / \text{Mn}^{\text{III}}$ . Pour une composition idéale  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , i.e. en l'absence de toute déviation par rapport à la stoechiométrie, l'état d'oxydation du Mn est uniquement au degré +IV. Cela se traduit par l'absence de plateau à 4.1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . La longueur de ce plateau reflète donc la proportion des  $\text{Mn}^{\text{III}}$  présents dans la structure.

La figure 1.20 présente les comportements électrochimiques caractéristiques de ces différentes structures [119]. Le double plateau résultant de la double oxydation du nickel, traduit le passage par un composé intermédiaire. La réaction globale de délithiation peut s'écrire de la manière suivante :



La figure 1.21 illustre les mécanismes de délithiation. Ceux-ci s'avèrent être différents pour l'une ou l'autre des deux structures [119]. La phase ordonnée suit un processus biphasé pour les deux réactions écrites ci-dessus, on a donc trois composés définis lors de délithiation à faible régime. La structure désordonnée semble, elle, former une solution solide lors de la première oxydation  $\text{Ni}^{\text{II}} \longrightarrow \text{Ni}^{\text{III}}$ , puis une réaction biphasée pour la deuxième oxydation  $\text{Ni}^{\text{III}} \longrightarrow \text{Ni}^{\text{IV}}$  [102, 108]. Ces résultats ont été confirmés même lors de charge rapide (1C) [120]. L'accès à cette solution solide semble donc être lié au degré de

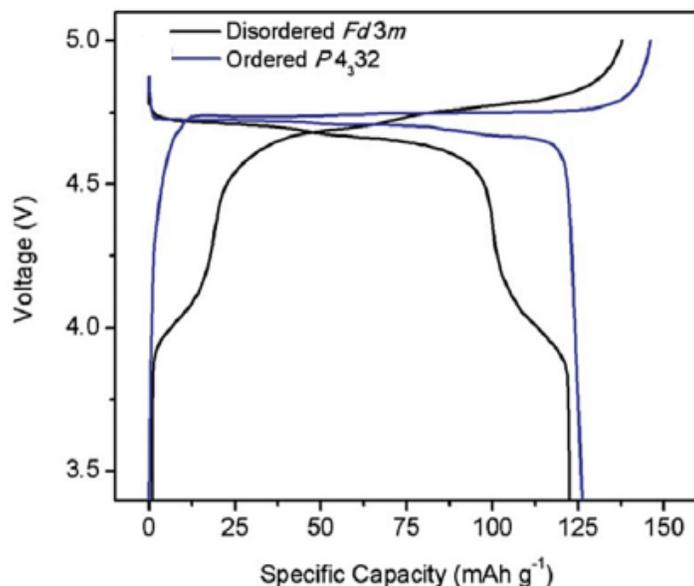


FIGURE 1.20 – Charge - décharge du LNMO en structure ordonnée et désordonnée, d'après [119].

désordre dans la structure.

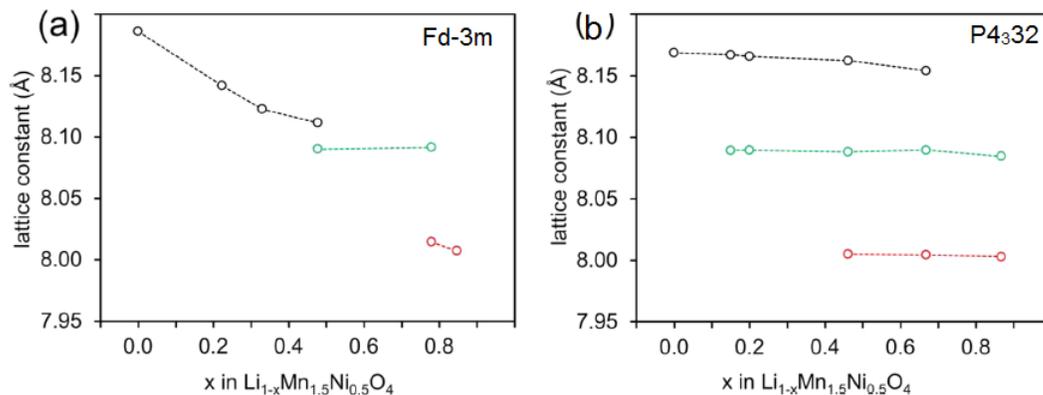


FIGURE 1.21 – Paramètres de mailles en fonction du taux de lithium, déterminés par DRX, pour le LNMO désordonné (a) et ordonné (b) [102].

La transition entre les phases  $\text{LiNMO}$  et  $\text{Li}_{1/2}\text{NMO}$  semble plus rapide que celle entre  $\text{Li}_{1/2}\text{NMO}$  et  $\text{NMO}$  avec des énergies d'activation de 0.27 et 0.5 eV, respectivement [121]. Ce comportement permet d'expliquer l'asymétrie observée entre charge et décharge à fort régime.

Les valeurs de potentiel de réaction pour les transitions de phase sont si proches que les deux transitions peuvent se produire simultanément dans des conditions de régime élevé, avec une polarisation suffisante. Lors de la charge, les facteurs cinétiques suggèrent que la première transition de  $\text{LiNMO}$  vers  $\text{Li}_{1/2}\text{NMO}$  est presque achevée alors que la transition de  $\text{Li}_{1/2}\text{NMO}$  vers  $\text{NMO}$  commence à peine. La transition

se fait donc étapes par étapes. Pendant la décharge, il serait probable que la première transition, entre la phase NMO et la phase  $\text{Li}_{1/2}\text{NMO}$ , et la seconde transition du  $\text{Li}_{1/2}\text{NMO}$  au NMO se produisent simultanément en raison des cinétiques décrites ci-dessus. Cela aurait pour conséquence la coexistence de trois phases dans une seule particule, ce qui générerait de très fortes contraintes. En fait, similairement au cas du LFP, il semblerait que dans le cas d'une décharge suffisamment rapide, la transition de phase du NMO au  $\text{Li}_{1/2}\text{NMO}$  soit accélérée par l'apparition d'intermédiaires réactionnels, témoin d'une solution solide plus favorable cinétiquement [122]. Cependant ce point est encore en discussion dans la littérature et nécessitera des études complémentaires.

De manière générale, le gain d'ordre dans la structure diminue les capacités en puissance du matériau. Cet effet est d'autant plus visible sur les structures possédant un haut degré d'ordre cationique (post-traitement à  $700^\circ\text{C}$  de plus de 100 h) [102]. Les travaux de Lee et al. [123] ont apporté des éléments de réponse sur cette cinétique plus lente de la phase ordonnée. Une phase parfaitement ordonnée pourrait résister à la formation de solution solide à cause de contraintes moins tolérées dans la phase ordonnée. Ainsi, même à fort régime, la délithiation procédera en biphasé. A l'inverse, l'introduction de désordre entre les cations Ni et Mn résulterait dans la stabilisation du comportement mono-phasé, particulièrement à haut taux de lithium. La phase désordonnée, qui procède déjà par solution solide entre LiNMO et  $\text{Li}_{1/2}\text{NMO}$ , pourrait apparemment basculer vers ce mode de délithiation si la cinétique imposée le rend favorable. L'observation de ce basculement potentiel vers de la solution solide reste peu étudiée pour le moment et d'autres études seront nécessaires pour corroborer ou infirmer ces hypothèses.

Dans le cas où ces hypothèses sont les bonnes, on imagine tout l'intérêt d'obtenir un matériau présentant un degré d'ordre cationique élevé, afin de maintenir une forte densité d'énergie grâce à un potentiel moyen le plus élevé possible, tout en alliant les capacités d'adaptation cinétique de la phase désordonnée, c'est à dire mieux supporter de forts régimes de charge/décharge. Le tableau 1.2 résume les principales différences entre les structures ordonnées et désordonnées discutées auparavant.

### 1.6.3 Mécanismes de dégradation

L'utilisation du  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  entraîne trois problèmes majeurs : Un rendement faradique inférieur à 1, une auto-décharge marquée et enfin, une faible tenue en cyclage. Cette perte de capacité, assez lente en demi-pile versus lithium, est fortement accélérée dans le cas de cellules complètes avec une électrode négative en graphite. Elle est également aggravée avec la température.

Paramètres	Structure ordonnée	Structure désordonnée
Groupe d'espace	P4 <sub>3</sub> 32 [100]	Fd-3m [100]
Arrangement Ni & Mn	aléatoire en site 16d	Mn en 12d & Ni en 4a
Stoechiométrie	idéale	présence Mn <sup>III</sup> , lacunes d'oxygène
Coefficient de diffusion apparent $\tilde{D}$ (25°C, max & min, en cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	7 · 10 <sup>-11</sup> (LNMO) & 2 · 10 <sup>-12</sup> (Li <sub>1/4</sub> NMO), EIS [116];	7,6 · 10 <sup>-11</sup> CV [111]; 10 <sup>-12</sup> (LNMO) & 10 <sup>-13</sup> (Li <sub>1/4</sub> NMO), PITT [124]; 4 · 10 <sup>-11</sup> (LNMO) & 2 · 10 <sup>-12</sup> (Li <sub>1/4</sub> NMO), PITT [114]
Coefficient d'auto-diffusion D <sub>Li</sub> (25°C, max & min, en cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	2 · 10 <sup>-12</sup> & 1,4 · 10 <sup>-9</sup> (resp. LNMO & NMO), calcul [113]; 4,5 · 10 <sup>-11</sup> (D global), calcul [112]	5 · 10 <sup>-13</sup> (LNMO) & 6 · 10 <sup>-12</sup> (NMO), PITT [114]
Conductivité électronique (25°C; LiNMO/phase pauvre en Li Li <sub>δ</sub> NMO, en S.cm <sup>-1</sup> )	10 <sup>-6</sup> /2.10 <sup>-3</sup> [102, 108]	10 <sup>-6</sup> /7.10 <sup>-3</sup> [108, 111, 102]
Mécanisme de délithiation (à faible régime)	biphasé [119, 102]	solution solide & biphasé [119, 102]

TABLEAU 1.2 – Comparatif des structures P4<sub>3</sub>32 & Fd-3m; les coefficients de diffusion sont exprimés en fonction du degré de lithiation de la phase Li<sub>x</sub>NMO et avec la technique de mesure utilisée. Les conductivités électroniques sont données à l'état lithié/ à l'état partiellement délithié.

### 1.6.3.1 Demi-piles vs lithium

A l'instar du  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , le LNMO présente également une dissolution des métaux de transition qui le compose. Demeaux et al. [125] ont montré, par analyses chimiques ICP (cf. annexe B.3), la capacité de dissolution du nickel et du manganèse, lors du stockage de l'électrode dans divers solvants tel que l'éthylène carbonate (EC), le diméthyl-carbonate (DMC), le propylène carbonate (PC), ainsi que dans les mélanges d'électrolyte commerciaux type LP30. Ainsi, après un mois de stockage à 20°C dans un mélange uniquement constitué d'EC/DMC, ils détectent la dissolution de Mn, Ni et Li dans des rapports 4/3/1. La même expérience, avec ajout d'1M de  $\text{LiPF}_6$  aux solvants, conduit à une dissolution 10 fois supérieure du Mn, mais seulement 1,5 fois supérieure pour le Ni (figure 1.22). Il est intéressant de noter que l'électrode est stockée à l'état déchargé (env. 3,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). On a donc uniquement un effet de dissolution lié à l'instabilité intrinsèque du matériau en présence de l'électrolyte, et non dû à un couplage haut potentiel / dégradation de l'électrolyte.

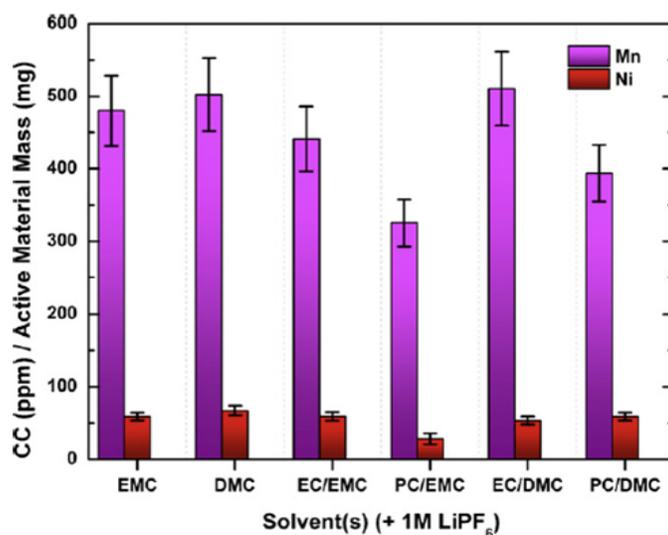


FIGURE 1.22 – Taux de Ni et Mn provenant du LNMO (SOC 0%) dans divers électrolytes après 4 semaines à 20°C [125].

Le faible rendement faradique, notamment lors des premiers cycles, s'explique facilement car le potentiel du LNMO est supérieur au domaine de stabilité des électrolytes conventionnels. Dans le cas d'un mélange EC : DMC +  $\text{LiPF}_6$ , l'EC, du fait de sa haute constante diélectrique, se coordonne plus fortement avec l'anion  $\text{PF}_6^-$  que le DMC. Il en résulte qu'il atteint plus aisément l'électrode positive et sera donc oxydé préférentiellement [126]. Xing et al. [127] ont analysé la stabilité électrochimique de l'EC en oxydation. Le radical cationique  $\text{EC}^{+\cdot}$  est généré après transfert d'un électron de EC vers la positive. Il existe ensuite plusieurs voies possibles pour la décomposition de  $\text{EC}^{+\cdot}$  dont la formation de  $\text{CO}_2$ , CO et

de divers radicaux cationiques. Les radicaux cationiques sont ensuite réduits par le gain d'un électron via l'anode ou une molécule de solvant, formant ainsi des aldéhydes et des oligomères d'alkyle-carbonates. Une certaine quantité d'électrolyte est ainsi oxydée pendant de la charge, surtout lors des premiers cycles. Cela s'accompagne de la formation des SEI aux électrodes positives et négatives. Cependant, la SEI formée à l'électrode positive semble être moins stable que celle formée sur la négative, notamment en terme d'isolation électronique [128]. La génération continue d'espèces à la surface des électrodes peut conduire, à long terme, à une augmentation de la résistance de la cellule et donc à une dégradation des performances [129]. Cela vient probablement du fait que le potentiel de la cathode varie de 4,8 à 3V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , ce qui n'est pas le cas de la négative.

Pieczonka et al. [130] ont montré que le taux de métaux de transition dissous était augmenté suivant l'état de charge, donc lorsque les métaux sont à un degré d'oxydation élevé. Ce taux de dissolution est également augmenté avec la température et avec le temps de stockage (figure 1.23) [130]. D'une manière générale, le taux de manganèse dissout est supérieur à celui du nickel. Cependant si l'on tient compte de la stoechiométrie du composé (3 Mn/Ni), la cinétique de dissolution semble assez similaire pour les deux métaux, voir supérieure pour le nickel. Plusieurs théories ont été avancées par la communauté scientifique pour cette capacité de dissolution, notamment un effet Jahn-Teller [131, 132, 109], des réactions de dismutation du  $\text{Mn}^{3+}$  [133], ainsi que la formation de  $\text{Mn}^{2+}$  résultant de la dégradation de l'interface électrode/électrolyte [134]. Concernant l'effet Jahn-Teller (JT), il peut se produire avec du manganèse au degré d'oxydation +III, donc uniquement en tout début de charge ou en fin de décharge, et seulement sur la structure désordonnée. Pour le nickel, l'effet Jahn-Teller sera plus ou moins marqué selon le degré d'oxydation de ce dernier. Cependant, les résultats expérimentaux de Pieczonka [130] laissent à penser que l'effet Jahn-Teller n'est pas la raison principale de la dissolution des métaux de transition car la dissolution à l'état déchargé, ou à 50% de SOC, qui sont les deux états où l'effet JT serait le plus fort, est inférieure à la dissolution à l'état complètement chargé. Une autre raison fréquemment avancée pour la dissolution des métaux de transition est la génération d'acide fluorhydrique dans les électrolytes fluorés, accentuée par la présence de traces d'eau, conduisant à une attaque acide du matériau [125, 135, 130]. L'équipe de Lin et al. [136] ont mis en évidence, grâce à des analyses par diffraction électronique, des changements structuraux à la surface de l'électrode, lors de la charge de l'électrode, conduisant à une perte d'oxygène et à la formation de structure type  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Ces changements structuraux pourraient être le résultat de la dissolution des métaux de transition et des interactions surface/électrolyte.

Concernant l'auto-décharge du matériau, elle fut mise en évidence par les travaux de Kim J.W. et al. et Wang et al. [137, 138]. Ces derniers ont montré que le LNMO subit une réaction d'auto-décharge lors

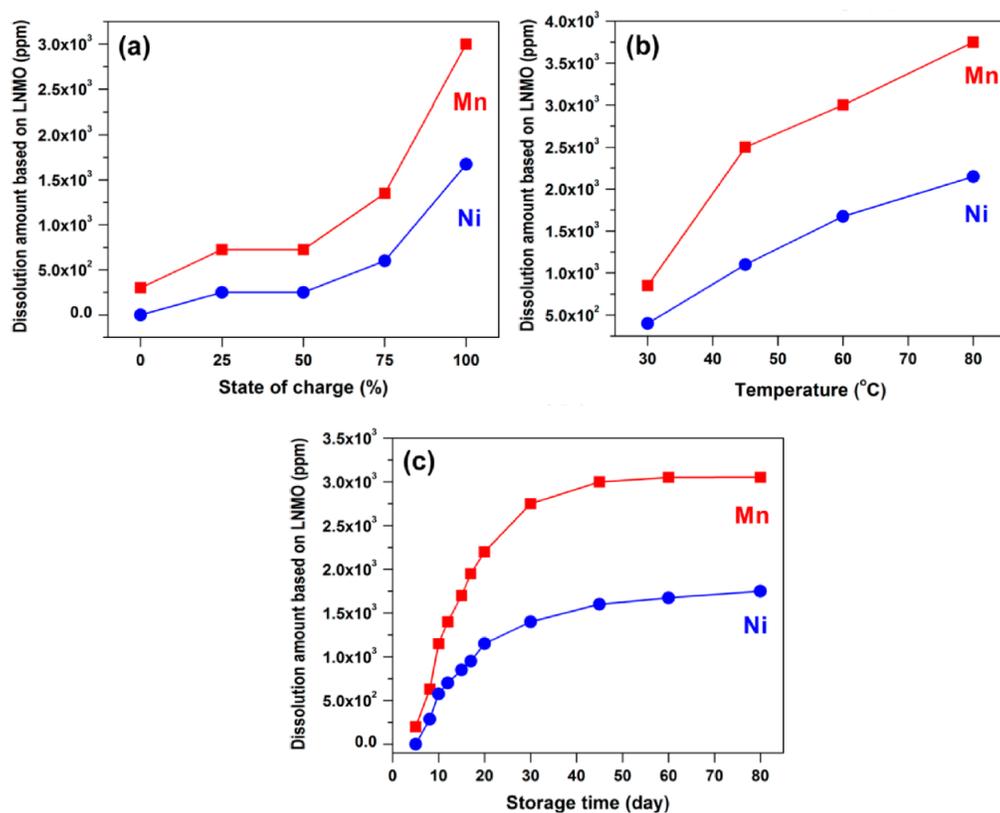
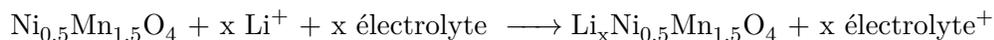


FIGURE 1.23 – Dissolution du Mn et Ni selon (a) l'état de charge (SOC) à 60°C pdt 60 jours (b) la température (100% SOC, 60 jours) (c) le temps de stockage (100% SOC, 60°C) [130].

d'utilisation avec un électrolyte type LP30, lorsque l'électrode est partiellement ou entièrement chargée, selon la réaction :



### 1.6.3.2 Cellules complètes

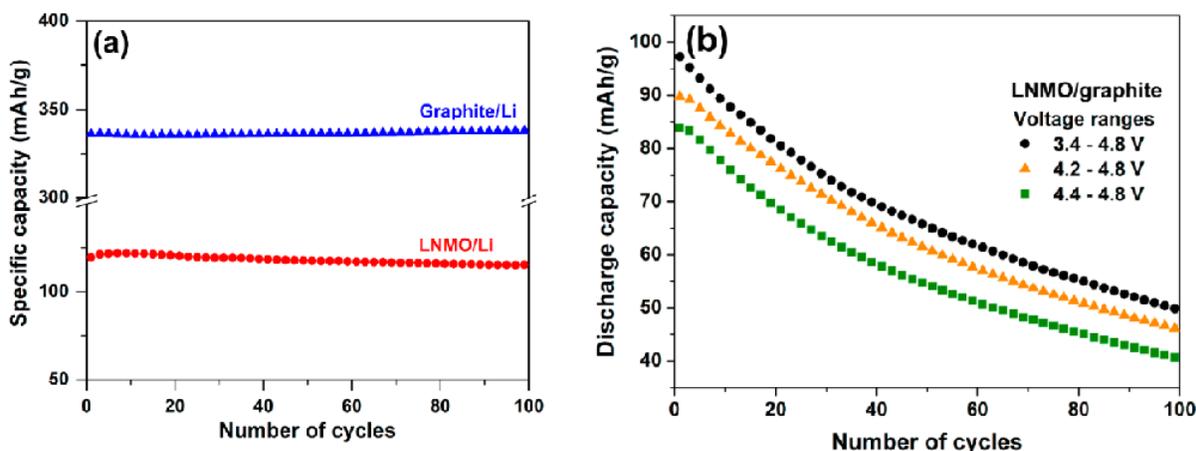


FIGURE 1.24 – (a) Cyclabilité de LNMO/Li et Graphite/Li à un régime de C/10, cyclés entre 3.5-4.9V pour le LNMO et 0,005-2.5V pour le graphite. (b) cyclabilité de batterie LNMO/Graphite à un régime de C/10, avec différents potentiels d'arrêt [130].

En cellule complète avec une électrode négative en graphite en face de l'électrode de LNMO, la perte de capacité est extrêmement rapide (figure 1.24). Kim et al. [133] ont montré que la perte de capacité pouvait s'expliquer par une perte de  $\text{Li}^+$  actif due à la dissolution du manganèse du LNMO. En effet en démontant la cellule complète après 100 cycles et en remplaçant l'anode par du lithium métal et l'électrolyte par de l'électrolyte frais, ils obtiennent un potentiel de circuit ouvert de 4,69 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , ainsi qu'une première charge correspondant à 50% de la charge initiale, correspondant à 50% de perte de lithium dans le LNMO. Ils attribuent cette perte à la formation continue de SEI provoquée par la réduction du manganèse en surface du graphite. En effet, la dissolution puis réduction du Mn à la négative pourrait réduire le caractère isolant de la SEI [139]. En conséquence, la SEI évolue constamment en consommant du lithium actif sous forme de composés insolubles. Villevieille et al. [140] confirment également cette consommation du lithium actif, attribuée à la formation continue de la SEI sur le graphite.

Pieckzonka et al. [130] ont mené une analyse XPS en profondeur, grâce à une abrasion par faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$ , sur une électrode de LNMO en cycle de vie avancé. Il faut préciser que ce type d'expérience est très destructif et que la chimie observée n'est pas forcément la même qu'avant abrasion. D'après leurs

résultats, la surface de l'électrode se retrouve déplétée en ions Mn et Ni (ratio de 1 :1 en surface puis 2 :1 à 5nm, respectivement), avant de retrouver un ratio de 3 Mn pour 1 Ni, vers 10 nm de profondeur, correspondant à la stoechiométrie de coeur du matériau. On peut donc supposer que le coeur du matériau est stable, et que la dissolution des métaux de transition est principalement liée à l'interaction avec l'électrolyte. Le lithium est fortement présent en surface, majoritairement sous la forme LiF, témoin de la formation d'une SEI également à la positive.

Michalak et al. [141, 142] ont quantifié la teneur en gaz émis à la suite de la décomposition de l'électrolyte pendant le cyclage de cellules complètes  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LNMO/LTO) et  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 / \text{graphite}$ . Pour le système LNMO/LTO, le dégazage est notamment dû à l'oxydation des solvants électrolytiques à la positive. Pour le système LNMO / graphite, des dégagements gazeux sont observés sur les deux électrodes. Le volume total de gaz généré est largement supérieur au système LNMO / LTO. Les principaux gaz générés sont  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Ils ont pu confirmer que  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{H}_2$  sont principalement produits au niveau de la négative, tandis que le  $\text{CO}_2$  est généré à la positive. Ils ont également constaté que le  $\text{CO}_2$  évoluait non seulement à des tensions cathodiques élevées, mais aussi à un état de charge intermédiaire. Ce dégagement gazeux conduit à l'augmentation de la pression dans la batterie, pouvant entraîner des problèmes de sécurité, notamment d'explosion. Le mécanisme ainsi proposé est illustré dans la figure 1.25.

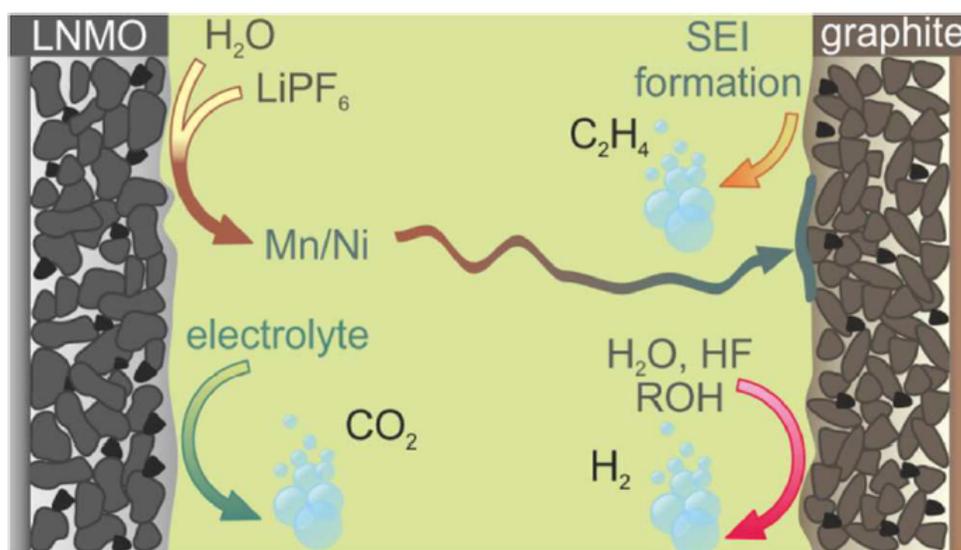


FIGURE 1.25 – Mécanisme proposé par Michalak et al. pour la génération de gaz et la dissolution des métaux de transition dans une cellule LNMO/graphite [142].

A tous ces problèmes essentiellement dus aux réactions interfaciales s'ajoute vraisemblablement une certaine fatigue de la structure. En effet, Pang et al. [143], grâce à des analyses *operando* de diffraction

des neutrons sur un système LNMO/LTO, ont mis en évidence que la perte de capacité de la batterie est directement proportionnelle à la réduction de l'évolution du paramètre de maille du LNMO pendant sa phase de délithiation. Le paramètre de maille  $a$ , qui varie de 90 pm lors de la première charge, ne varie plus que de 70 pm après 1000 cycles de charge/décharge. Cela s'accompagne d'une réduction de la distorsion des octaèdres  $MnO_6$  dans la batterie cyclée.

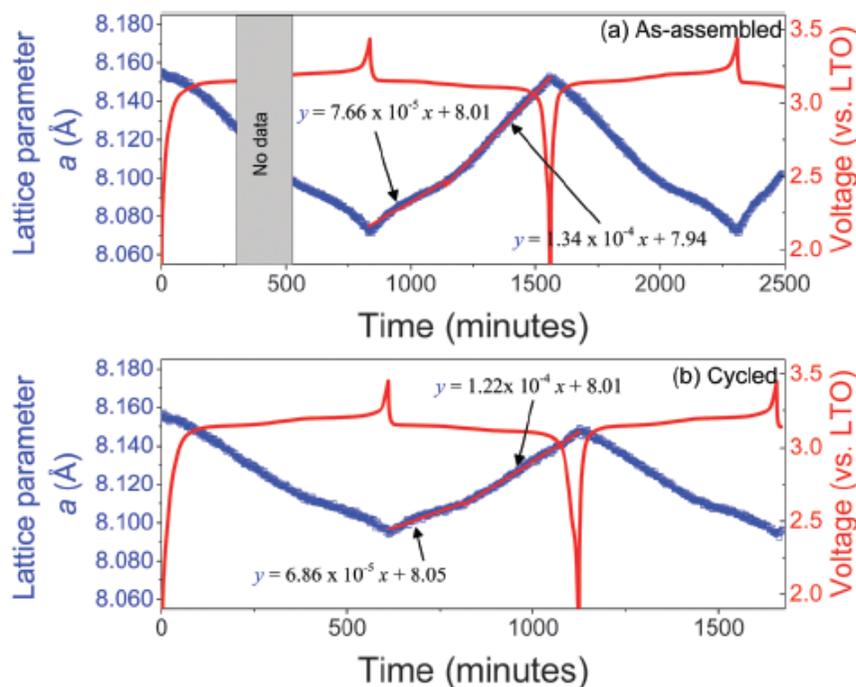


FIGURE 1.26 – Evolution du paramètre de maille du LNMO a) 1er cycle b) 1000ème cycle [143].

### 1.6.3.3 Synthèse des mécanismes de défaillance

Lors de la charge du LNMO, le potentiel de l'électrode atteint une valeur supérieure au potentiel de stabilité de l'électrolyte. L'éthylène-carbonate, du fait de sa coordination forte avec l'anion  $PF_6^-$ , semble être préférentiellement oxydé à la surface du LNMO [127]. Son oxydation résulte dans la formation de radicaux réactifs qui peuvent entraîner de multiples réactions :

- Formation de gaz, notamment du  $CO_2$ , avec le carbone qui représente la majorité de la surface de l'électrode positive [142]. Si ces gaz ne sont pas dissous, les bulles formées peuvent isoler ioniquement certaines zones de l'électrode [141].

- Dégradation de l'anion  $PF_6^-$  entraînant la formation de HF,  $PF_5$ , LiF, composés lithiés divers de type

$\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ . Les espèces ainsi générées peuvent être stables et conductrices ioniques, et donc participer à la formation de la SEI à la positive ; ou bien être isolantes et/ou métastables et donc ajouter de la résistance dans la cellule, conduire à de nouvelles réactions parasites et dégrader les interfaces [125, 135, 130]. On peut supposer également que certaines espèces formées sont capables de dissoudre les métaux de transition de LNMO ; mais aussi d'attaquer les oxygènes du LNMO, entraînant un dégagement d'oxygène et la formation de phases pauvres en oxygène de type  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [136]. La perte de métaux peut être accentuée par la distorsion Jahn-Teller selon le degré d'oxydation des métaux de transition du LNMO et aggravée avec une température plus élevée [144].

En cellule complète, la formation continue des SEI à la positive et à la négative consomme du lithium actif, limitant ainsi les capacités de la cellule. De plus, la réduction des métaux de transition à la surface de la négative empoisonne la formation de la SEI, particulièrement avec des anodes graphitiques, conduisant à une perte rapide du lithium actif [139, 130, 140]. Tout ces phénomènes se retranscrivent lors des tests électrochimiques par un rendement faradique faible, ainsi qu'une perte de capacité à chaque cycle.

## 1.6.4 Synthèse

Une variété impressionnante de synthèses de ces matériaux est décrite dans la littérature, principalement en voie tout solide et par voie humide. Ces synthèses peuvent conduire à des structures spinelles plus ou moins ordonnées, ainsi que des morphologies et des tailles de particule différentes. Un bref aperçu des principaux réactifs utilisés, des conditions de synthèse ainsi que les performances associées aux poudres obtenues est présenté ci-dessous. La synthèse de films minces est également détaillée, dans le but de contextualiser les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse.

### 1.6.4.1 Voie tout solide

C'est la méthode la plus commune dans laquelle un mélange stoechiométrique des produits de départ est broyé à la main ou au broyeur planétaire. Le mélange résultant est ensuite traité thermiquement dans un four. Fang et al. [145] ont utilisé  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  comme précurseurs. Après traitement thermique à  $550^\circ\text{C}$  sous air pendant 10h, ils obtiennent une seule phase correspondant au LNMO. L'analyse FT-IR permet d'attribuer une structure désordonnée Fd-3m, ce qui est assez étonnant au vu des paramètres expérimentaux du recuit. La taille des particules est d'environ 200 nm avec une géométrie en polyèdre. Les poudres, mélangées à 20% de carbone et 10% de PVDF, ont délivré une capacité de  $110 \text{ mAh.g}^{-1}$ , même à 8 D. Malheureusement le grammage de l'électrode utilisé n'est pas

précisé.

Zheng et al. [146] ont synthétisé, via une réaction tout solide, plusieurs LNMO avec différents degrés de désordre. Pour ce faire, une température de 900°C sous air pendant 24h a été choisie comme condition de recuit, avec différentes cinétiques de refroidissement. Une cinétique rapide conduit à une phase majoritairement désordonnée tandis qu'un refroidissement lent permet un gain d'ordre dû au retour d'oxygène dans les lacunes créées à plus haute température. Les LNMO obtenus, en structure majoritaire Fd-3m, contiennent des impuretés de type  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}$ . Les particules ont une morphologie octaédrique, avec une taille de l'ordre du micron (figure 1.27-a). Les structures les plus désordonnées ont présenté les meilleures performances électrochimiques : Les poudres mélangées avec 10% de carbone ont atteint une capacité en décharge de 98  $\text{mAh.g}^{-1}$  à 10 D, et une rétention de capacité de 98.4 % après 300 cycles, pour un grammage compris entre 3 et 5  $\text{mg.cm}^{-2}$  (i.e. 0.44 et 0.735  $\text{mAh.cm}^{-2}$ ).

Zhu et al.[147] ont préparé le  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  via un processus tout-solide, pré-traité par acide oxalique. Différents traitements thermiques ont été appliqués. Le matériau traité à 750°C présente une morphologie octaédrique avec une granulométrie comprise entre 3 et 4  $\mu\text{m}$ . Avec seulement 8% de carbone, il présente également les meilleures performances avec une capacité initiale de décharge de 137  $\text{mAh.g}^{-1}$  et une rétention de capacité de 93,4 % après 300 cycles à 0,3 C. Le grammage n'est cependant pas précisé.

Les principaux inconvénients de cette méthode de synthèse réside dans la difficulté d'obtenir une haute pureté. Par ailleurs, on observe une distribution importante de la taille de particules, avec une forte agglomération.

#### 1.6.4.2 Co-précipitation

La procédure de co-précipitation peut être facilement mise en oeuvre. Les précipités sont générés simultanément et uniformément dispersés dans la solution.

Zhang et al. [148] ont préparé des poudres de LNMO via une co-précipitation assistée par polyéthylène glycol. Un traitement thermique à 800°C sous air pendant 12h a permis d'obtenir le LNMO avec un mélange de phase Fd-3m et P4<sub>3</sub>32, mais également une phase minoritaire de type  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}$ . Le LNMO ainsi synthétisé adopte une structure hiérarchisée, composée de particules octaédriques ou pseudo-polyédriques (figure 1.27-b). La taille des micro-structures secondaires varie entre 2 et 8  $\mu\text{m}$  tandis que la taille des particules primaires est comprise entre 0.2 et 1  $\mu\text{m}$  (figure 1.27-b). Ces poudres, mélangées à 20% de carbone, ont montré une bonne cyclabilité avec une rétention de capacité de 89 % après 150 cycles à 5

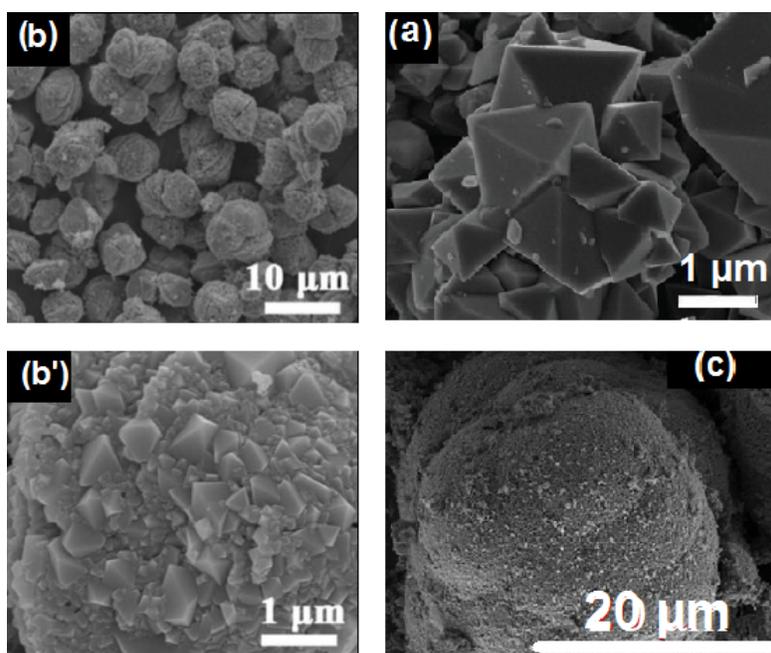


FIGURE 1.27 – Morphologies de LNMO obtenues selon les méthodes de synthèse (a,a') Zhang et al. [148] (b) Zheng et al. [146] (c) Gu et al. [149].

D, et des performances en décharge de plus de  $120 \text{ mAh.g}^{-1}$  à 40 D. Le grammage de l'électrode n'est cependant pas mentionné.

Bien d'autres équipes, tel que Gu et al., Feng et al., Lin et al. [149, 150, 151] ont utilisés différentes approches de co-précipitation afin d'obtenir le LNMO. Gu et al. [149], par exemple, ont pu obtenir des particules sphériques d'environ  $35 \mu\text{m}$  avec une granulométrie nanométrique (figure 1.27-c).

Feng et al. [150] ont comparé deux méthodes de co-précipitation : La co-précipitation à base d'hydroxyde (KOH comme précipitant) a produit un LNMO constitué de feuilles de polygones irréguliers avec une taille de grain d'environ 100 nm. La co-précipitation organique, avec l'hydroxyquinoléine comme précipitant, a permis d'obtenir une morphologie composée d'octaèdres bien définis, avec une granulométrie d'environ 150 nm. La morphologie octaédrique donne les meilleures performances. Ils attribuent cet effet à la présence de facettes (111), plus stables électrochimiquement. Ce point sera discuté dans la partie 1.6.5.1.

### 1.6.4.3 Voie Sol-gel

Le procédé sol-gel peut surmonter certains inconvénients du procédé classique tout solide en raison de sa faible température de réaction et possibilité de contrôler la taille et la morphologie des particules. Le

procédé sol-gel a été utilisé par divers groupes de recherche [152, 153, 154] pour obtenir du LNMO.

Liu et al. [155], avec une température de calcination de 700 ° C pendant 30 min, ont synthétisé un LNMO monophasé, avec un groupe d'espace Fd-3m. Ce composé présente une morphologie polyédrique, avec une taille de grains comprise entre 300 et 500 nm. Il présente d'excellentes propriétés de cyclabilité et de puissance avec 130 et 113 mAh.g<sup>-1</sup> obtenus à 1 et 10 D respectivement. Après 100 cycles, les rétentions de capacités étaient de 97,5 et 99,7 % respectivement.

#### 1.6.4.4 Films minces

Différentes approches ont permis la fabrication de films minces de LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>. La technique de dépôt par laser pulsé a été utilisée notamment par Konishi et al. et Xia et al. [156, 114]. Xia et al. ont déposé leur film sur substrat d'acier inoxydable chauffé à 600°C, sous une pression partielle d'oxygène de 200 mTorr pendant 40 min. Le film est composé de grains bien définis et présente une surface lisse sans fissures. La plupart des grains présentent des structures octaédriques ou facettées. La taille moyenne des grains est d'environ 250 nm. L'épaisseur du film est estimée à environ 500 nm. Les tests en cyclage conduisent à une capacité de décharge de 60 μAh.cm<sup>-2</sup> et une bonne rétention de capacité sur 100 cycles. Des mesures en PITT leur ont permis d'estimer le coefficient de diffusion du lithium, entre 10<sup>-10</sup> et 10<sup>-12</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> (figure 1.28-a). Mohamedi et al. [116] ont synthétisé du LNMO sur substrat d'or par pulvérisation électrostatique (Electrostatic spray deposition, ESD), grâce à des précurseurs de nitrates dilués dans l'éthanol. Le débit est fixé à 2 mL.h<sup>-1</sup>. Le substrat, placé à 25 mm de l'aiguille, est chauffé à 450°C. Une tension de 12kV est appliquée entre l'aiguille et le substrat. Un recuit supplémentaire à 700°C sous air pendant 1 h a été appliqué. L'épaisseur du film ainsi obtenu est de 200 nm pour 38 μg de matière. Il ne reporte malheureusement que la cyclabilité en charge, qui passe de 155 mAh.g<sup>-1</sup> au premier cycle, à 120 mAh.g<sup>-1</sup> après 100 cycles. Ils confirment, par mesures d'impédance, des valeurs de  $D_{Li}$  de 10<sup>-10</sup> et 10<sup>-12</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, selon le potentiel de l'électrode (figure 1.28-b).

Lee et al. [157] ont fabriqué des films minces de LNMO d'environ 200 nm d'épaisseur par spin coating sur substrat orienté de platine (111). Différentes températures de recuit mènent à une phase plus ou moins ordonnée. Les films recuits à 500 et 600°C présentent une structure P4<sub>3</sub>32. Dans le film recuit à 700°C, les deux structures P4<sub>3</sub>32 et Fd-3m coexistent tandis que le film recuit à 800°C présente seulement la structure Fd-3m. Les échantillons recuits à 600 et 700°C présentent les meilleures propriétés électrochimiques avec une capacité initiale en décharge de 110 mAh.g<sup>-1</sup> et une tenue en cyclage de plus de 400 cycles à un régime charge-décharge de C.

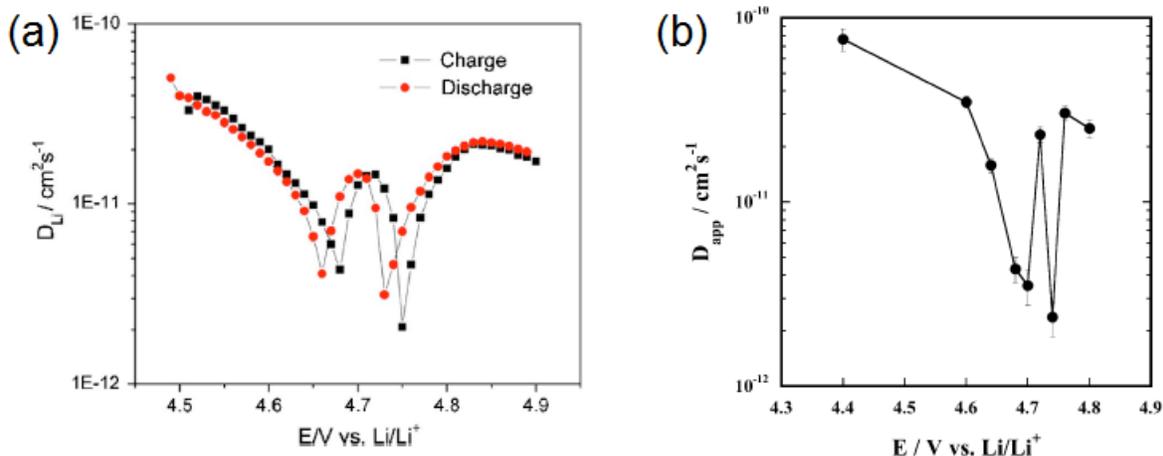


FIGURE 1.28 – Coefficient de diffusion du lithium (a) obtenu par PITT [114] et (b) obtenu par EIS [116]

Gellert et al. [135] ont également utilisé le spin-coating pour fabriquer leurs électrodes sur substrat d'inox recouvert d'or. C'est une des rares équipes à souligner la présence d'une couche intermédiaire (interphase) entre le substrat et le dépôt, formée par la diffusion des ions fer et chrome du substrat inox, à travers la couche d'or et ce jusqu'au matériau, lors du recuit à haute température. Cette interphase ne détériore pas les propriétés électrochimiques car elle est suffisamment conductrice pour assurer le transfert électronique.

Lafont et al. [158], via une synthèse par spray électrostatique pyrolytique, ont produit des couches minces de LNMO à des températures de pyrolyse entre 300 et 450°C. Les films bruts, d'épaisseur maximale de 5,5  $\mu\text{m}$ , ne présentaient qu'une faible activité électrochimique. Un recuit ultérieur de 2h à 700°C leur a permis d'atteindre une capacité en décharge de 105  $\text{mAh.g}^{-1}$ .

Cho et al. [159] ont déposé sur substrat de platine, des nano-fils de LNMO grâce à un procédé sol-gel. Cette électrode nano-structurée présente une capacité initiale en décharge de 100  $\text{mAh.g}^{-1}$  à un régime de C/7,5, avec une forte irréversibilité et une rétention de capacité très faible. Cependant un dépôt ALD d'alumine ou de dioxyde de titane a permis de limiter à la fois les réactions parasites et la perte de capacité. Ils expliquent cette amélioration par la limitation de dissolution du manganèse.

#### 1.6.4.5 Impuretés

Lors de la synthèse de la phase désordonnée, la perte d'oxygène à haute température peut provoquer des précipitations de type  $\text{NiO}$ ,  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}$ . Selon Guoqiang [160], il n'a pu être prouvé que ces impuretés étaient néfastes sur les performances en cyclage du  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . Cette observation est confirmée par

l'équipe de Manthiram [161], car la présence ou l'absence de phase  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  dans différentes structures de LNMO (sphérique, cubique, octaédrique) n'influe pas sur les résultats électrochimiques. Malgré le fait que ces phases semblent inactives électro-chimiquement, elles peuvent cependant influencer négativement la capacité du matériau, puisque celle-ci est basée sur la masse de poudre utilisée. Ainsi, une électrode confectionnée avec 1 mg de poudre contenant 95% de LNMO et 5% d'impureté ne pourra délivrer théoriquement que 140  $\mu\text{Ah}$  au lieu des 147 escomptés. Il convient donc d'estimer la proportion de ces impuretés, au moyen d'affinement Rietveld par exemple.

### 1.6.5 Amélioration des performances

Plusieurs approches ont été utilisées pour limiter les différents phénomènes conduisant à la dégradation des performances du matériau. Certaines équipes ont joué sur la morphologie des particules, d'autres ont cherché à doper le matériau pour le stabiliser, enfin certaines ont proposé diverses méthodes de protection de l'interface électrode/électrolyte.

#### 1.6.5.1 Contrôle de la morphologie et de la microstructure

Plusieurs travaux ont analysé l'effet de taille des particules sur les performances électrochimiques du LNMO [115, 162]. Comparées aux particules micrométriques, les particules nanométriques de LNMO améliorent la performance à fort régime, mais diminuent la stabilité en cyclage. La réduction de la taille des particules est bénéfique pour obtenir des chemins plus courts de diffusion du lithium, mais une surface élevée aggrave la dissolution des métaux de transition et exacerbe les réactions parasites à l'interface, augmente l'impédance de la cellule et aggrave la perte de lithium actif.

De nombreux travaux visent à contrôler le degré d'ordre des métaux de transition Ni et Mn [155, 108, 163]. En effet, la phase désordonnée semble plus stable en cyclage prolongée [106] et présente de meilleures propriétés de transport [106, 164, 165]. On peut imaginer que ces dernières permettent de limiter la fatigue de la structure lors de cyclage prolongé. La solution solide présente pour la phase désordonnée permet peut-être également de limiter cette fatigue.

Les plans de cristallisation obtenus en surface des particules vont également jouer un rôle important sur la cyclabilité du matériau. Une des morphologies fréquemment observée lors de la synthèse du LNMO est l'octaèdre, possédant des plans de cristallisation (111). Il existe une certaine division au sein de la communauté scientifique, sur la nature des plans les plus favorables : En effet, Fang et al. [166] soutiennent

qu'une faible surface spécifique et la présence de plans (111) favorisent le maintien de la structure du LNMO. Ils soutiennent aussi que l'effet Jahn-Teller, soupçonné de favoriser la perte de manganèse, serait atténué. Chen et al. et Liu et al [167, 168], qui ont synthétisé des octaèdres tronqués possédant de nouvelles surfaces, pensent au contraire que la diminution des surfaces (111) limite la dissolution du manganèse, et l'apparition de surfaces stables (110) et (100) favorise la diffusion du lithium en proposant de nouveaux chemins. La figure 1.29 nous montre les plans (100) et (111). Du nickel ou du manganèse est directement présent en surface dans les plans (111), tandis que les plans (100) ne contiennent que des oxygènes et des lithiums en surface, ce qui semble soutenir les avis de Chen et al. et Liu et al. [167, 168]. L'équipe de Manthiram et al. [161] a essayé de comparer l'influence de l'orientation des cristaux, du degré d'ordre entre le nickel et le manganèse et de la ségrégation de phases sur les capacités en puissance et la rétention de capacité. Ils ont conclu que l'orientation cristalline est l'effet dominant sur la rétention de capacité, plutôt que la mise en ordre des cations Ni et Mn.

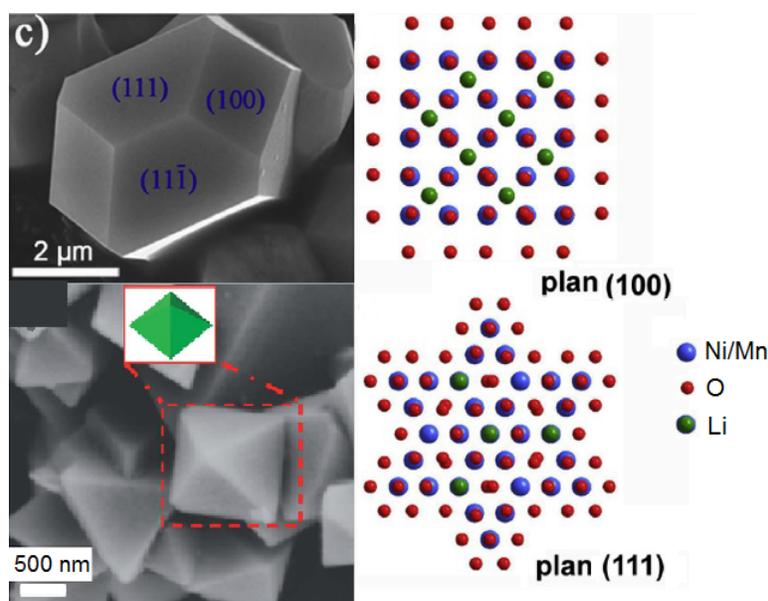


FIGURE 1.29 – Image MEB : Octaèdres et polyèdres tronqués; modèle structural des facettes (111) et (100) (structure Fd-3m) : bleu Ni/Mn; rouge O; vert Li.

Comme les performances électrochimiques du LNMO sont une combinaison de ces différents paramètres, il est inapproprié de comparer simplement les résultats de différents groupes et d'ignorer la structure globale du matériau (ordonnée/désordonnée, lacunes d'oxygène et phases secondaires) ainsi que la taille des particules. Il reste donc beaucoup à faire pour mieux comprendre l'influence de chacun des paramètres sur les performances et la rétention de capacité du LNMO.

### 1.6.5.2 Dopage

De nombreux éléments ont été testés en vue d'améliorer les propriétés de conduction électronique et ionique du LNMO. Parmi ces éléments, des rapports font état de l'utilisation de cations de différentes valences tels que  $\text{Na}^+$  [169],  $\text{Mg}^{2+}$  [170],  $\text{Cu}^{2+}$  [171],  $\text{Al}^{3+}$  [172],  $\text{Cr}^{3+}$  [173],  $\text{Ti}^{4+}$  [174], etc., ainsi que certain anions tels que  $\text{F}^-$  [175],  $\text{S}^{2-}$  [176]. La plupart de ces rapports présentent de meilleures propriétés de transport et/ou une meilleure cyclabilité du LNMO, attribués à une meilleure conduction ionique [169, 171], une conductivité électronique améliorée [177, 178], une suppression des impuretés de type  $\text{Li}_x\text{NiO}$  [170], une stabilisation de la structure [172, 178, 179], une augmentation du taux de désordre entre les Ni et Mn [172, 178, 179] ou encore une diminution des réactions interfaciales [179, 180]. Selon les rayons ioniques des dopants utilisés, le paramètre de maille de la structure peut augmenter [169] ou diminuer [172]. Les rapports montrant une augmentation du paramètre de maille jugent qu'il est bénéfique pour le transport des ions [169], tandis que les rapports présentant une contraction du volume du maille supposent que ce dernier permet de stabiliser la structure avec des liaisons métal-oxygène renforcées [172].

Le dopage de la structure LNMO semble, d'une manière générale, favoriser un arrangement aléatoire des métaux de transition, et ce pour la plupart des dopants utilisés. Le dopage permet donc d'obtenir la phase désordonnée sans présence d'impuretés de type  $\text{Li}_x\text{NiO}$ , ce qui permet de gagner en capacité initiale (pas de phase secondaire inactive) tout en obtenant les propriétés de transport accrues de la phase désordonnée. Nous avons vu que les propriétés limitantes du LNMO sont la diffusion du lithium lors d'utilisation en puissance et la stabilité de l'interface avec l'électrolyte lors de cyclage prolongé. Ces paramètres semblent être améliorés avec la phase désordonnée comparée à la phase ordonnée. Il est donc difficile de conclure que le dopage offre un réel avantage par rapport à une structure LNMO pure et complètement désordonnée. Il serait intéressant de comparer les propriétés d'une structure complètement désordonnée et stoechiométrique, d'une structure complètement désordonnée et possédant un certain degré de lacunes d'oxygène compensées par la présence de  $\text{Mn}^{3+}$ , ainsi que d'une structure complètement ordonnée et stoechiométrique. Étant donné la difficulté de comparer des résultats expérimentaux vu les variables telles que la reproductibilité des formulations d'électrodes, de leurs enductions et de leurs montages, il faudrait coupler de telles études aux calculs DFT.

Matériau	Type de synthèse	Conditions optimales	Propriétés électrochimiques : Capacité spécifique (mAh.g <sup>-1</sup> ), rétention de capacité (cycles, régimes, températures)	Ref.
CuO	Co-precipitation	3 wt%	130, 95.6% (100, 0.5C)	[182]
ZnO	Sol-gel	1.5 wt%	137, 100% (50, C/3, 55°C)	[183]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hydrothermal	1 at.%	105, 76.6% (100, 0.5C)	[184]
RuO <sub>2</sub>	Sol-gel	2 wt%	129.4, 97.7% (100, 0.5C)	[185]
SiO <sub>2</sub>	Co-precipitation	3 wt%	131, 85% (50, 0.5C, 55°C)	[186]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Wet-coating	5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	126.3, 92% (100, 5C, 55 °C)	[187]

TABLEAU 1.3 – Comparatif des revêtements d’oxydes protecteurs, reproduit d’après [181].

### 1.6.5.3 Protection de surface

Le revêtement de surface a été considéré comme une approche efficace et contrôlable pour stabiliser l’interface électrode/électrolyte, afin de réduire les réactions indésirables, d’empêcher la dissolution d’éléments composant le matériau d’électrode, ou encore d’augmenter les propriétés de transport de ce dernier [181]. Depuis l’utilisation de matériaux d’électrode dont le potentiel de fonctionnement est situé à la limite ou au delà du domaine de stabilité des électrolytes conventionnels, une variété impressionnante de revêtements protecteurs ont été étudiés. On peut les regrouper en six grandes familles que sont les composés carbonés, les métaux, les oxydes de métaux, les fluorures de métaux, les polymères ou encore les composés lithiés avec des matériaux d’insertion type  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ou des conducteurs ioniques tel que  $\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_z$ . Les tableaux 1.3 et 1.4 synthétisent plusieurs revêtements utilisés pour protéger le LNMO, et les performances électrochimiques qui découlent de ces associations.

Cette synthèse permet d’extraire plusieurs informations, autant d’un point de vue global qu’au cas par cas, sur cette approche de modification de surface. Tout d’abord, d’un point de vue global, quelque soit le matériau utilisé, il semble y avoir un certain optimum de quantité de matière de matériau protecteur, situé entre 0,5 à 5% en terme de pourcentage massique, ou de l’ordre de quelques nanomètres en terme d’épaisseur. Il semble donc plus important, dans le cas du LNMO, d’obtenir un matériau avec un taux

Matériau	Type de synthèse	Conditions optimales	Propriétés électrochimiques : Capacité spécifique (mAh.g <sup>-1</sup> ), rétention de capacité (cycles, régimes, températures)	Ref.
Carbone	Sol-gel	10 nm	125, 94%(100, 1C)	[188]
	Sol-gel	1 wt%	130, 92% (100, 0.2C charge, 1C discharge)	[111]
	Solid-state	0.6 wt%	90, 71% (500, 10C)	[189]
	Solid-state	graphene-oxide 10nm	130, 61% (1000, 0.5C)	[190]
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Solid-state	5-6 nm	122, 80% (650, 0.5C)	[191]
Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Solid-state	5nm	123.8, 74.3% (893, 0.5C)	[192]
Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	Sol-gel	5%	120, 94.1% (50, 1C, 55 °C)	[193]
AlF <sub>3</sub>	Sol-gel	1 wt%	environ 108, 93.6% (50, 0.1C)	[194]
GaF <sub>3</sub>	Co-precipitation	0.5 wt.%	environ 142, 91.1% (300, 0.1C)	[195]
LiFePO <sub>4</sub>	Sol-gel	20wt% nanoLiFePO <sub>4</sub>	110, 74.5%(140, 1C)	[196]
LiCoO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sol-gel	LiCoO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	110.1, 97.8% (200, 5C)	[197]

TABLEAU 1.4 – Comparatif des revêtements protecteurs de différentes natures, reproduit d'après [181].

de couverture assez élevé pour limiter les phénomènes parasites, plutôt qu'une modification partielle de la surface, comme il en a été discuté dans la partie 1.4.2 .

Si l'on s'intéresse à la valeur de capacité initiale de première décharge, la moyenne des capacités présentées ici atteint  $121 \text{ mAh.g}^{-1}$ , soit environ 83% de la valeur théorique. Dans le cas d'échantillons non protégés, si l'on regarde les capacités obtenues lors du premier cycle pour les travaux cités dans la partie 1.6.4, on obtient une valeur moyenne plutôt de l'ordre de  $130 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Le revêtement entraîne donc une diminution d'environ 7% de la capacité initiale. En moyenne, ces revêtements représentent environ 3% en masse de l'échantillon, ce qui peut expliquer une partie de cette différence de capacité, si cette masse n'a pas été prise en compte pour le calcul de capacité massique. Cependant, il reste environ 4% de capacité qui est définitivement perdue. On peut donc émettre l'hypothèse suivante : le recouvrement de certains grains peut entraîner une perte partielle ou totale de percolation électronique qui induit soit une perte totale de la capacité associée au grain isolé, soit une polarisation assez importante pour que le grain ne soit pas atteint par les valeurs de potentiel de cyclage utilisées. Il semble donc important que l'épaisseur de la coquille protectrice soit optimisée pour conserver des propriétés conductrices (ionique et/ou électronique) afin de maintenir une capacité initiale élevée.

Enfin, il convient de s'intéresser aux performances des systèmes obtenus et de les comparer aux valeurs usuelles de l'état de l'art, ainsi qu'aux meilleures performances obtenues dans la littérature. La perte de capacité du LNMO étant relativement linéaire, on peut la moyenner en perte par cycle. Celle-ci va être principalement dépendante de la température et du régime de cyclage utilisé. A  $25^\circ\text{C}$ , avec un régime de  $0.5\text{C}$ , cette perte de capacité est habituellement située autour de  $0,10 \pm 0.05 \text{ mAh.g}^{-1}/\text{cycle}$  soit une rétention de capacité de 93% sur 100 cycles. Au régime de  $1\text{C}$ , elle se situe vers  $0.07 \text{ mAh.g}^{-1}/\text{cycles}$  soit environ 95% sur 100 cycles. Elle atteint  $0.03 \text{ mAh.g}^{-1}/\text{cycle}$  pour les meilleurs résultats de l'état de l'art, soit 98%. A  $55^\circ\text{C}$ , la perte de capacité est de l'ordre de  $0.5 \text{ mAh.g}^{-1}/\text{cycle}$  à  $\text{C}/5$ , soit environ 80%, avec une disparité élevée entre les différents résultats. Au vu de ces données et de celles présentées dans les tableaux 1.3 et 1.4, aucune de ces protections n'apporte un gain de cyclabilité en rupture avec l'état de l'art. Cependant, plusieurs études reportent une amélioration notable qu'il convient de détailler au cas par cas.

Par exemple, l'équipe de Huang et al. [195] qui ont protégé le LNMO avec 0.5% wt. de  $\text{GaF}_3$ , ont observé non seulement une amélioration de la cyclabilité à 25 et  $60^\circ\text{C}$ , mais aussi une conductivité électronique supérieure pour l'échantillon protégé, ainsi qu'une auto-décharge moins prononcée. La figure 1.30 résume ces observations. Ils ont pu prouver, grâce à des analyses XPS et des mesures d'ICP, que la pro-

tection du LNMO permettait de stabiliser la SEI et ainsi de limiter les réaction parasites qui entraînent la formation de LiF et de carbonates lithiés de type  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  ou  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , mais également de limiter la dissolution des métaux de transition du LNMO.

	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$			
	Bare	0.25 wt% GaF <sub>3</sub> -coated	0.5 wt% GaF <sub>3</sub> -coated	1.25 wt% GaF <sub>3</sub> -coated
Lattice parameters (nm)	0.81749	0.81751	0.81752	0.81750
Electronic conductivity ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$7.01 \times 10^{-7}$	$2.23 \times 10^{-6}$	$3.44 \times 10^{-6}$	$2.91 \times 10^{-6}$
Initial charge capacity ( $\text{mAh g}^{-1}$ )	147.3	148.8	153.5	150.8
Initial discharge capacity ( $\text{mAh g}^{-1}$ )	129.5	133.4	142.9	137.7
Initial coulombic efficiency (%)	87.9	89.7	93.1	91.3
Ni (ppm)	94	–	13	–
Mn (ppm)	303	–	40	–
Self-discharge percentage (%)	10.2	–	3.4	–

FIGURE 1.30 – Paramètre de maille, conductivité électronique, capacités initiales de charge, de décharge et rendement faradique, concentration en Ni et Mn dans une solution de HF diluée à 60°C pendant 1 semaine, et pourcentage d'auto-décharge du LNMO seul et du LNMO couvert par GaF<sub>3</sub>[195]

Chong et al. [192] démontrent également un effet remarquable avec des phosphates de lithium. Ils ont synthétisé un LNMO/ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  *in situ* en réaction tout solide. Après recuit à 760°C sous air pendant 200h, le composé présente une structure Fd-3m, une taille de grain de quelques microns et des cristallites d'environ 500 nm. L'échantillon de référence est recuit presque dans les mêmes conditions, mais à une température de 700°C. Il présente des cristallites de l'ordre de 3.5  $\mu\text{m}$ . Le revêtement, essentiellement composé de  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  et d'un peu de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , fait moins de 10 nm (figure 1.31 a). La rétention de capacité est améliorée (80 % sur 750 cycles à C/2 contre 70% après 250 cycles pour l'échantillon non protégé, figure 1.31 b), ainsi que les capacités en puissance (95 contre 82 % de rétention de capacité à 10D). Ce résultat est remarquable car il égale les meilleurs résultats de la littérature, avec 0.03  $\text{mAh.g}^{-1}/\text{cycle}$  de perdu avec un régime deux fois plus lent et donc plus de temps passé à haut potentiel. L'amélioration des capacités en puissance est attribuée à la taille de cristallites, 7 fois inférieure pour l'échantillon LNMO/LPO, qui permet une longueur de diffusion du lithium beaucoup plus courte. La tenue en cyclage est attribuée à l'effet protecteur induit par la couche de  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , qui acte comme électrolyte solide ou SEI artificielle, et empêche la catalyse de l'électrolyte par le couple redox  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$  ou  $\text{Ni}^{\text{IV}}/\text{Ni}^{\text{III}}$  ainsi que la dissolution du manganèse, en n'étant perméable qu'aux ions lithium.

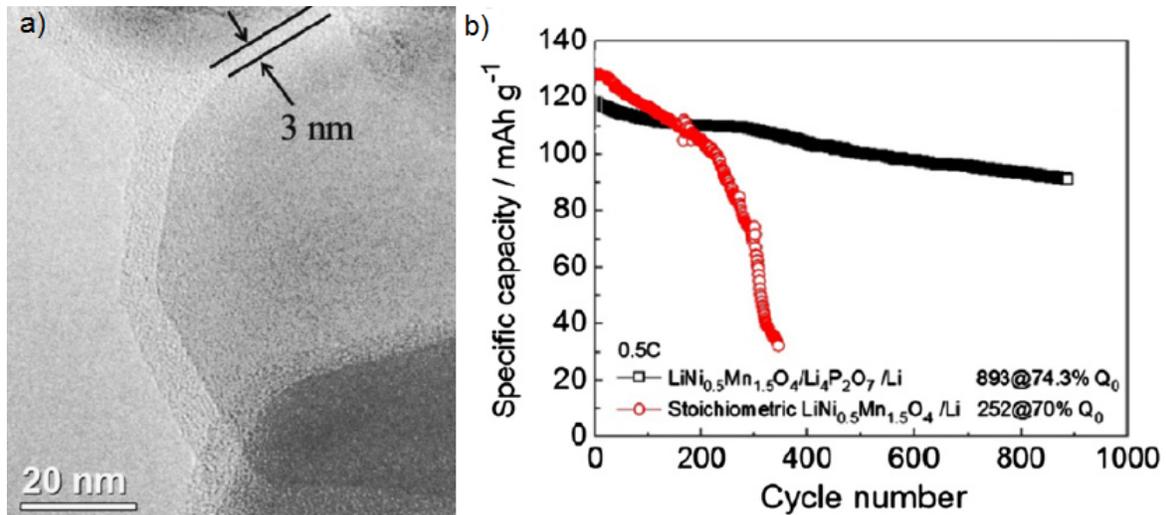


FIGURE 1.31 – a) Image TEM d’une particule de LNMO/LPO synthétisé à 760°C pendant 200 heures. b) Performance en cyclage du LNMO/LPO et du LNMO seul versus lithium, à 0.5C [192].

## 1.7 Dépôt de couches atomiques appliqué aux batteries Li-ion

Au cours des dernières années, la technique de dépôt de couches atomiques (Atomic Layer Deposition ou ALD) a émergé comme étant une puissante et versatile technique pour déposer des revêtements conformes de différents matériaux avec un excellent contrôle de l’épaisseur, en utilisant des réactions chimiques de surface séquentielles. L’application historique de l’ALD a été la micro-électronique, cependant la maturité de la technique l’étend à de nouvelles applications très diverses tels que les cellules solaires et les catalyseurs. L’implémentation de l’ALD dans les dispositifs de stockage d’énergie électrochimique est relativement récente, mais affiche déjà des résultats prometteurs. Dans les batteries au lithium, l’ALD a notamment été utilisée pour fabriquer des matériaux d’électrode [198], pour déposer des électrolytes solides [199], et pour modifier l’interface électrode/électrolyte [200, 72, 201, 73]. Le principe réactionnel et la description des ALD utilisées durant cette thèse sont détaillés en annexe A.2.

### 1.7.1 Application à l’ingénierie de surface d’électrode

En dépit de la grande variété de matériaux utilisés pour la protection de surface (voir tableau 1.3 et 1.4), les techniques conventionnelles susmentionnées n’ont pas le même contrôle sur l’épaisseur et l’uniformité que ce qui peut être obtenu par ALD. Une grande variété de matériaux a donc été testée comme couche protectrice aussi bien sur l’électrode positive que négative, pour des technologies diverses telles que le lithium-ion, le sodium-ion, le Li-air et le Li-soufre [202]. Les revêtements les plus souvent

utilisés sur électrode positive de Li-ion sont  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [200, 201, 203, 63, 73],  $\text{TiO}_2$  [159, 63, 73],  $\text{ZrO}_2$  [204, 203, 63] et  $\text{ZnO}$  [203]. L'ALD peut-être effectuée sur les poudres de matière active, ou bien directement sur l'électrode composite. Li et al. [63] ont montré que l'ALD effectuée sur la poudre de matière active conduit à des électrodes composites moins performantes par perte de contact entre la matière active et le carbone, due au revêtement d'oxyde. En revanche, l'ALD effectuée directement sur l'électrode composite conduit à de meilleurs résultats en terme de cyclabilité que l'électrode nue. Cependant, en raison de la présence du liant polymère, la température de réaction ALD ne doit pas dépasser  $150^\circ\text{C}$  [73]. Cette faible température peut-être un facteur limitant pour l'utilisation de certains précurseurs et/ou pour obtenir des films cristallins. Les deux prochaines sections décrivent brièvement les oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ , qui ont été envisagés durant ces travaux comme revêtements protecteurs des électrodes à haut potentiel.

### 1.7.2 Protection par ALD de $\text{Al}_2\text{O}_3$

L'oxyde d'aluminium est le matériau le plus étudié et utilisé dans l'ALD. Le dépôt est habituellement effectué en utilisant le TMA (triméthylaluminium) et l'eau en tant que précurseurs. Ce système est presque un processus d'ALD idéal auto-limitant, et considéré comme un système modèle pour ALD. Le premier rapport remonte à la fin 1980 [205]. Depuis, le processus a été largement étudié et caractérisé, à la fois *ex situ* et *in situ*. D'autres oxydants, comme l'ozone, le  $\text{N}_2\text{O}$  et plus récemment des plasmas d'oxygène ont aussi été utilisés [206]. D'autres précurseurs d'aluminium, tels que différents chlorures et bromures, des alcoolates, des alkylamides, et amidinates composés de ligands mixtes, ont été étudiés en ALD d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mais comme le TMA possède une pression de vapeur saturante élevée ( $12\text{ mbar}$  à  $20^\circ\text{C}$ ), il est souvent préféré aux autres précurseurs [206]. Le processus TMA-eau peut être utilisée entre  $30$  et  $300^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ$  étant la température limite de stabilité commune pour la plupart des organométalliques [206]. L'alumine présente un band-gap d'environ  $7\text{ eV}$  et une permittivité relative comprise entre  $9$  et  $17$ . En tant que revêtement protecteur, Xiao et al. [201] ont observé un gain de cyclabilité sur des électrodes de LNMO/graphite protégées par l'alumine. Ils attribuent ce gain à la réduction de dissolution du manganèse. Si la protection de l'électrode positive a permis d'améliorer la cyclabilité, la protection de l'électrode négative a été encore plus efficace pour gagner en cyclabilité. Ils attribuent cet effet au manganèse qui ne peut être réduit sur la négative et donc limite la consommation de lithium actif à la SEI, tandis que le dépôt sur la positive ne limite que partiellement sa dissolution. En réalisant un dépôt inférieur au nanomètre d'alumine sur le LNMO, Kim et al. [200] ont observé un gain de cyclabilité et une atténuation de l'auto-décharge. Ils attribuent cet effet à une meilleure passivation de l'électrode : la SEI sur le LNMO protégé était beaucoup plus mince et contenait moins d'espèces organiques que celle sur le LNMO brut.

Ils expliquent cette différence par la suppression des réactions secondaires à haut potentiel.

### 1.7.3 Protection par ALD de $\text{TiO}_2$

Le dépôt de  $\text{TiO}_2$  par ALD est réalisé généralement avec des précurseurs d'isopropoxyde de titane (TTIP,  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ) comme source de titane, et de l'eau comme oxydant [206]. Le TTIP possède une pression de vapeur saturante inférieure à celle du TMA (0.17 mbar à  $25^\circ\text{C}$  et 1.12 mbar à  $50^\circ\text{C}$ ), le bulleur qui le contient est donc généralement chauffé ( $\approx 50^\circ\text{C}$ ), ou tout du moins, la ligne entre le bulleur et le réacteur l'est, afin d'éviter la condensation du précurseur [207]. Le processus TTIP/ $\text{H}_2\text{O}$  pour obtenir le  $\text{TiO}_2$  peut être réalisé entre 50 et  $330^\circ\text{C}$ , cependant la vitesse de croissance est très faible ( $\leq 0.01$  nm/cycle) en dessous de  $150^\circ\text{C}$  [207]. Le  $\text{TiO}_2$  présente une permittivité relative comprise entre 85 et 175. La protection d'électrode par  $\text{TiO}_2$  a montré des résultats encourageants. En effet Cho et al. [159] ont montré un gain de cyclabilité et de performances en puissance sur des nano-fils de LNMO recouverts de  $\text{TiO}_2$ . Ils attribuent cette amélioration à moins de dissolution du manganèse, ainsi qu'à une meilleure diffusion du lithium au sein du film passif formé à la surface du LNMO.

## 1.8 Conclusion

Pour améliorer la densité d'énergie des batteries, deux grandes tendances émergent dans la recherche sur les batteries Li-ion : d'un côté la recherche vise l'augmentation de la capacité avec des technologies encore peu matures telles que le lithium-air et le lithium-soufre. D'un autre côté, on recherche l'augmentation de la tension de la cellule avec, du côté de la négative, d'intenses recherches sur le lithium-métal, et du côté de la positive, l'émergence des matériaux haut potentiels. Ces derniers fonctionnent à un potentiel supérieur à la limite de stabilité des électrolytes conventionnels, mais la recherche de nouveaux électrolytes supportant une telle fenêtre électrochimique n'a pas encore abouti. Cependant, grâce à l'ingénierie de surface et d'interface (protection, diminution de la réactivité), mais également grâce à la stabilisation (dopage) de ces matériaux haut potentiel, certains systèmes atteignent des performances pouvant mener à un développement industriel. Il semble que ces matériaux soient finalement de bons challengers pour remporter le futur marché des appareils mobiles.

C'est pourquoi, durant cette thèse, nous avons étudié deux de ces matériaux haut potentiel (LCP et LNMO) et tenté de stabiliser leurs interfaces au moyen de couches ALD nanométriques ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Comme nous allons le voir dans le prochain chapitre, cette stratégie a été payante sur le  $\text{LiCoPO}_4$ . En

revanche, pour le LNMO et malgré des protections de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , déposés dans différents réacteurs tels qu'une ALD spatiale, une ALD assistée par plasma (PE-ALD) et une ALD conventionnelle, aucun de ces dépôts n'a conduit à une quelconque amélioration de la cyclabilité du matériau. C'est pourquoi nous nous sommes penchés sur une compréhension plus fondamentale des processus électrochimiques impliqués dans ce matériau d'électrode (partie 2.3 et 3). L'exploitation de ces données nous ont permis de trouver une stratégie simple et inédite pour stabiliser le matériau LNMO dans une cellule électrochimique avec un électrolyte conventionnel. Ce résultat sera présenté en fin de manuscrit (partie 3.2.8).

## Chapitre 2

# Synthèse et caractérisations électrochimiques de films minces de matériaux d'insertion à haut potentiel par ESD

### 2.1 Introduction

L'état de l'art a permis de comprendre les enjeux économiques résidant dans le développement de nouvelles batteries Li-ion, possédant de hautes densités d'énergie. Cette stratégie est considérée comme la plus prometteuse notamment pour le développement des véhicules tout électrique. Cependant, de nombreux défis majeurs doivent être résolus pour obtenir des batteries Li-ion aux performances requises. Ils résident notamment dans la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes, mais également dans la compréhension de leur fonctionnement et des mécanismes impliquant leur dégradation.

Depuis les vingt dernières années, la technique de dépôt par pulvérisation électrostatique (ESD) a attiré l'attention comme étant un outil prometteur pour la formation d'électrodes [208, 209, 210, 211]. La technique ESD est détaillée dans la partie annexe A.1. Brièvement, elle repose sur l'application d'une haute tension pour générer une force électrostatique permettant de créer un aérosol à la pointe d'une aiguille, à partir d'une solution de précurseurs. L'aérosol ainsi formé, composé de gouttelettes chargées, est déposé

séquentiellement sur un substrat chauffé pour créer un film mince de matériau. Cette technique permet de fabriquer soit un matériau unique ( $\text{LiCoO}_2$  par exemple [208]), soit des composites (ex. cathode de pile à combustible  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  [209]). Les conditions expérimentales permettent d'obtenir assez facilement des matériaux avec différents types de morphologies, telles que des films denses, des films plus ou moins poreux, ou encore des morphologies extrêmement poreuses de type fractal [210].

L'avantage de la synthèse de films minces denses de matériau d'électrode réside dans l'obtention de systèmes modèles, dont la géométrie et la composition sont bien définies. Cela permet d'avoir un matériau pur, exempt de liants polymères et de carbone habituellement utilisés dans le cas d'électrodes composites. L'obtention de couches minces et denses permet aussi d'assimiler le système à un objet 1D, avec une diffusion du lithium considérée uni-axiale, ce qui permet d'étudier de manière fondamentale et approfondie les propriétés de transport des matériaux. Ce chapitre est centré sur la synthèse et l'étude de couches minces de matériaux à haut potentiel réalisées par pulvérisation électrostatique (ESD), respectivement l'olivine  $\text{LiCoPO}_4$  (LCP) et le spinelle  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO). Après leur caractérisation morphologique et structurale, nous avons analysé l'activité électrochimique de ces couches et notamment nous avons évalué un courant de corrosion. Des tests de protection par couche mince ALD, dans le but de créer une SEI artificielle, ont été également menés.

## 2.2 $\text{LiCoPO}_4$

### 2.2.1 Synthèse par voie ESD

La solution pulvérisée est constituée des précurseurs  $\text{Li}(\text{NO}_3)$  (pureté = 99 %),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (pureté = 98.5 %) et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dans les conditions stoechiométriques, dissous dans 60% de Buthylcarbitol et 40% d'eau distillée. La concentration de la solution est de  $0.025 \text{ mol.L}^{-1}$ . Après homogénéisation de la solution, celle-ci est pulvérisée à un débit de  $1 \text{ mL.h}^{-1}$ , par un champ électrique créé grâce à une tension de 10 kV appliquée entre l'aiguille et le porte-substrat. La distance séparant ces éléments est fixée à 30 mm. Différents temps de dépôt ainsi que différentes températures de substrat ont été appliqués ; l'influence de ces paramètres est discutée par la suite. Des disques de platine, de silicium ou d'acier inox de 16 mm de diamètre ont été utilisés comme substrats en fonction des caractérisations menées. Le but de ce chapitre étant d'étudier le comportement du matériau  $\text{LiCoPO}_4$  pur en tant qu'électrode de batterie Li-ion (exempte de carbone, liant polymère ou autres additifs), une importance particulière est accordée aux conditions de recuit, décrites dans cette première partie.

### 2.2.1.1 Optimisation du recuit

La cristallisation de la phase pure LCP étant dépendante de la température et de l'atmosphère du recuit, une expérience de recuit suivi par spectroscopie Raman *in situ* a été menée (voir annexe B.4). Un substrat de silicium a été utilisé afin de limiter la réactivité entre le substrat et le dépôt. Les résultats sont présentés dans la figure 2.1.

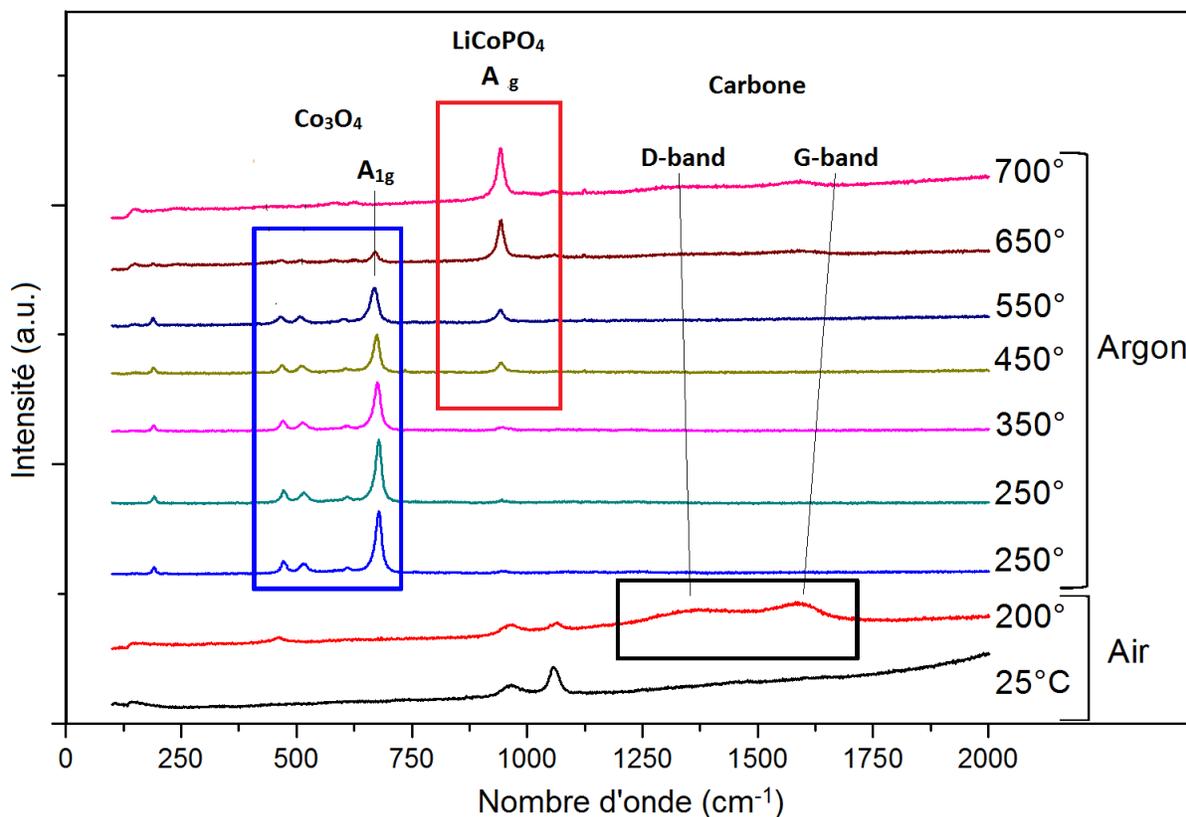


FIGURE 2.1 – Spectres Raman de la couche obtenue par ESD en fonction de la température et de l'atmosphère de recuit.

Le recuit est amorcé sous air afin de favoriser la combustion du carbone (pics caractéristiques entre 1250 et 1700  $\text{cm}^{-1}$ ) [212]. A 250°C, les pics correspondants au carbone ont disparu. En revanche, de nouveaux pics sont apparus entre 450 et 700  $\text{cm}^{-1}$ . Ils correspondent à l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [213]. La suite du traitement thermique est effectuée sous argon. A partir de 450°C, un pic net apparaît à 950  $\text{cm}^{-1}$ . Ce pic correspond au mode  $A_g$  des anions  $\text{PO}_4^{3-}$  dans la structure olivine  $\text{LiCoPO}_4$  (vibrations symétriques intramoléculaires des anions  $\text{PO}_4^{3-}$ ) [214] et permet de suivre la cristallisation de la phase. En augmentant la température, les pics correspondants à l'oxyde de cobalt diminuent jusqu'à disparaître à 700°C. Seule la signature Raman du LCP est visible à cette température.

L'argon utilisé pour recuire les dépôts de  $\text{LiCoPO}_4$  contient quelques ppm de  $\text{O}_2$ , ce qui entraîne la combustion du carbone sans nécessité d'effectuer un prétraitement sous air. De plus, la cristallisation de la phase  $\text{LiCoPO}_4$  au détriment de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  étant dépendante de la cinétique, un temps de recuit de 2h à  $600^\circ\text{C}$  permet d'obtenir des résultats équivalents aux conditions de recuit *in situ*, comme le montre la figure 2.2

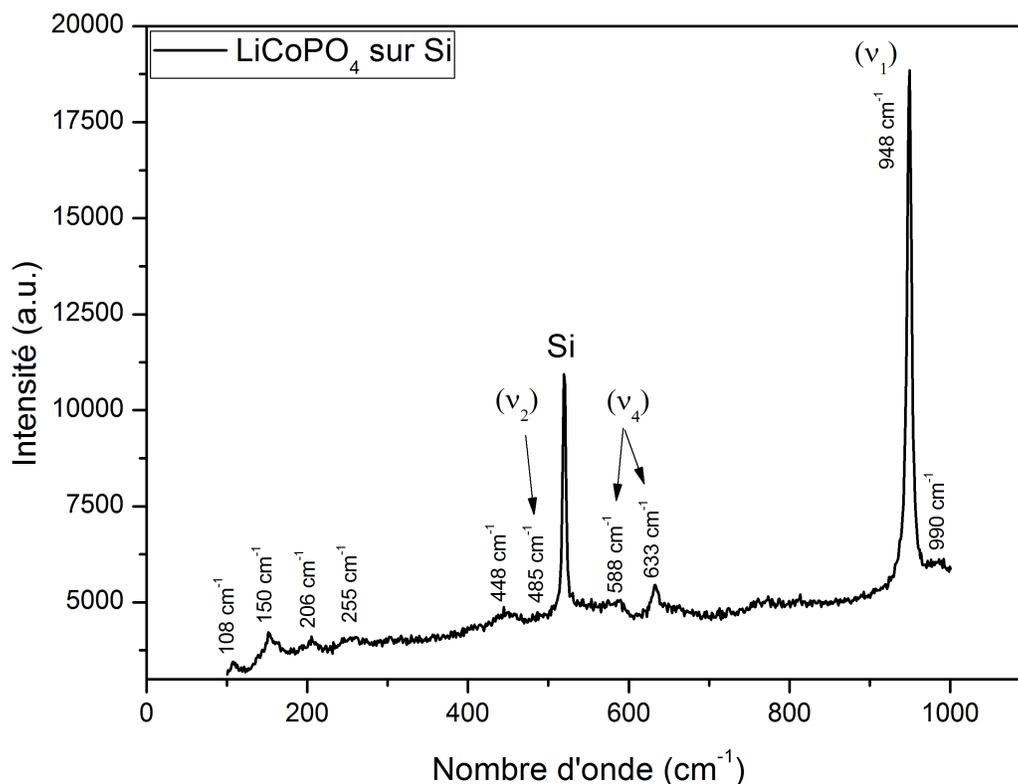


FIGURE 2.2 – Spectre Raman de l'olivine  $\text{LiCoPO}_4$  sur substrat de silicium, recuit 2h à  $600^\circ\text{C}$  sous argon.

Le pic très fin à  $948 \text{ cm}^{-1}$  est donc attribué au mode  $A_g$  comme discuté précédemment. Les pics situés à  $485$ ,  $588$  et  $633 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes de vibration de déformation des anions  $\text{PO}_4^{3-}$  [214].

### 2.2.1.2 Choix du substrat

L'acier inox 316L a été sélectionné comme substrat pour les dépôts de matériau actif par ESD. Le principal inconvénient de l'acier inox est que les espèces Fe, Cr, Ni le constituant présentent des coefficients de diffusion non négligeables à des températures supérieures à  $300^\circ\text{C}$  [215]. D'autres substrats ont été testés comme le silicium dopé et le carbone vitreux, mais ces substrats ne sont pas stables électrochimiquement et conduisent à une oxydation quasi-infinie autour de 3,5 et 4,3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , respectivement. L'utilisation de titane ou d'aluminium conduit après recuit à la formation d'impuretés en quantité inacceptable. Le

platine et l'or ont également été testés puis abandonnés car l'adhérence de la couche de LiCoPO<sub>4</sub> n'était pas bonne. L'inox 316L présente finalement le meilleur compromis avec une très bonne adhérence de la couche, une formation relativement faible d'impuretés, et une très faible activité électrochimique entre 3 et 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li.

La contamination de la couche de LCP par la diffusion des éléments Fe, Ni, Cr contenus dans l'acier inox a été évaluée dans son épaisseur par microscopie électronique à balayage couplée à de l'analyse chimique par EDX (voir annexe B.2). Pour cela, après enrobage dans une résine, une coupe a été réalisée au moyen d'une scie circulaire de précision, suivie d'un polissage mécanique, sur un échantillon d'environ 7 μm d'épaisseur. On observe sur la figure 2.3 une accumulation de Fe/Ni/Co au niveau de l'interface dépôt/substrat, sur environ 2 μm.

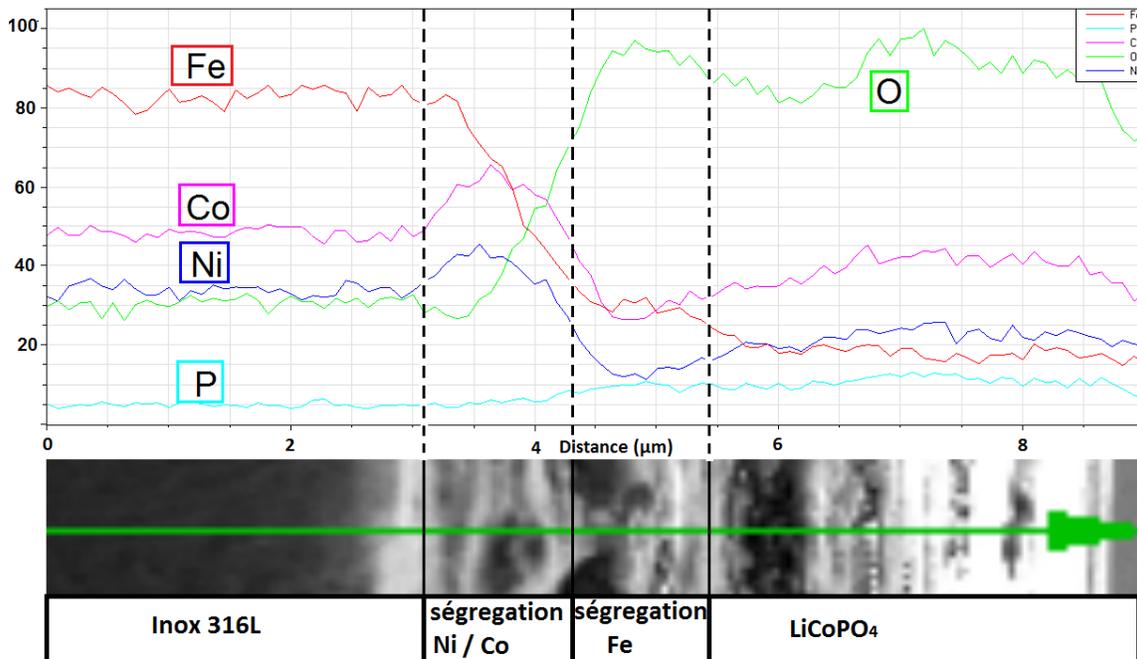


FIGURE 2.3 – Image MEB et profil EDX d'une couche mince de LiCoPO<sub>4</sub> sur acier inox, recuit 2h sous argon à 600°C.

## 2.2.2 Caractérisations structurales : DRX, Raman

La phase cristalline est identifiée par diffraction des rayons X en incidence rasante. Cette configuration permet de s'affranchir largement des pics du substrat. Lorsque le dépôt est effectué sur platine ou silicium, toutes les raies observées peuvent être indexées dans le groupe d'espace orthorhombique Pnma. Lorsque l'acier inox est utilisé comme substrat, une impureté attribuée à Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, mais possédant une forte orientation préférentielle, est observée (flèches sur la figure 2.4). Le rapport d'intensité des pics

localisés autour de  $22,5^\circ$  de la phase principale et secondaire révèle une contamination de l'ordre de  $1 \pm 0.5\%$ . Cette estimation est cependant très imprécise car les intensités mesurées en géométrie rasante peuvent être sensiblement différentes des intensités mesurées en géométrie Bragg-Brentano, car la quantité de matière sondée dépend de l'angle d'incidence. La taille moyenne de cristallites a été estimée par la méthode de Scherrer, mais sans soustraire le standard de la fonction expérimentale (non disponible dans cette géométrie). Le résultat présente donc une incertitude élevée. En première approximation cette taille moyenne est estimée autour de 30 nm.

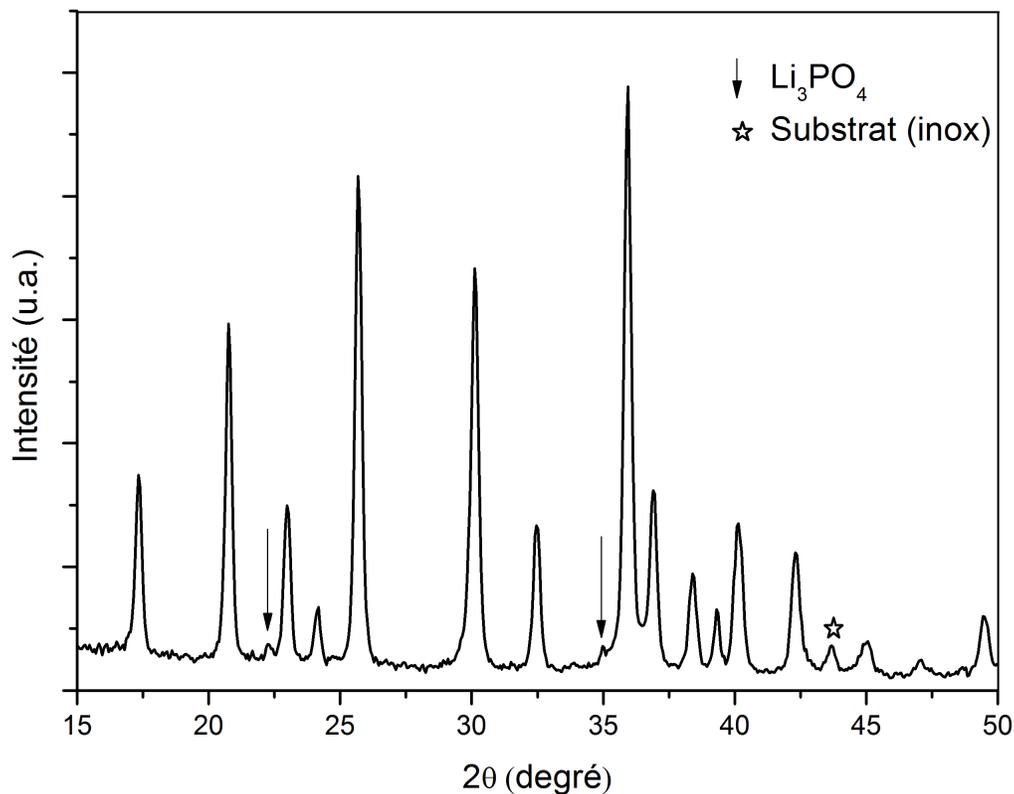


FIGURE 2.4 – Diffractogramme du  $\text{LiCoPO}_4$  par diffraction des rayons X en incidence rasante ( $\lambda=1.54$  nm).

## 2.2.3 Caractérisation morphologique : MEB

### 2.2.3.1 Rôle de la température du substrat

La température du substrat lors du dépôt influence grandement la morphologie des films minces obtenus. Ainsi, trois morphologies différentes ont été obtenues avec un temps de dépôt fixé à 2h et en faisant varier la température du substrat. Tous les autres paramètres de dépôt ont été fixés (débit  $1\text{mL.h}^{-1}$ , distance 30 mm). Les différentes micro-structures obtenues sont présentées en figure 2.5.

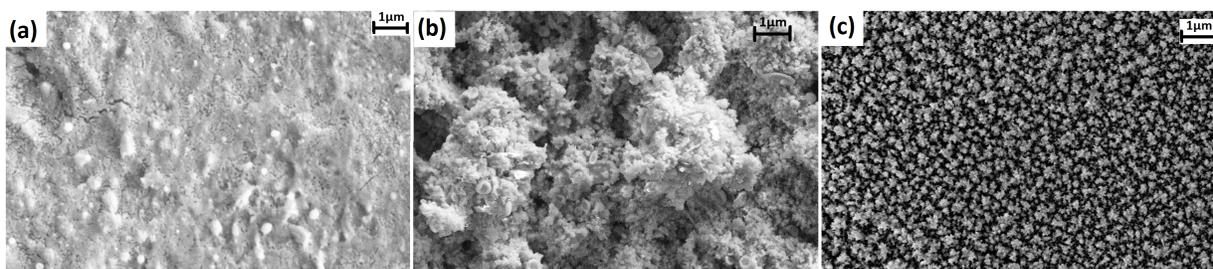


FIGURE 2.5 – Clichés MEB de la surface des couches minces de LiCoPO<sub>4</sub> (10k×) obtenues à 160°C (a) - 200°C (b) - 350°C (c).

Pour des températures de substrat faibles, la goutte a le temps de s'étaler sur le substrat ce qui conduit à des morphologies relativement denses et peu rugueuses. Il faut préciser qu'une température trop faible induit une mauvaise évaporation du solvant qui se retrouve piégé dans la couche, ce qui induit lors du recuit des fissures dans le film mince à cause de l'évaporation et/ou la combustion de ces solvants. En revanche, pour des températures plus élevées la goutte sèche rapidement (200°C), voir instantanément (350°C) lors du contact avec le substrat, ce qui entraîne des morphologies beaucoup plus texturées et poreuses. On observe fréquemment, pour des températures légèrement supérieures au point d'ébullition du solvant (i.e. 200°C), des morphologies poreuses (figure 2.5-b). Pour des températures bien au delà du point d'ébullition du solvant (350°C), on obtient des morphologies assez régulières d'îlots de matière de 200 à 500 nm, séparés par une porosité continue (figure 2.5-c) [216].

### 2.2.3.2 Influence du temps de dépôt

Différentes couches minces ont été réalisées en fixant la température du substrat à 165°C et en faisant varier le temps de dépôt de 1 à 4h. Les différentes morphologies et épaisseurs présentées en figure 2.6 ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage sur un MEB-FEG ZEISS ultra 55.

A faible grandissement, la surface semble assez peu rugueuse et peu poreuse, exceptée pour l'échantillon 4h où la morphologie est sensiblement différente. Une macro-porosité de l'ordre du micromètre est observable sur tous les échantillons et pourrait correspondre aux bulles de solvant qui s'échappent lors du recuit, car cette porosité, très peu présente sur le dépôt d'une heure, augmente avec le temps de dépôt. A plus fort grandissement, de tout petits grains interconnectés de quelques dizaines de nanomètres sont observés. Cette configuration présente finalement une micro-porosité de l'ordre de quelques nanomètres qui semble assez importante. Afin d'observer cette porosité et de mesurer l'épaisseur obtenue en fonction du temps de dépôt, des coupes ont été réalisées sur les différents échantillons. L'image MEB de l'échantillon

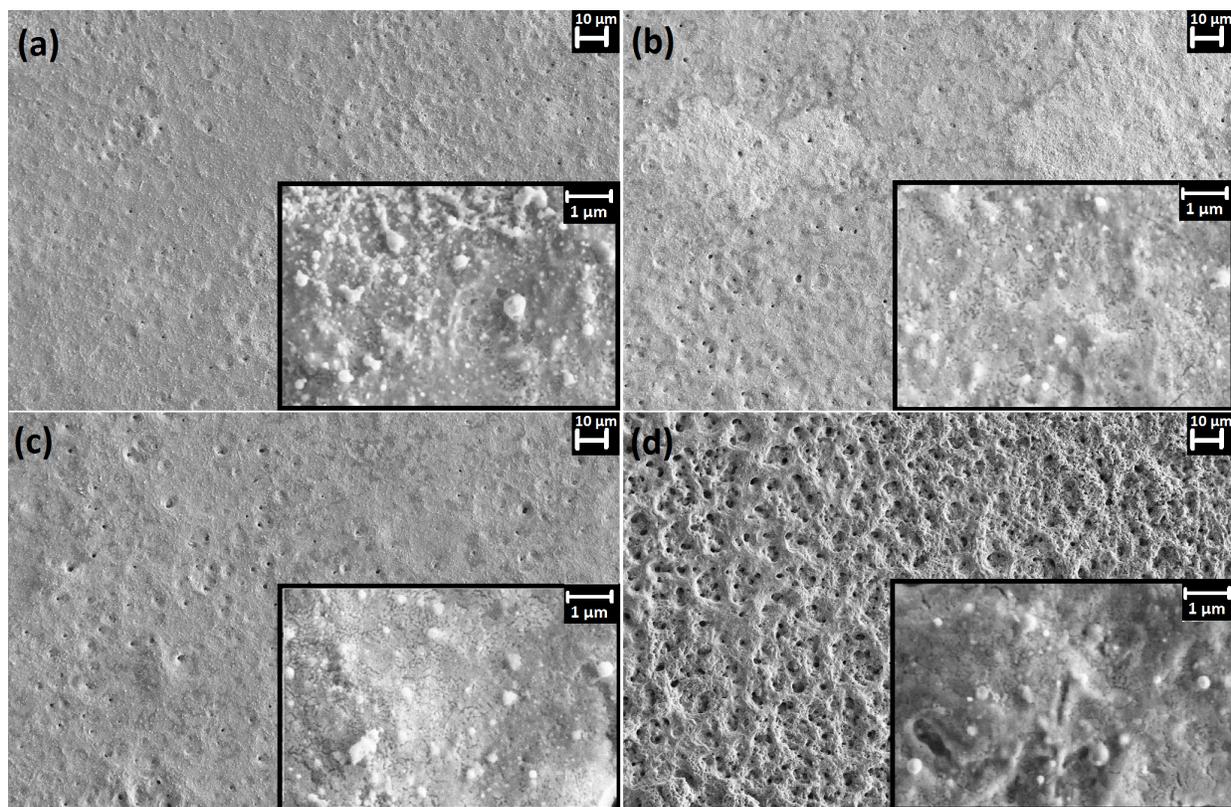


FIGURE 2.6 – Clichés MEB des surfaces des couches minces de  $\text{LiCoPO}_4$  déposées sur acier inox à grossissement  $500\times$  et  $10k\times$  (encarts) (a) 1h, (b) 2h, (c) 3h, (d) 4h de dépôt.

obtenu après une heure de dépôt est présentée en figure 2.7, ainsi que la relation entre temps de dépôt et gain de masse et d'épaisseur. On observe une taille de grain inférieure à 100 nm ainsi qu'une porosité de l'ordre de 50 à 100 nm. On remarque également des strates avec une porosité horizontale, reflétant le balayage du substrat lors du dépôt (voir annexe A.1). Par ailleurs, on observe de façon satisfaisante une variation linéaire de la masse et de l'épaisseur du dépôt avec le temps. Cela suggère que le dépôt reste à peu près homogène entre 1 et 4 heures.

## 2.2.4 Activité électrochimique : EIS, CG

### 2.2.4.1 Effet d'épaisseur

Nous avons tout d'abord analysé l'influence de l'épaisseur sur les caractéristiques électrochimiques de nos dépôts. Les tests ont été réalisés en pile bouton avec un électrolyte LP30 ( $\text{LiPF}_6$  1M dans EC/DMC 1 :1) face à une électrode négative de lithium. Les procédures de cyclage sont détaillées en annexe C.1.2. Le premier cycle de charge/décharge des échantillons de différentes épaisseurs est présenté en figure 2.8.

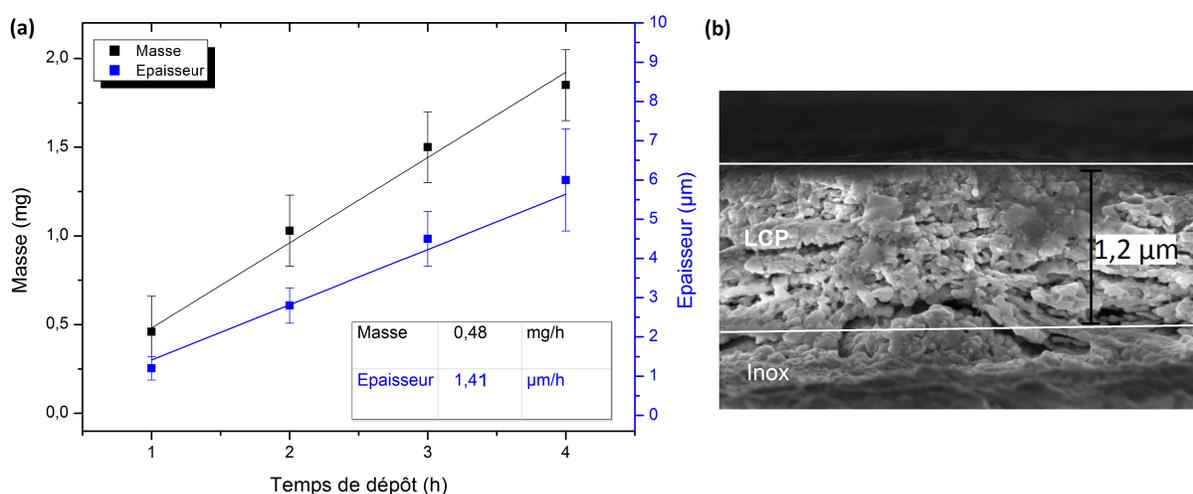


FIGURE 2.7 – (a) Estimation de l'épaisseur et de la masse en fonction du temps de dépôt ; (b) Clichés MEB en coupe de la couche mince de  $\text{LiCoPO}_4$  obtenue après 1h de dépôt ( $30k\times$ ).

Les échantillons affichent des comportements légèrement différents selon l'épaisseur. L'échantillon le plus fin présente un double plateau assez net lors de la charge, le premier à 4,77 et le deuxième à 4,83 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Les plateaux sont à peu près équivalents en terme de capacité, mais on remarque que la polarisation augmente avec l'épaisseur. Lors de la décharge, le premier plateau à 4,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  compte cette fois pour 2/3 de la capacité restituée alors que le deuxième plateau, localisé vers 4,62 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , ne représente plus qu'un tiers de la capacité. La capacité restituée en décharge, de  $80 \text{ mAh.g}^{-1}$  est très éloignée de la valeur théorique du matériau de  $167 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Elle est aussi très inférieure à la capacité en charge, avec un rendement faradique de seulement 53 %. En augmentant l'épaisseur de l'électrode, la polarisation augmente également, tendant à faire disparaître les différents plateaux et à lisser les courbes de charge-décharge. La capacité de décharge et le rendement sont en revanche améliorés, avec respectivement  $95 \text{ mAh.g}^{-1}$  et 68 % de rendement pour les deux échantillons les plus épais.

La figure 2.9 présente la capacité différentielle des trois échantillons les plus fins, lors du deuxième cycle de charge-décharge. L'échantillon 4h n'est pas présenté, mais son comportement se superpose quasiment à la courbe de l'échantillon 3h. On distingue clairement les deux pics correspondant au double plateau en charge et en décharge, cette fois visibles pour tous les échantillons. La présence de plusieurs pics en capacité différentielle témoigne fréquemment d'un mécanisme de délithiation en plusieurs étapes [83, 84]. Si l'on effectue le rapport d'aire entre le pic D2 et la capacité de décharge totale, on obtient une valeur comprise entre 0.59 et 0.61 pour les différentes épaisseurs. Ce rapport, globalement constant quelque soit l'épaisseur, correspond à une stoechiométrie d'environ  $\text{Li}_{0,6}\text{CoPO}_4$ , peu éloignée de la stoechiométrie  $\text{Li}_{2/3}\text{CoPO}_4$ . La mesure de l'aire étant effectué sans déconvolution des pics, une marge d'erreur de quelques

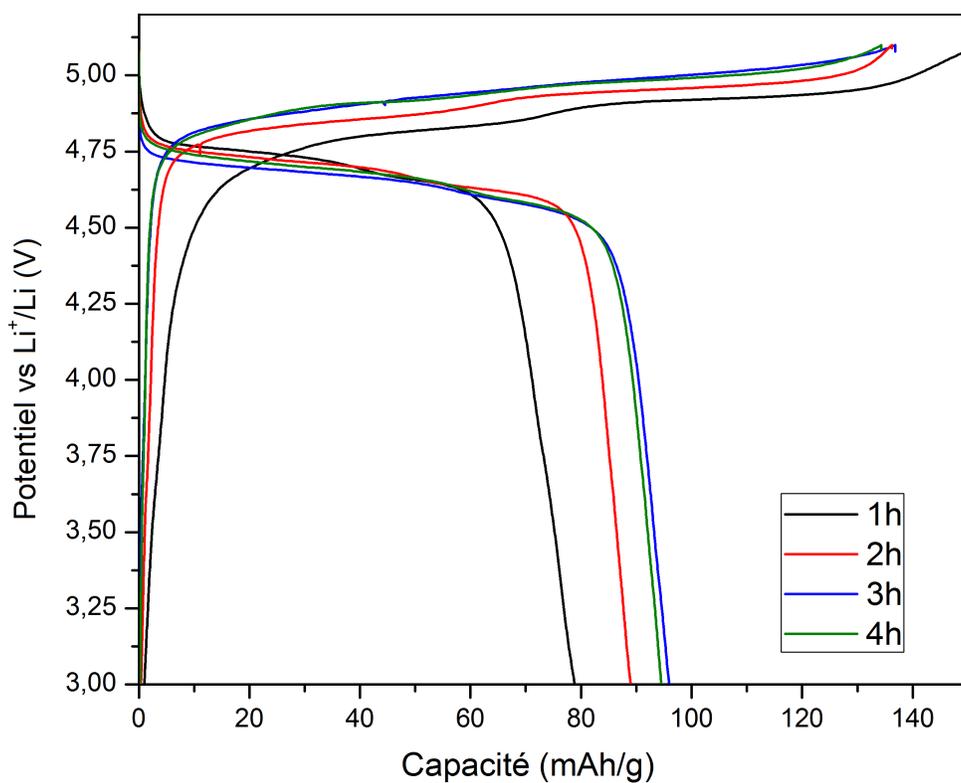


FIGURE 2.8 – Courbes de première charge-décharge des couches minces de différentes épaisseurs de LiCoPO<sub>4</sub> sur acier inox (0.1C, entre 3 et 5.1 V vs Li<sup>+</sup>/Li).

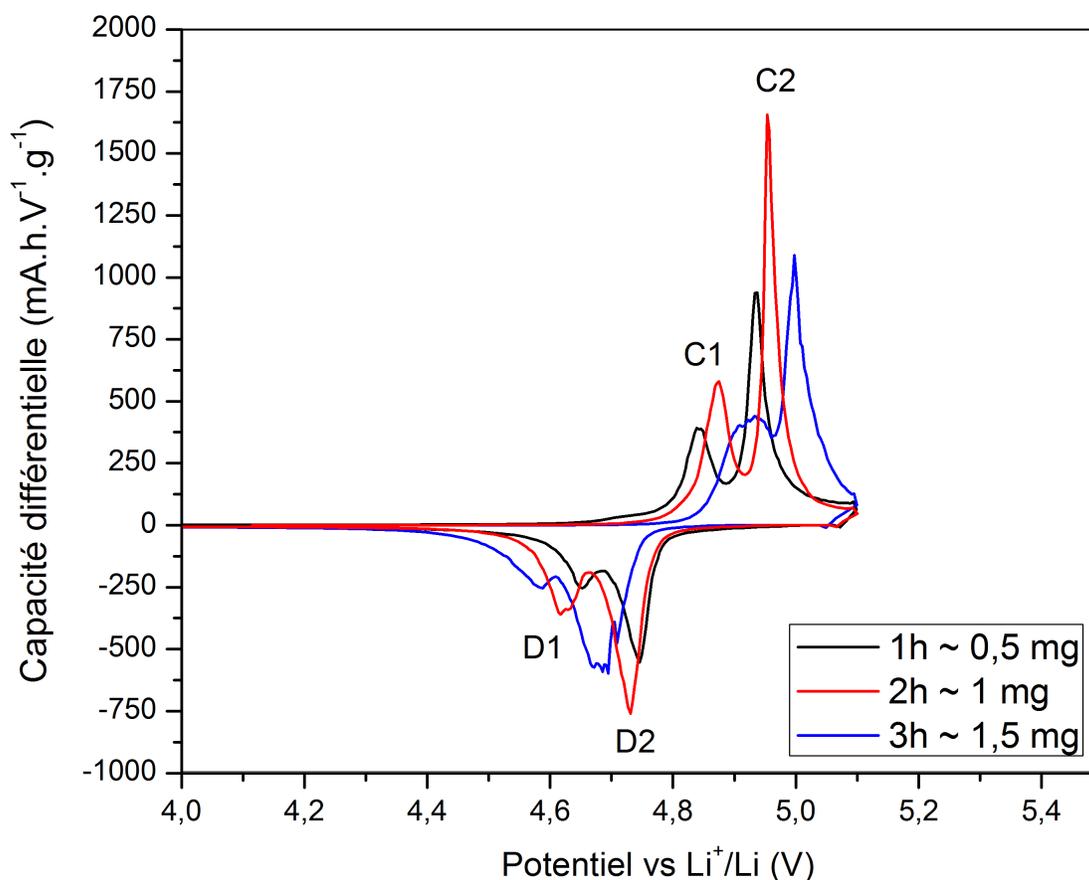


FIGURE 2.9 – Capacité différentielle lors du deuxième cycle de charge/décharge des couches minces 1 à 3h (0.1C, entre 3 et 5.1 V vs Li<sup>+</sup>/Li).

pourcents est probable, d'autant que le pic 1 est plus large que le pic 2. Ce double pic observé pourrait donc correspondre au mécanisme biphasé avancé par Strobridge et al. [84] où la délithiation procède en deux étapes, avec trois composés définis : LiCoPO<sub>4</sub>, Li<sub>2/3</sub>CoPO<sub>4</sub> et CoPO<sub>4</sub>. Les différents rapports d'aires discutés précédemment sont résumés dans le tableau 2.1.

Si l'on effectue le rapport entre l'aire de charge et celle de décharge, on retombe sur le rendement faradique. Celui-ci s'améliore avec l'augmentation de l'épaisseur. Si l'on effectue le rapport entre l'aire du pic D1 et du pic C1, on obtient des rendements faradiques supérieurs au rendement total, tandis que le rapport D2/C2 conduit à un rendement très inférieur au rendement faradique total. Cette différence peut s'expliquer par l'oxydation de l'électrolyte, plus importante à plus haut potentiel, et donc qui contribue à la capacité supérieure observée lors de la charge.

La différence de rendement entre les échantillons plus fins et plus épais peut s'expliquer par la différence de densité de courant imposée : pour être cyclé au régime théorique de 0.1 C, l'échantillon le plus fin subit

Échantillon	1h	2h	3h	4h
Rapport D2/Dtot	$0.6 \pm 0.05$	$0.6 \pm 0.05$	$0.6 \pm 0.05$	$0.61 \pm 0.05$
Rapport D1/C1	0.85	0.9	0.95	1
Rapport D2/C2	0.64	0.73	0.9	0.86
Rdt faradique	0.8	0.84	0.92	0.91

TABLEAU 2.1 – Rapport entre les différentes aires de pics calculées sur la capacité différentielle au 2ème cycle de charge/décharge.

une densité de courant de  $5.1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  tandis que le plus épais est cyclé à  $21 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Plus le courant de charge est faible, plus la compétition entre la charge et le mécanisme d'oxydation de l'électrolyte est forte. Afin d'appuyer cette hypothèse, un courant de corrosion a été extrait des courbes de cyclage grâce à l'approche simple présentée ci-après. Lors de la charge, la densité de courant  $j$  est composée d'une densité de courant faradique de charge ( $j_{Fc}$ ) et d'une densité de courant de corrosion ( $j_{cor}$ ) telles que :

$$j_C = j_{Fc} + j_{cor} \quad (2.1)$$

En considérant que la densité de courant de corrosion en décharge est négligeable par rapport à la charge,  $j_{cor_d} \ll j_{cor_c}$ , on obtient :

$$j_D = j_{Fd} \quad (2.2)$$

avec  $j_{Fd}$  la densité de courant faradique de décharge.

Enfin si l'on admet que l'on décharge ce que l'on a chargé précédemment, on peut écrire :

$$j_{Fc} \cdot t_c = j_{Fd} \cdot t_d = j \cdot t_d \quad (2.3)$$

avec  $t_c$  et  $t_d$  les temps de charge et de décharge respectivement.

On a donc :

$$j_{cor} = j \cdot \left(1 - \frac{t_d}{t_c}\right) \quad (2.4)$$

L'hypothèse d'un courant de corrosion négligeable à la décharge est discutable car ce dernier est présent à la décharge également, lorsque le potentiel est supérieur à 4.7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Cependant cette hypothèse entraîne une sous-estimation constante de la densité de courant de corrosion, mais l'évolution de ce dernier, en fonction des effets de textures par exemple, est juste. Donc la comparaison des valeurs de densité de courant de corrosion obtenus reste tout à fait valide, même si la valeur absolue de cette dernière est sous-estimée.

Échantillon	1h	2h	3h	4h
$j$ (A.cm <sup>-2</sup> )	$5.1 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$
$t_c$ (h)	5.46	5.91	5.95	5.79
$t_d$ (h)	4.33	5.03	5.35	5.26
$j_{cor}$ (A.cm <sup>-2</sup> )	$1 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$
$j_{cor}/j$ (%)	20.6	14.9	9.5	9.2

TABLEAU 2.2 – Valeurs de densités de courant de corrosion calculées et pourcentage du courant fourni dissipé en corrosion, pour les différentes épaisseurs d'échantillon, au 2ème cycle de charge/décharge.

Le tableau 2.2 regroupe les valeurs de densités de courants de corrosion calculées pour les différentes épaisseurs d'échantillon. On constate que l'ordre de grandeur du courant de corrosion est le même, il augmente légèrement avec l'épaisseur de la couche (1 à 1.9  $\mu\text{A.cm}^{-2}$ ). Le résultat est logique car nous avons pu constater que la texturation des couches augmentent avec l'épaisseur, notamment pour l'échantillon 4h, créant ainsi beaucoup plus de surface et donc plus de réaction parasite.

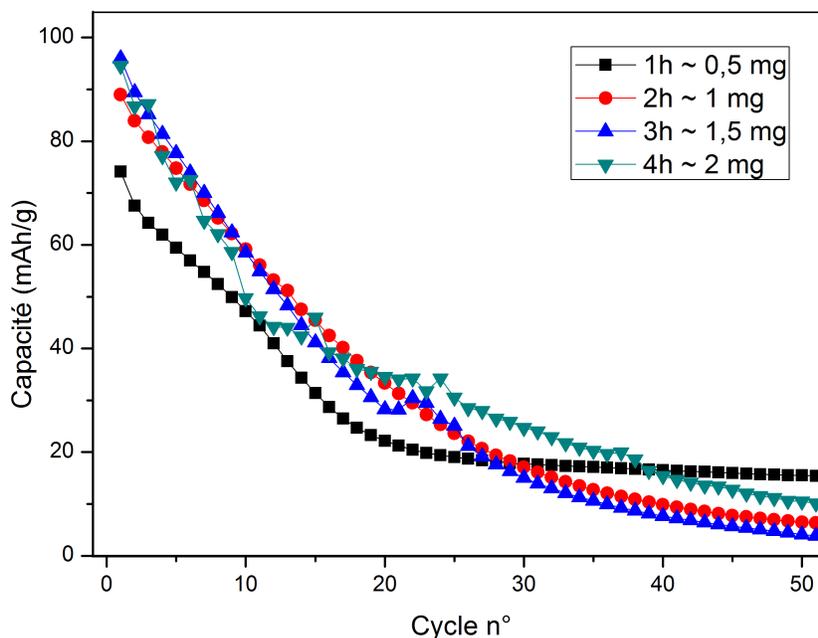


FIGURE 2.10 – Performances en cyclage des différentes couches minces de LiCoPO<sub>4</sub> déposées sur inox, cyclées à 0.1C, entre 3 et 5.1 V vs Li<sup>+</sup>/Li.

Lors du cyclage galvanostatique, présenté en figure 2.10, une rapide perte de capacité, très marquée lors des vingt premiers cycles, est observée. Ces résultats sont en accord avec la littérature qui évoque

une instabilité intrinsèque du matériau [91, 92] et extrinsèque lors de son utilisation avec un électrolyte fluoré [93, 94, 64].

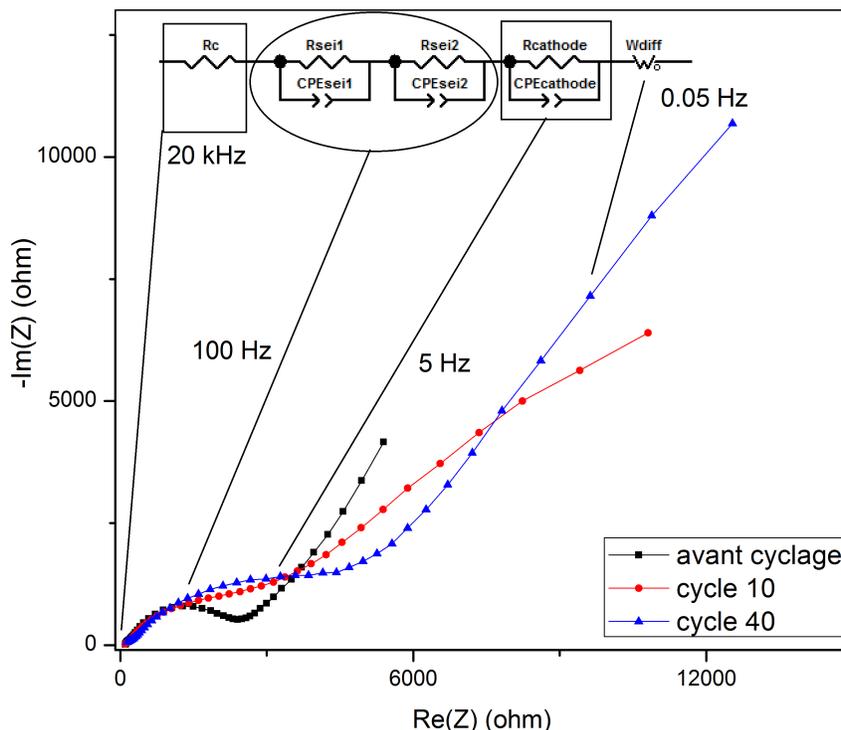


FIGURE 2.11 – Évolution de l'impédance de l'échantillon 3h après 0, 10 et 40 cycles de charge-décharge

L'analyse des spectres d'impédance révèle une forte évolution des différentes impédances du système au cours du cyclage, témoignant de la dégradation à la fois du matériau et des interfaces. Un exemple caractéristique est donné sur la figure 2.11. On constate une augmentation continue au cours du cyclage d'une contribution autour de 5 Hz, que l'on a attribué à la cathode (annexe D.1).

#### 2.2.4.2 Effet de la morphologie des couches minces

Nous avons ensuite étudié l'influence des différentes morphologies obtenues. Les résultats sont présentés sur la figure 2.12. Les impédances des échantillons dense et poreux sont similaires tandis que celle de la morphologie en îlot est extrêmement élevée. De même, les capacités de décharge obtenues au premier cycle ne sont pas très différentes pour les morphologies dense et poreuse. En revanche, la morphologie en îlot possède une capacité de décharge initiale bien plus faible (cf. figure 2.12-b). On peut également voir de très mauvais rendements au cours des vingt premiers cycles, témoignant de la présence de dendrites entraînant des "soft" courts-circuits [217]. Les densités de courant de corrosion calculées pour ces deux échantillons sont de 4,3 et 4,2  $\mu A.cm^{-2}$ , respectivement. Ces valeurs sont de nouveau cohérentes avec une

surface développée bien plus importante pour ces deux échantillons. On pourrait même s'attendre à une densité de courant plus élevée pour l'échantillon en îlot au vu de la surface développée mais, selon la plus faible capacité restituée pour cet échantillon, de nombreux grains doivent être déconnectés ce qui induit une surface active bien plus faible que la surface totale.

L'impédance de l'échantillon en îlot est beaucoup plus élevée alors même que l'électrode est encore à l'état déchargé, et donc à un potentiel où l'oxydation de l'électrolyte n'a pas encore eu lieu. Ce résultat indique une micro-structure à très faible percolation électronique ce qui entraîne une polarisation extrêmement élevée. Cette chute ohmique empêche l'électrode d'être chargée avec les bornes de potentiel habituellement utilisées.

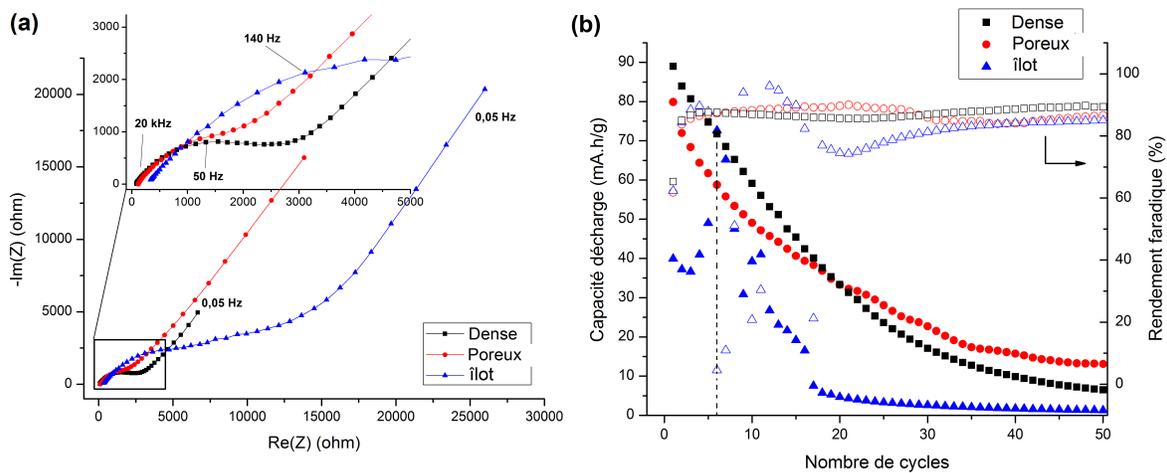


FIGURE 2.12 – (a) Impédance avant cyclage électrochimique et (b) Capacité restituée en décharge et rendement faradique de couches minces de  $\text{LiCoPO}_4$  de différentes morphologies (0.1C, entre 3 et 5.1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ).

En conclusion, même si à première vue les capacités obtenues en décharge pour l'échantillon dense semblent les meilleures, on a finalement une cyclabilité du  $\text{LiCoPO}_4$  relativement équivalente quelque soit la texture ou l'épaisseur de l'électrode, tant que la structure est suffisamment percolante. Un effondrement brutal de la capacité est observé lors des 20 premiers cycles, puis plus lent lors des cycles suivants. Cela peut s'expliquer par une instabilité intrinsèque de la structure lors de délithiation électrochimique [91, 92]. Cependant, à cette instabilité intrinsèque du matériau s'ajoute des effets marqués de polarisation si la texture de l'électrode n'est pas optimisée par une bonne percolation électronique et une bonne imprégnation de l'électrolyte dans la porosité. L'effet de la morphologie et notamment la surface développée de l'électrode entraîne une augmentation du courant de corrosion lié à l'oxydation de l'électrolyte à haut potentiel. Ces réactions peuvent participer à la dégradation de l'interface et de la surface du matériau [93]. C'est pourquoi nous avons réalisé des tests de protection de surface par dépôts d'une fine couche

d'oxydes, dans le but de limiter ces réactions parasites et la perte de capacité du matériau.

## 2.2.5 Protection par dépôt d'oxydes effectué par ALD

Afin de limiter cette chute brutale de capacité, plusieurs solutions ont été proposées dans la littérature comme nous avons pu le voir dans l'étude bibliographique (partie 1.5.4). Une approche envisagée ici est de protéger l'électrode par une couche conforme d'oxyde déposée par Atomic Layer Deposition (ALD). L'échantillon de référence utilisé pour la suite des travaux porte le nom LCPi pour  $\text{LiCoPO}_4$  sur inox. Il correspond au dépôt dense de 3h réalisé à  $165^\circ\text{C}$  (1,5 mg de matériau). Comme les dépôts effectués par ESD se font un par un, il existe une certaine dispersion dans les résultats électrochimiques pour des conditions de dépôt données. Afin de pouvoir comparer de façon univoque les résultats de couches minces protégées par ALD, et non protégées, les mesures ont été répétées sur 3 échantillons pour générer une courbe de décharge moyenne et un rendement faradique moyen, avec les barres d'erreurs correspondantes. Ce sont ces courbes qui seront utilisées pour discuter des résultats de la protection par des couches de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{TiO}_2$ .

### 2.2.5.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ par ALD thermique

Afin de réaliser des couches ultra-minces d'alumine par ALD, un précurseur de triméthylaluminium (TMA) a été utilisé comme source d'aluminium et du  $\text{N}_2\text{O}$  a été utilisé comme oxydant. De l'argon est utilisé à la fois comme gaz vecteur afin d'amener le précurseur d'aluminium au réacteur, mais aussi pour réaliser les purges permettant d'éliminer les molécules non adsorbées. Le TMA possède une pression de vapeur saturante élevée (12 mbar à  $20^\circ\text{C}$ ), il n'est donc pas nécessaire de chauffer le bulleur et la ligne. Le porte-échantillon, sur lequel sont posés les échantillons de LCP, est chauffé à  $200^\circ\text{C}$  afin d'activer la réaction d'oxydation du TMA par le  $\text{N}_2\text{O}$ . La séquence ALD (1 cycle) est constituée d'un pulse de 1 seconde de TMA, 10 secondes de purge, 5 seconde de  $\text{N}_2\text{O}$  et à nouveau 10 secondes de purge. La séquence est répétée  $N$  fois pour obtenir une épaisseur théorique de  $N \times V_{\text{croissance}}$ , avec  $V_{\text{croissance}}$  l'épaisseur théorique déposée à chaque cycle. Cette vitesse de croissance est déterminée sur un nombre de cycles suffisamment important, autorisant ainsi une mesure fiable de l'épaisseur déposée. Les procédures de calibrages des vitesses de croissance par ALD sont décrites en annexe A.2.4. Une vitesse moyenne de croissance d'environ 0.07 nm/cycle a été obtenue. Les premiers cycles ALD ne sont pas constants en terme d'évolution d'épaisseur, à cause des phénomènes de nucléation et d'activation de la surface. De plus, la surface du matériau utilisée pour la calibration (silicium) étant différente de la couche mince de

$\text{LiCoPO}_4$ , autant en texture qu'en chimie, les vitesses de croissance lors des premiers cycles ne peuvent être déterminés de façon exacte. On parlera donc par la suite du nombre de cycles ALD plutôt que de l'épaisseur de dépôt. Des dépôts de 5, 10, 20 et 50 cycles ALD d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été réalisés sur les couches minces de  $\text{LiCoPO}_4$ . Les résultats des tests de cyclabilité des couches minces de  $\text{LiCoPO}_4$  protégées par l'alumine sont présentés en figure 2.13. Les échantillons 5 et 10 cycles n'ayant pas donné de résultats significatifs, par clarté ils ne sont pas présentés.

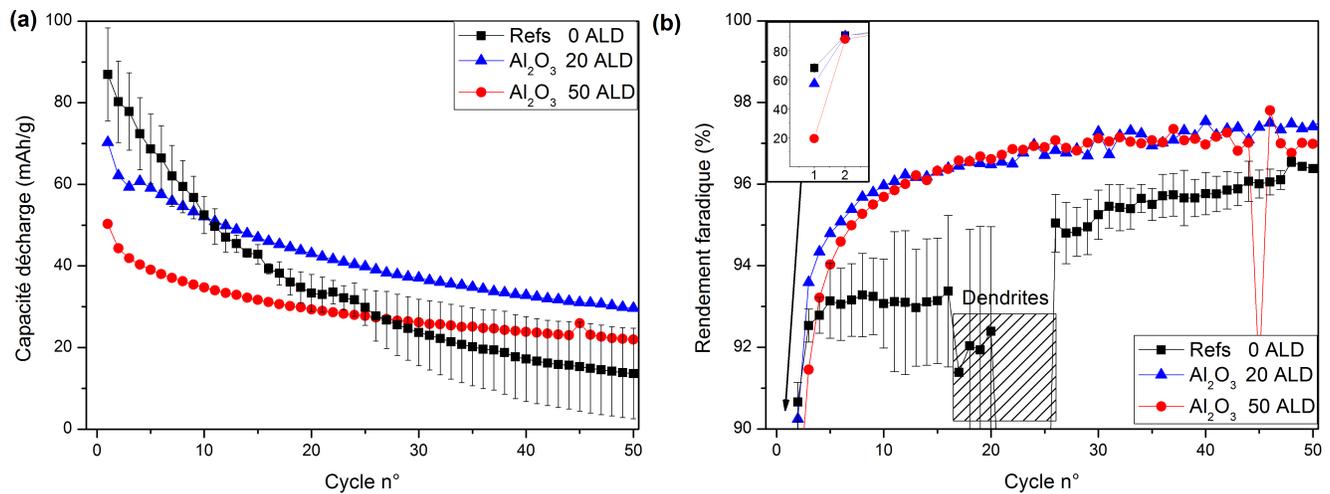


FIGURE 2.13 – (a) Capacités de décharge d'échantillons de LCP protégés par différentes épaisseurs d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et (b) Rendement faradique associé.

Les échantillons LCPi recouverts de 20 et 50 cycles ALD d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  présentent une tenue en cyclage légèrement supérieure à l'échantillon brut, cependant la capacité de décharge initiale est fortement affectée par l'épaisseur d'alumine déposée. Les échantillons recouverts de 20 cycles ALD d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  présentent le meilleur compromis entre cyclabilité et capacité initiale. Pour l'échantillon ayant subi 50 cycles ALD, la capacité initiale tombe à  $50 \text{ mAh.g}^{-1}$ , ce qui est sans doute lié au caractère trop isolant d'une couche épaisse d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [71].

Le rendement faradique au premier cycle suit le comportement de la capacité, c'est-à-dire que plus il y a d'alumine déposée, moins bon est le rendement. Cependant, le rendement faradique des couches protégées s'améliore rapidement et dépasse celui des échantillons de référence après 4-5 cycles pour tendre vers une valeur de 97 %. La protection par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  semble donc améliorer le rendement faradique en limitant l'oxydation de l'électrolyte. La protection permet également une meilleure cyclabilité qui peut s'expliquer par la stabilisation de la SEI à la positive, avec une capacité restituée de 43% après 50 cycles pour l'échantillon protégé par 20 cycles ALD, contre 17% pour l'échantillon brut. Eftekhari et al. ont

obtenu des résultats légèrement supérieurs en utilisant des films minces de LCP recouvert d'alumine, le tout préparé par pulvérisation. Après 50 cycles, 58% de la capacité est restituée pour l'échantillon protégé contre 10% pour l'échantillon brut.

### 2.2.5.2 TiO<sub>2</sub> par ALD thermique

Afin de réaliser des couches ultra-minces de dioxyde de titane, un précurseur de tetra-isopropoxide de titane (TTIP) a été utilisé comme source de titane et du N<sub>2</sub>O a été à nouveau utilisé comme oxydant. De l'argon est employé comme gaz vecteur afin d'amener le précurseur de titane au réacteur. Le bulleur contenant l'organo-métallique est chauffé à 50°C afin d'obtenir une phase vapeur, et la ligne est chauffée à 70°C afin d'éviter la condensation du précurseur. Le porte-échantillon est chauffé à 250°C afin d'activer la réaction d'oxydation du TTIP par le N<sub>2</sub>O. La séquence ALD utilisée ici consiste en un pulse de 4 secondes de TTIP, 10 secondes de purge à l'argon, 5 secondes de N<sub>2</sub>O et 10 secondes de purge. Des dépôts de 2, 5, 10, 20 et 50 cycles ALD de TiO<sub>2</sub> ont été réalisés sur les électrodes LCPi. Les résultats des tests de cyclabilité sont présentés sur la figure 2.14. Les échantillons 2 et 5 cycles n'ayant pas donné de résultats significatifs, ils ne sont pas présentés pour une meilleure lisibilité.

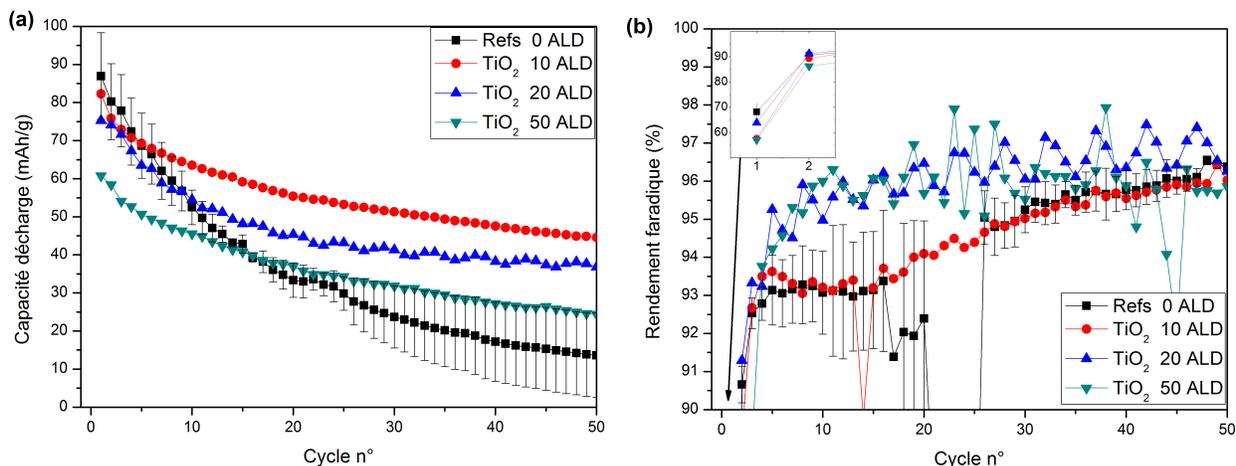


FIGURE 2.14 – (a) Capacités à la décharge d'échantillons de LCP protégés par différentes épaisseurs de TiO<sub>2</sub> en fonction du nombre de cycle (b) Rendement faradique selon l'épaisseur de TiO<sub>2</sub>.

Les échantillons LCPi recouverts de 10 et 20 cycles ALD de TiO<sub>2</sub> présentent une tenue en cyclage nettement supérieure à l'échantillon brut, ainsi qu'une capacité en décharge initiale dans la fourchette basse du matériau non protégé ( $\approx 75 \text{ mAh.g}^{-1}$ ). Il semble exister une épaisseur de film protecteur idéale, autour de 10 cycles ALD, puisque les échantillons recouverts de 20 et 50 cycles ALD de TiO<sub>2</sub> présentent une capacité initiale de plus en plus faible, ce qui est sans doute lié au caractère trop isolant d'une couche

Échantillon	Référence	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10 & 20 ALD	TiO <sub>2</sub> 10 ALD	TiO <sub>2</sub> 20 ALD
Cycle 10 ( $j_{cor}$ en A.cm <sup>-2</sup> )	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$6.4 \cdot 10^{-7}$	$7.2 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$
Cycle 35	$7.2 \cdot 10^{-7}$	$4.8 \cdot 10^{-7}$	$6.4 \cdot 10^{-7}$	$7.2 \cdot 10^{-7}$

TABLEAU 2.3 – Valeurs de densités de courant de corrosion calculées au 10ème et 35ème cycle de charge/décharge, pour des échantillons protégés par ALD d'alumine ou de TiO<sub>2</sub>.

épaisse de TiO<sub>2</sub>.

Si l'on s'intéresse au rendement faradique, on s'aperçoit que les échantillons présentant la meilleure capacité ne sont pas ceux qui présentent le meilleur rendement. L'échantillon 10 cycles ALD de TiO<sub>2</sub> présente un rendement faradique similaire aux échantillons de référence tandis que les échantillons plus épais en TiO<sub>2</sub> présentent un rendement supérieur, mais oscillant de manière sinusoïdale avec une amplitude d'environ 1,5 % (figure 2.14-b). Cet effet sinusoïdal se traduit également sur la capacité de l'échantillon 20 cycles ALD. Nous n'avons pas d'explication pour ce phénomène.

Afin de comparer l'efficacité des protections ALD, le tableau 2.3 résume les valeurs de densité de courant de corrosion calculées pour les échantillons protégés, au 10ème et 35ème cycle de charge/décharge. La protection par TiO<sub>2</sub> ne semble pas vraiment efficace en terme de limitation d'oxydation de l'électrolyte puisque les courants de corrosion sont globalement proches de ceux de l'échantillon de référence. La protection par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit quand à elle à une amélioration sensible du rendement, témoignant de réactions parasites limitées à la surface du matériau. En revanche, la cyclabilité est mieux préservée par une protection de TiO<sub>2</sub> que de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.2.5.3 Conclusion

La création d'une interphase artificielle *via* le dépôt d'oxydes de TiO<sub>2</sub> ou d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par ALD permet d'améliorer la cyclabilité du matériau en limitant la perte de capacité notamment au cours des 20 premiers cycles. Que le matériau utilisé soit du TiO<sub>2</sub> ou de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il existe une épaisseur optimale, en fonction du nombre de cycles ALD et de la nature de l'oxyde utilisé. Pour la protection par TiO<sub>2</sub> (semi-conducteur), l'amélioration de capacité restituée est importante, mais ne semble pas agir notablement sur le rendement faradique, tandis que pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (isolant), l'amélioration de la cyclabilité est faible, mais le rendement

faradique est amélioré. L'approche consistant à créer une SEI artificielle à base d'oxydes semble donc pertinente et efficace pour protéger l'interface matériau/électrolyte, et limiter les réactions parasites à haut potentiel. Cependant, le gain de cyclabilité apporté par cette protection de surface est très limité. Dans la littérature, la rapide perte de capacité du LCP a été notamment attribuée à d'importants changements structuraux mis en évidence par les équipes de Truong et al. [91] et Boulineau et al. [92] : La migration d'un certain nombre d'atomes de cobalt en site lithium lors de chaque charge bloquerait petit à petit les canaux de diffusion du lithium ce qui induirait une perte de capacité à chaque cycle. Ce phénomène semble se produire également sur le  $\text{LiCoPO}_4$  synthétisé par ESD, ce qui expliquerait la brutale perte de capacité observée pour tous les échantillons. Malgré sa densité d'énergie élevée et son coût de production relativement faible [74], et malgré des résultats prometteurs, avec  $\text{TiO}_2$  notamment, sur la stabilisation de l'interface, le  $\text{LiCoPO}_4$  ne pourra fonctionner tant que le verrou de stabilité intrinsèque de la structure n'est pas résolu ; les protections par ALD mises en place ici ne permettant malheureusement pas de s'affranchir de ce phénomène intrinsèque au matériau délithié.

## 2.3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

### 2.3.1 Synthèse par ESD

Des sels métalliques de nitrates ( $\text{LiNO}_3$  (pureté = 99 %),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (pureté = 98.5 %) et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (pureté = 99 %) ont été utilisés comme précurseurs. Ils sont dissous dans des proportions stoechiométriques dans un mélange d'eau (50% vol.) et de buthylcarbitol (50% vol.) pour former, après dissolution complète des sels et homogénéisation, une solution de concentration  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ . La solution prélevée dans une seringue est amenée jusqu'à l'aiguille de pulvérisation avec un débit fixé à  $1 \text{ mL.h}^{-1}$ . Une tension de dix kilovolts est appliquée entre l'aiguille et le substrat. La distance séparant ces éléments a été fixée à 30 mm. La température du substrat a été fixée à  $200^\circ\text{C}$ . Des disques d'acier inox 316L (0,5 mm d'épaisseur, 16 mm de diamètre) ont été utilisés comme substrat.

#### 2.3.1.1 Optimisation du recuit

Afin d'obtenir la température de cristallisation la plus basse possible pour limiter la diffusion d'éléments chimiques du substrat d'inox vers le matériau, une expérience de recuit suivie *in situ* par spectroscopie Raman, sous air et sur substrat de platine, a été menée. Les résultats sont présentés dans la figure 2.15-a.

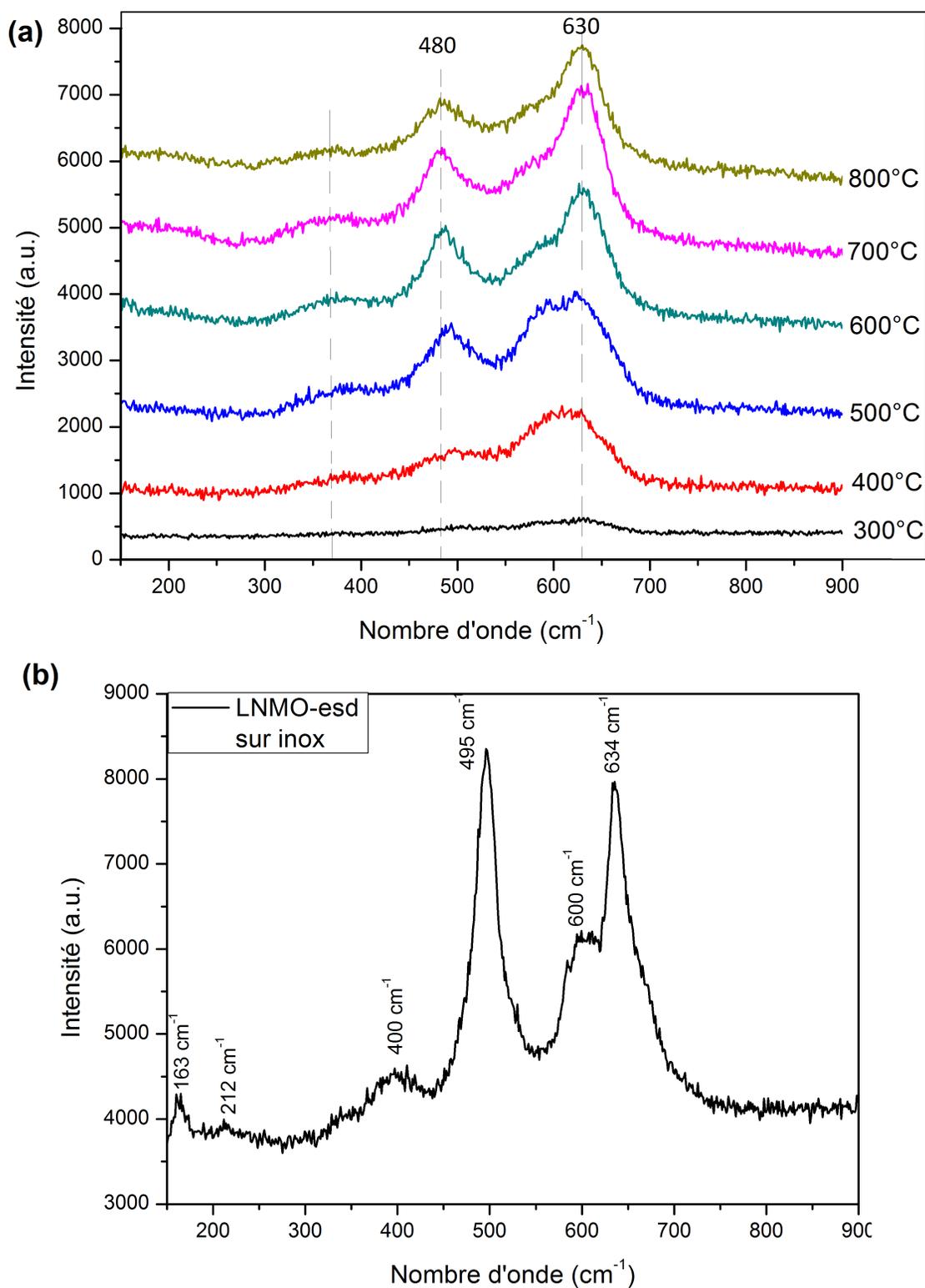


FIGURE 2.15 – Spectres Raman de la phase  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (a) en fonction de la température de recuit (sous air, substrat platine) et (b) sur substrat inox après recuit à 600°C sous air.

Avant 400°C, on n'a aucune signature Raman. A partir de 400°C, deux pics larges apparaissent, centrées respectivement sur 500 et 630  $\text{cm}^{-1}$ . A 500°C le premier pic commence à s'affiner tandis que le pic à 630  $\text{cm}^{-1}$  garde sa forme patatoïde. C'est à 600°C qu'on obtient le spectre caractéristique du LNMO en structure spinelle, avec un pic centré sur 480  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique du mode de symétrie  $E_g$ , et le deuxième à 630  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique du mode  $A_g$ . D'après la littérature, la signature Raman obtenue ici correspondrait plutôt à une structure désordonnée [109, 218]; cependant une température de recuit entre 600 et 700°C devrait plutôt mener à un spinelle ordonné [218, 106]. Après sélection de la température à 600°C, le LNMO a été déposé par ESD sur substrat d'acier inox, et donc recuit à 600°C pendant une heure. Le spectre Raman obtenu est présenté sur la figure 2.15-b. Les pics correspondant aux modes  $A_g$  et  $E_g$  sont bien plus fins que lors de l'expérience *in situ*. La différence observée entre les spectres à haute température et à température ambiante peut s'expliquer par l'agitation thermique, mais également par une réorganisation des cations, et donc la présence d'un certain pourcentage de phase ordonnée dans les échantillons recuits à 600°C [218].

### 2.3.1.2 Optimisation de l'épaisseur

Des temps de dépôt ESD de 10, 20, 40 et 80 minutes ont été appliqués sur des substrats d'acier inox, afin d'obtenir des masses de l'ordre de 0.125, 0.25, 0.5 et 1 mg, respectivement. Les images MEB de section et les courbes correspondantes à la prise de masse et d'épaisseur en fonction du temps de dépôt ESD (à paramètres de recuit fixes) sont présentées en figure 2.16. Le substrat d'inox subit une légère prise de masse due à la formation d'oxydes liée aux conditions de recuit utilisées (600°C pendant 1 heure sous air). Cette prise de masse a été mesurée par ATG sur plusieurs substrats d'inox et se révèle être de l'ordre de 40  $\mu\text{g}$ . Cette valeur a été déduite des pesées effectuées sur les échantillons de LNMO sur acier; on obtient une bonne corrélation linéaire entre la prise de masse et le temps de dépôt. L'évolution de l'épaisseur est également linéaire, mais la dispersion des épaisseurs augmente avec le temps de dépôt ( $t \geq 40$  min). En effet, la croissance devient préférentielle au niveau des sommets, entraînant un changement de texture qui tend vers une structure colonnaire plutôt que dense.

### 2.3.2 Caractérisations structurales : DRX, Raman

L'analyse par DRX en incidence rasante des dépôts (80 min à 200°C) obtenus sur silicium et recuit à 600°C confirme les résultats Raman, à savoir que la phase pure de structure désordonnée est obtenue (figure 2.17-a). La figure 2.17-b présente les résultats de DRX obtenus en géométrie Bragg-Brentano,

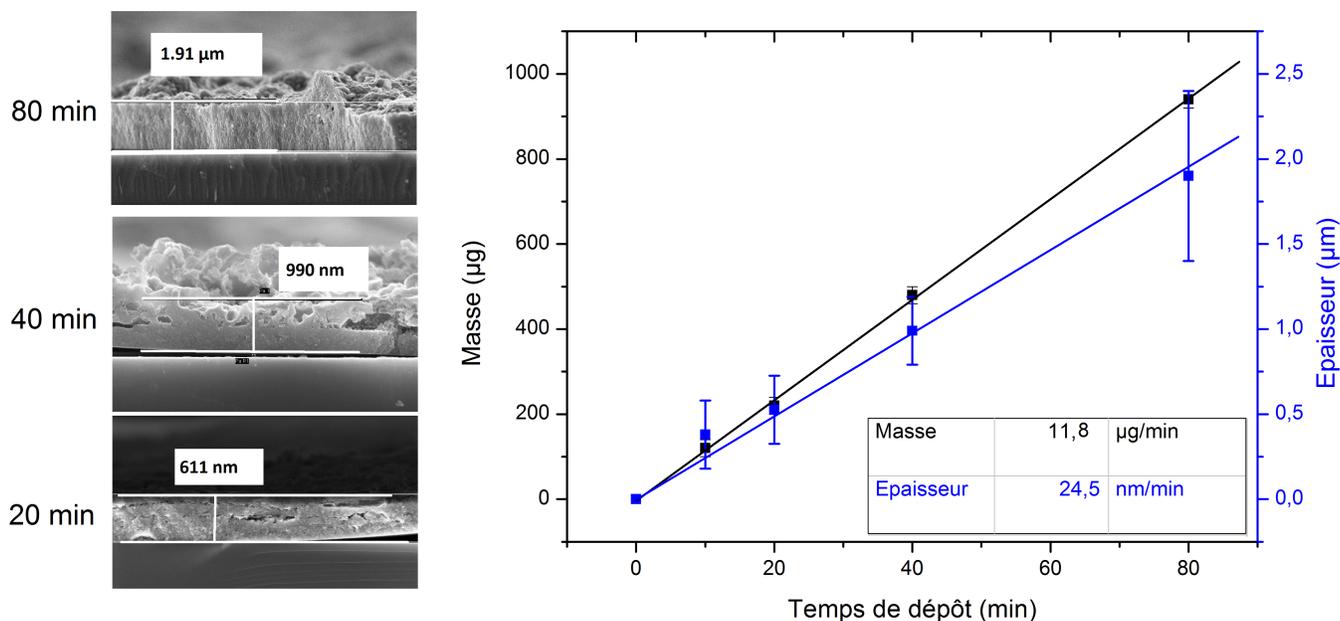


FIGURE 2.16 – Images MEB en section et évolution de l'épaisseur et de la masse de l'échantillon, corrigée du gain de masse dû à l'oxydation du substrat, en fonction du temps de dépôt.

pour un dépôt dans des conditions identiques, mais sur un substrat d'acier inox 316L. On observe les pics relatifs au substrat d'inox, représentés par des flèches sur la figure 2.17-b. Par ailleurs, on observe la présence d'une phase d'oxyde de fer/chrome, représentée par les astérisques. Dans le cas d'échantillons massifs, la configuration Bragg-Brentano permet de sonder toujours la même quantité de matière quelque soit l'angle d'incidence, et donc d'obtenir des intensités de pics cohérentes avec le pourcentage de chaque phase constituant l'échantillon. Cependant, dans le cas de couches minces, la quantité de matière sondée va dépendre de l'angle d'incidence. Le pourcentage de la phase d'oxydes par rapport au LNMO peut donc être estimé grâce au rapport d'intensité des pics, à conditions de prendre des pics très proches. ( $36.5^\circ$  pour LNMO et  $35.6^\circ$  pour l'oxyde mixte). Le rapport des deux donne  $14\% \pm 4\%$  d'impureté, ce qui témoigne d'une diffusion élevée des éléments présents dans l'inox 316L lors des recuits à  $600^\circ\text{C}$ . La taille moyenne des cristallites de LNMO peut-être approximée par l'équation de Sherrer [219], on obtient ainsi des domaines de cohérence de l'ordre de 17 nm.

### 2.3.3 Caractérisations morphologiques : MEB, TEM

La morphologie de la couche mince (80 min à  $200^\circ\text{C}$ ) a été observée par microscopie électronique à balayage. La surface (figure 2.18-a) est craquelée, composée de plaques de plusieurs dizaines de microns. Malgré l'apparence décollée de ces plaques, elles sont très adhérentes, probablement grâce au gradient

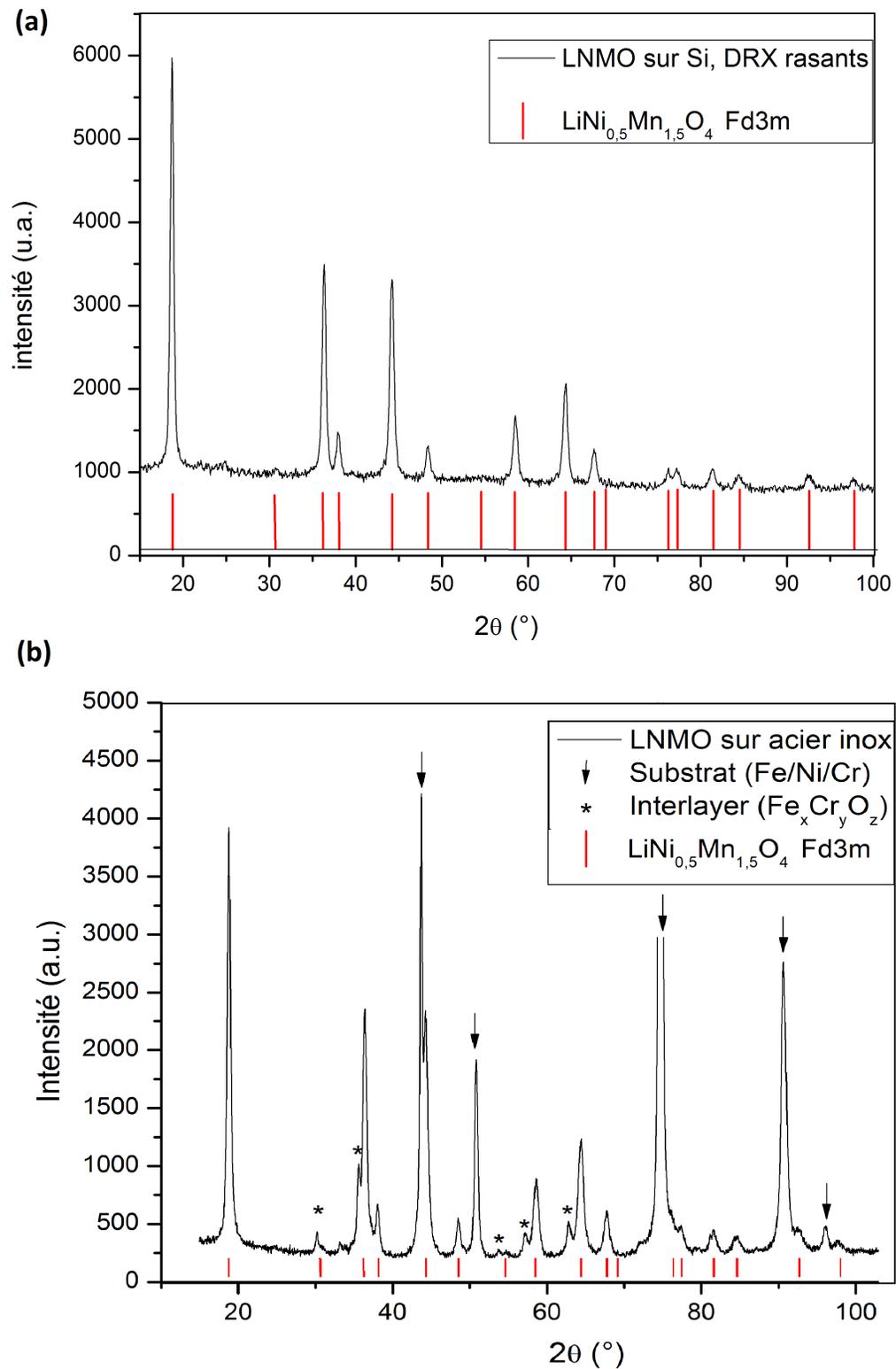


FIGURE 2.17 – (a) Diffractogramme en incidence rasante du  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  déposé par ESD sur silicium à  $200^\circ\text{C}$  pendant 80 min et recuit 1h à  $600^\circ\text{C}$  sous air et (b) diffractogramme en géométrie Bragg-Brentano du  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  déposé dans les mêmes conditions, mais sur substrat inox 316L.

de composition à l'interface entre le substrat et le dépôt, qui assure une bonne adhésion de la couche. A plus fort grandissement (figure 2.18-b), les plaques présentent une rugosité assez faible, avec de petits grains bien connectés, de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Cette observation semble donc indiquer que ces petits grains correspondent à des cristallites, d'après l'estimation établie par DRX. La fissuration de l'échantillon peut provenir de l'expansion et de la contraction thermique du substrat, ainsi que de l'évaporation des solvants piégés dans la couche, au cours du recuit à 600°C.

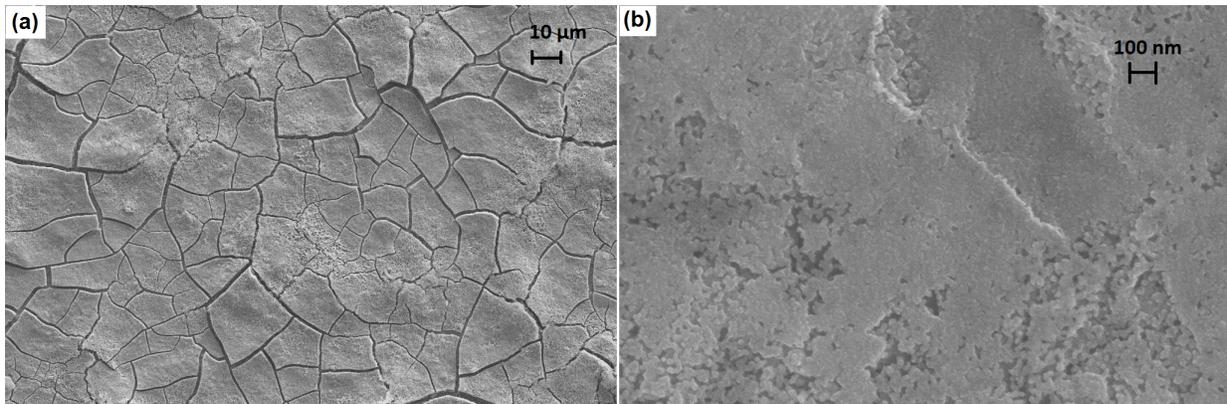


FIGURE 2.18 – Images MEB-FEG de la surface du film de LNMO obtenu par ESD (dépôt 80 min à 200°C, recuit 600°C 1h), (a) grandissement 500 X, et (b) 50 kX.

L'utilisation du substrat d'inox 316L conduit à la formation d'une interphase, comme il a été montré dans la partie 2.2.1.2. Gellert et al. [135], lors de caractérisation de films minces de LNMO sur substrat d'inox recouvert d'or, ont également observé la formation de cette interphase au moyen d'analyses TOF-SIMS. Dans leur cas, elle est composée d'oxyde mixte de fer, nickel et chrome, et présente une épaisseur d'environ 250 nm pour une température de recuit de 600°C. Pour caractériser l'interphase entre le substrat inox et le LNMO, composé a priori des oxydes mixtes observée par DRX, une lame mince, préparée par faisceau d'ions gallium focalisé (FIB), a été réalisée sur l'échantillon 80 min (2 µm d'épaisseur) et analysée par microscopie électronique à transmission (MET). Les résultats sont présentés sur la figure 2.19. Le cliché MEB en électrons rétro-diffusés de la lame FIB avant amincissement permet tout d'abord d'observer la porosité de l'échantillon (figure 2.19-g). En partant de la surface, cette dernière est très présente sur environ un micromètre, avec une macro-porosité de 100 à 500 nm. Ensuite l'échantillon devient beaucoup plus dense. On observe enfin une interphase entre le substrat et le dépôt, qui présente un contraste chimique important. Celle-ci semble dense et présente une épaisseur relativement homogène, avec toutefois certaines zones plus fines. L'épaisseur moyenne de cette interphase peut être estimée à environ  $400 \pm 50$  nm. On notera que cette valeur représente 20% de l'épaisseur totale, légèrement supérieure à l'estimation effectuée par DRX. Cette valeur semble cohérente avec les mesures plus faibles de Gellert et al. [135] puisque leurs

substrats d'inox sont recouverts d'une couche d'or qui doit agir comme barrière et limiter ainsi la diffusion des éléments de l'acier. Les figures 2.19-a,b,c,d correspondent à la cartographie EDX des différents éléments Ni, Cr, Mn et Fe de l'échantillon. La figure 2.19-e est une superposition de ces différents éléments et la figure 2.19-f correspond au profil de concentration des éléments Ni, Cr, Mn, Fe et O sur une ligne partant du substrat jusqu'à la surface de l'échantillon (flèche bleue ciel sur la figure 2.19-e). Différentes zones (1, 2, 3, 4 et 5) sont définies sur la figure 2.19-f :

En partant du substrat d'inox (zone n°1), une première couche d'environ 150 nm est observée, composée principalement d'oxyde de chrome (zone n°2). On a ensuite une couche d'environ 400 nm composée de fer, manganèse et nickel (zone n°3). Si le nickel est réparti de façon relativement homogène sur l'épaisseur, les deux autres présentent des gradients. Le gradient de fer décroissant semble être compensé par le gradient inverse de manganèse, à mesure que l'on se rapproche du coeur du matériau. Le chrome, quand à lui, n'est que très peu présent dans cette interphase. Vient ensuite le matériau LNMO (zone n°4) qui semble présenter un gradient décroissant de contamination en fer. La zone n°5 correspond à la porosité, bien visible sur la figure 2.19-e.

### 2.3.4 Conductivité électronique

La conduction électronique dans le matériau LNMO est supposée se faire par sauts d'électrons de sites en sites [102], par exemple entre les  $\text{Ni}^{\text{II}}$  et  $\text{Ni}^{\text{III}}$ . Ce processus est appelé transport par saut de polarons. C'est un processus activé thermiquement, la mobilité augmente donc avec la température [220].

#### 2.3.4.1 Estimation de la conductivité des couches passives sur le substrat inox 316L recuit

Nous avons vu que le recuit à 600°C de l'acier inox sous air entraîne la formation d'une couche passive d'oxydes en surface composée notamment d'oxydes de chrome, d'environ 200 nm. Afin de décorréler les différentes contributions, des mesures de conductivité de cette couche ont été réalisées selon la procédure décrite en annexe C.3.2 et sont présentées sur la figure 2.20. En prenant une épaisseur moyenne de 200 nm, la conductivité obtenue à 25°C ( $4 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ ) de cette couche est de l'ordre de grandeur de celle de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . En revanche l'énergie d'activation (0.16 eV) du processus est extrêmement faible comparée aux valeurs de la littérature [221]. Cependant cette interphase est probablement mal cristallisée, avec de nombreux défauts et substitutions qui peuvent impacter ses propriétés.

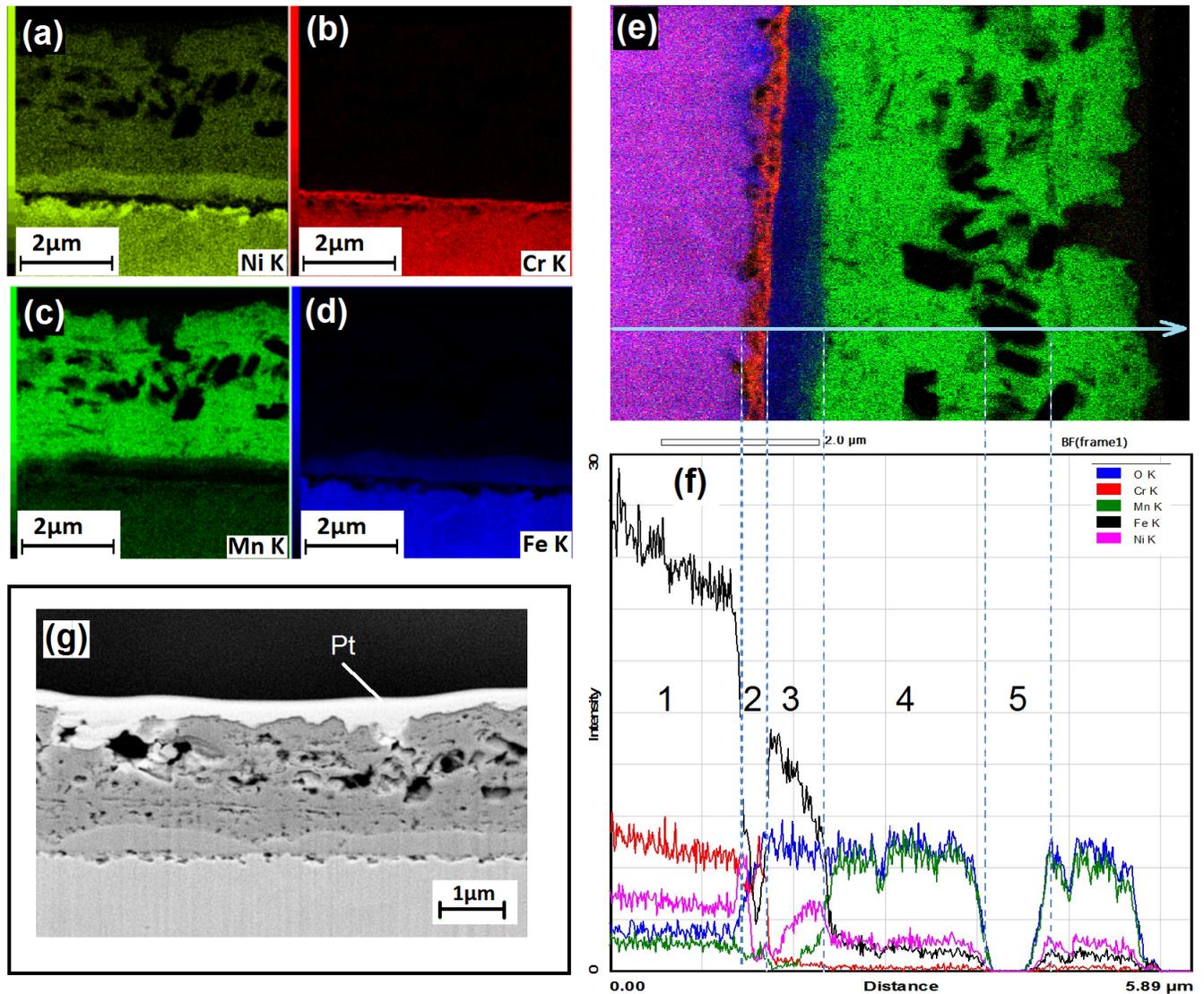


FIGURE 2.19 – Images obtenues par STEM-EDX des différents éléments : (a) nickel , (b) chrome , (c) manganèse et (d) fer ; (e) image obtenue par superposition de a,b,c,d et (f) profil de composition associé avec (1) substrat inox, (2) couche passive de l'inox, (3) interphase, (4) LNMO et (5) pore. (g) Cliché MEB en électrons rétro-diffusés de la lame FIB avant amincissement.

### 2.3.4.2 Estimation de la conductivité du LNMO

Des mesures d'impédances en cellule de conductivité (cf. annexe C.3.2) ont été menées sur les couches minces de LNMO à différentes températures. Ces mesures, présentées sur la figure 2.21-a, semblent révéler deux contributions, visibles notamment à basse température. La contribution majoritaire à plus haute fréquence présente une capacité de  $1 \cdot 10^{-9} \text{ F.cm}^{-2}$ , tandis que celle à plus basse fréquence présente une capacité de  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$ . Les points à plus basses fréquences s'accumulent sur l'axe des réels montrant

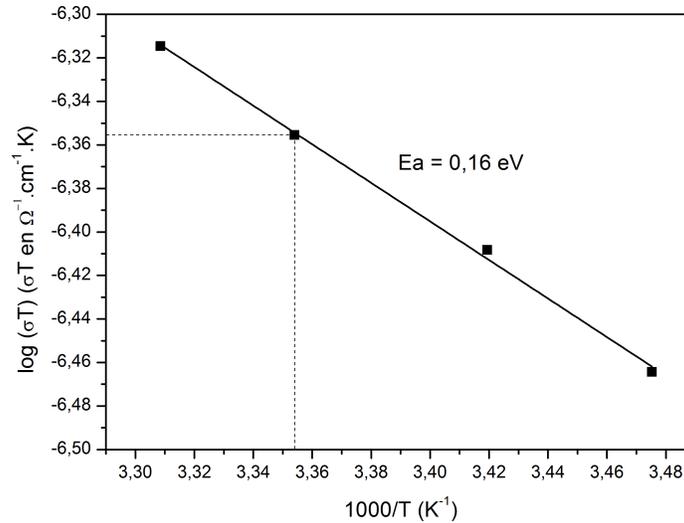


FIGURE 2.20 – Conductivité en fonction de la température de la couche d’oxydes formée après recuit sous air de l’incox 316L à 600°C pendant 1h.

que la conduction mesurée est principalement électronique. La première contribution pourrait donc être attribuée à la conduction électronique dans les grains tandis que la deuxième correspondrait soit à la conduction dans les joints de grains, soit à l’interface entre l’électrode et les collecteurs. A plus haute température, il devient délicat de séparer ces deux contributions. Comme cette contribution représente environ 10% de la résistance totale, on admettra une erreur d’au moins 10% sur les valeurs mesurées. Afin de vérifier les composantes de conduction ionique et électronique dans le LNMO, la courbe de polarisation  $U=f(I)$  a été tracée (fig. 2.21-b). Celle-ci présente un comportement purement résistif, témoignant d’une conduction majoritairement électronique. En effet, à courant constant et avec des électrodes bloquantes (sans transfert de charge), seuls les électrons peuvent traverser, alors qu’en impédance on mesure la conductivité totale, somme de celle des électrons et de celle des ions. La résistance à 25 °C mesurée par impédance est de 630 ohms contre 590 ohms pour celle mesurée par polarisation. On peut donc estimer la conduction ionique à environ 6 % de la conductivité totale pour le LNMO lithié à 25°C. Cette valeur est inférieure à celle déduite de la même façon par Kunduraci et al. [108], et qui estime à 10-15 % la part de conduction ionique, à 25°C.

La conductivité du matériau a été évaluée pour deux épaisseurs différentes d’échantillons de LNMO sur acier inox (recuit à 600°C pendant 1h sous air), afin de valider notre méthode de correction de la couche passive. Une fois l’épaisseur de la couche passive soustraite de l’épaisseur d’échantillon totale, et la résistance de la couche passive soustraite de la résistance totale, on obtient des valeurs de conductivité similaires pour les deux échantillons (cf. figure 2.21-c), soit  $1,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  à 25°C. Cette valeur

est en bon accord avec celles obtenues par Kunduraci et al. [108] pour la phase ordonnée  $\text{P4}_3\text{32}$ , mais inférieure d'un ordre de grandeur aux valeurs mesurées par Amin et Rosenberg et al. [102, 164]. Les mesures de conductivité réalisées par ces deux équipes ont été faites sur des pastilles de poudre pressée. La porosité de ces pastilles est comprise entre 15 et 20% avec un contact électronique généralement assuré par de la laque d'argent. Il n'est pas étonnant que nous obtenions une valeur plus faible au vu de la forte porosité interne de la couche (cf. fig. 2.19-g). Par ailleurs, la surface de matériau d'électrode en contact avec le collecteur de courant utilisé pour les mesures de conductivité (fibres de carbone) peut-être inférieure à la surface réelle du collecteur, ce qui peut diminuer également la conductivité mesurée.

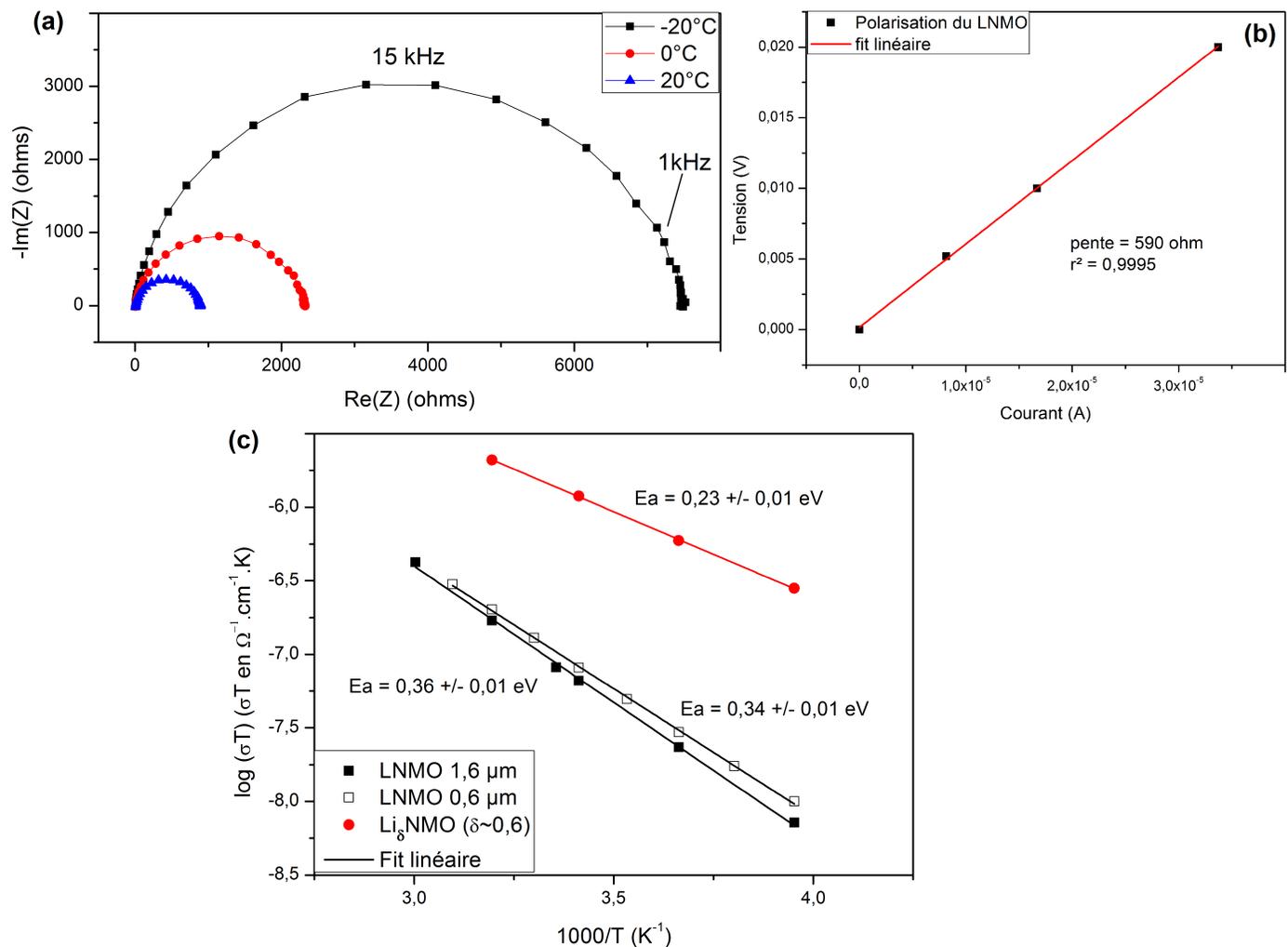


FIGURE 2.21 – (a) Spectres d'impédance caractéristiques à différentes températures et (b) polarisation à  $25^\circ\text{C}$  du LNMO lithié. (c) conductivité en fonction de l'épaisseur de LNMO et conductivité du matériau partiellement délithié.

Afin de déterminer l'évolution de la conductivité électronique en fonction du taux de délithiation, l'électrode a été chargée à faible régime ( $C/20$ ) face au lithium jusqu'à différents stades de délithiation. Malheureusement, le démontage de la pile bouton induit presque systématiquement des court-circuits qui

endommagent l'électrode et modifient l'état de charge. Une seule stoechiométrie, équivalente à  $\delta \approx 0.6$  dans  $\text{Li}_5\text{NMO}$ , a pu être mesurée avec certitude : après la mesure de conductivité, l'électrode a été remontée en pile bouton et la tension mesurée correspondait à celle d'avant démontage. Les résultats sont compilés sur la figure 2.21-c. On voit que la conductivité à  $25^\circ\text{C}$  est améliorée d'un ordre de grandeur pour une stoechiométrie de lithium impliquant la présence de valence mixte du nickel  $\text{Ni}^{\text{II}}$  et  $\text{Ni}^{\text{III}}$ . Elle atteint  $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ , avec une énergie d'activation passant de  $0.36 \text{ eV}$  pour une stoechiométrie  $\text{Li}_1\text{NMO}$  à  $0.23 \text{ eV}$  pour la stoechiométrie  $\text{Li}_{0,6}\text{NMO}$ . Pour la phase désordonnée et une stoechiométrie équivalente, Rosenberg et al. [102] obtiennent une conductivité de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  et  $0.3 \text{ eV}$  d'énergie d'activation. Amin et al. [164] obtiennent quand à eux une conductivité de  $4 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$  et une énergie d'activation de  $0.32 \text{ eV}$  pour  $\text{Li}_{3/4}\text{NMO}$ . Même si les évolutions sont comparables, avec une augmentation importante de conductivité lorsque delta diminue, associée à une diminution de l'énergie d'activation, la dispersion entre les valeurs obtenues dans la littérature est importante.

### 2.3.5 Activité électrochimique : EIS, CG

Pour cette partie consacrée à l'activité électrochimique du matériau LNMO, l'échantillon choisi pour la suite des expériences est la couche mince obtenue après 80 minutes de dépôt ESD sur un substrat inox, et recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant une heure. Elle sera dénotée LNMO-esd. Les échantillons LNMO-esd sont testés en pile bouton selon la procédure décrite en annexe C.1.2. Les courbes de charge-décharge correspondantes sont présentées en figure 2.22. La courbe noire représente la capacité normalisée en prenant, pour la masse de l'échantillon, la différence de masse avant dépôt et après dépôt recuit. La courbe rouge présente cette fois la capacité normalisée pour cette même masse, corrigée à la fois de la masse due aux couches passives formées sur l'inox, et de la masse de l'interphase en la considérant d'une densité équivalente à celle du LNMO (i.e. 20% d'épaisseur d'interphase correspondent à 20% de la masse de la couche). En effet, l'interphase est considérée comme inactive électro-chimiquement entre 3 et 5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Cette correction permet d'obtenir une capacité restituée de  $137 \text{ mAh.g}^{-1}$  en décharge, beaucoup moins éloignée de la valeur théorique et supérieure à plusieurs résultats de la littérature [135, 157, 158, 114]. Les courbes de charge présentent une faible inflexion autour de 4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , synonyme d'une faible présence d'ions  $\text{Mn}^{\text{III}}$  à l'état initial [118]. Le potentiel augmente ensuite rapidement jusqu'à 4,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Un premier plateau correspondant à l'oxydation des ions  $\text{Ni}^{\text{II}}$  en  $\text{Ni}^{\text{III}}$  puis un deuxième plateau correspondant à l'oxydation des  $\text{Ni}^{\text{III}}$  en  $\text{Ni}^{\text{IV}}$  sont nettement visibles [118]. On retrouve ces deux plateaux en décharge mais un peu plus polarisés. Ce premier cycle présente une capacité irréversible importante d'environ 18 %.

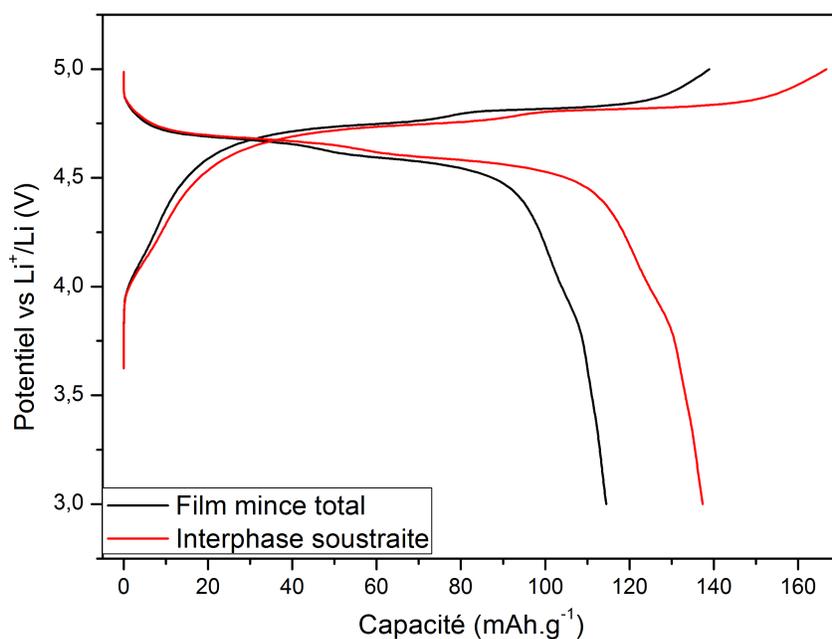


FIGURE 2.22 – Courbe de charge/décharge du LNMO-esd (cycle 1,  $\approx C/4$ , loading =  $88\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 3-5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ).

De façon similaire aux calculs menés sur  $\text{LiCoPO}_4$ , des densités de courants de corrosion ont pu être déduits en fonction du régime de cyclage appliqué. Les résultats sont présentés sur le tableau 2.4. Hormis à fort régime, les valeurs obtenues de densité de courant de corrosion sont très proches de celles obtenues sur des couches LCP d'épaisseur comparable (échantillon 1h). La valeur élevée de densité de courant de corrosion à fort régime peut s'expliquer par une augmentation de la polarisation qui favorise la corrosion de l'électrolyte. Les résultats suggèrent que les réactions parasites et notamment l'oxydation de l'électrolyte sont pilotées par le potentiel ( $>4,7$  V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) plutôt que par la nature du matériau actif.

L'impédance du système obtenue avant cyclage électrochimique est présentée sur la figure 2.23-(a).

Régime	C/20	C/4	C
$j$ ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$18,3 \cdot 10^{-6}$	$91,9 \cdot 10^{-6}$
$\eta$ (%)	78	94.2	97
$j_{cor}$ ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$1 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
$j_{cor}/j$ (%)	22	6	3

TABLEAU 2.4 – Valeurs de densité de courant de corrosion calculées au 5ème cycle, et pourcentage du courant fourni dissipé en corrosion de l'électrolyte, pour les différents régimes appliqués.

Cette impédance s'avère très élevée. Afin de décorrélérer les contributions résistives liées à l'électrode négative de lithium (notamment la SEI), ainsi que celle liée à l'oxydation du substrat inox lors du recuit (présence d'une couche d'oxyde entre le substrat inox et le collecteur de courant-capot de pile bouton), une cellule Li/inox 316L avec l'acier recuit dans les mêmes conditions que le matériau, a été testée. L'impédance révèle que la plupart des contributions proviennent des autres éléments que le film mince de LNMO. La soustraction pour chaque fréquence de ces spectres révèle la présence d'une contribution supplémentaire pour la cellule contenant le LNMO (figure 2.23-b). La différence pour les fréquences inférieures à 500 Hz n'est pas présentée car le spectre résultant ne révèle que du bruit. En admettant que cette contribution provient uniquement de la résistivité du film mince de LNMO, le calcul de conductivité associé à cette contribution donne  $\sigma = \frac{L}{RS} = \frac{1,6 \cdot 10^{-4}}{(26 \times 1,54)} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ . Cette valeur est cohérente avec celles obtenues par Amin et Rosenberg et al. [164, 102] et bien supérieure à celle mesurée précédemment. Cela s'expliquerait par un bon mouillage de la surface et des porosités de la couche mince par l'électrolyte, réduisant ainsi l'épaisseur moyenne de la couche. Néanmoins, il faut rester très prudent sur l'interprétation de cette contribution car il pourrait tout aussi bien s'agir d'une différence liée aux interfaces avec la présence de l'électrode de LNMO. La capacité de cette contribution peut-être calculée grâce à l'équation 2.5 :

$$C_{eq} = Q^{\frac{1}{p}} \times R^{(\frac{1}{p}-1)} \quad (2.5)$$

où Q est la pseudo-capacité de l'élément à phase constante (CPE) et p le degré de dépression du demi-cercle de l'impédance (compris entre 0 et 1). Cette capacité vaut  $1,2 \pm 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ F}$ . D'après cette valeur, on peut remonter à la permittivité relative du matériau d'après l'équation 2.6.

$$\epsilon_r = \frac{Cl}{4\pi S\epsilon_0} \quad (2.6)$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide, l l'épaisseur du diélectrique, C sa capacité et S sa surface. Ce calcul conduit à une valeur d' $\epsilon_r$  d'environ 110, ce qui paraît excessivement élevé pour cette classe de matériau.

La courbe de cyclage de la couche mince de LNMO face au lithium et le rendement faradique associé sont présentés sur la figure 2.24. La cyclabilité de la couche mince n'est pas très bonne avec une rapide perte de capacité (35% en 100 cycles), notamment entre les cycles 10 et 50. Le rendement faradique s'améliore durant ces 50 premiers cycles pour atteindre 97 %. Quelques dendrites viennent polluer ce rendement entre les cycles 70 et 80. Dans la littérature, la cyclabilité des couches minces présente généralement une rapide perte de capacité [222, 223], cependant d'autres présentent une bonne cyclabilité avec peu ou pas de perte de capacité sur plus de 100 cycles [157, 114].

Le comportement en puissance de l'électrode LNMO est donné sur la figure 2.25. Cette dernière

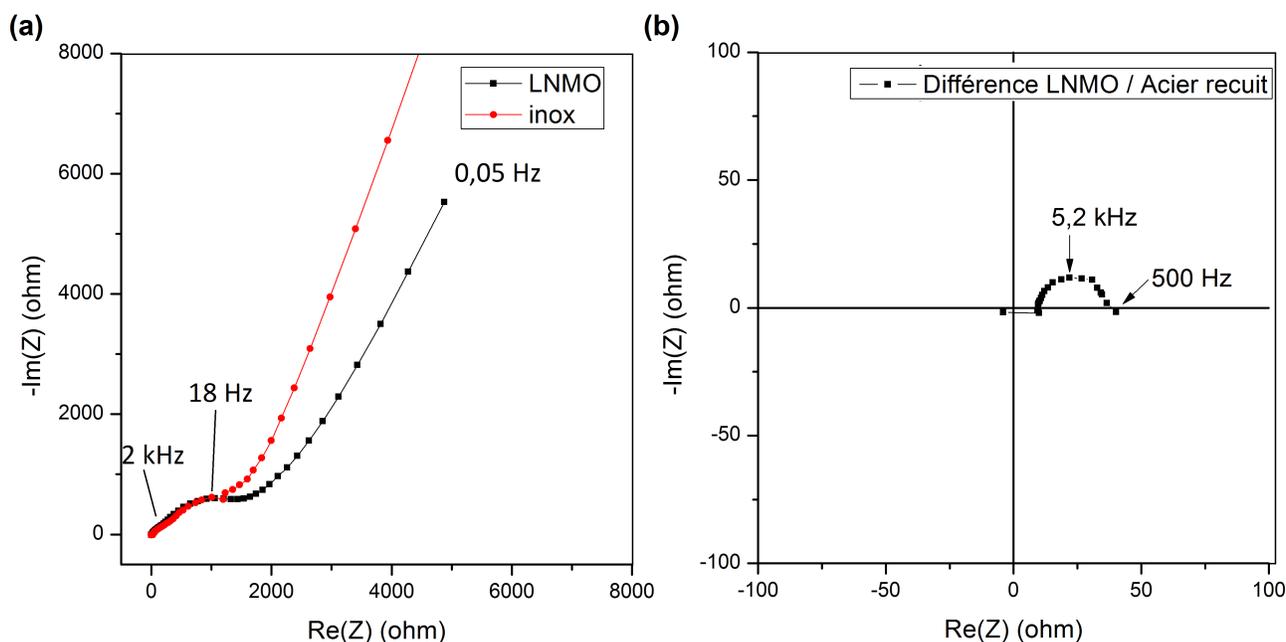


FIGURE 2.23 – (a) Impédance du système LNMO vs Li (noir) et Inox recuit vs Li (rouge); (b) Résultat de la soustraction série des spectres.

présente de bonnes performances même à haut régime avec 93% de capacité restituée à 2D, ce malgré l'absence d'additifs conducteurs. Ces performances remarquables sont confirmées dans la littérature : Xia et al. [114] et Lee et al. [157] obtiennent 92% à 3D et 92 % à 2D de capacité restituée, respectivement. Ce comportement traduit une conduction électronique et ionique élevée du LNMO tout au long de sa décharge, ainsi qu'un transfert de charge rapide. Dans l'optique d'étudier quels sont les phénomènes limitants, les propriétés de transport du matériau ont été sondées. Plusieurs expériences électrochimiques ont été menées à cet effet, avec notamment de l'impédance à différents degrés de lithiation afin d'étudier la vitesse du transfert de charge à la surface de l'électrode.

### 2.3.6 Transfert de charge

Le transfert de charge à la surface des électrodes est un des paramètres gouvernant la cinétique des réactions électrochimiques dans les batteries; il peut donc influencer les performances de ces dernières [224]. Pour les matériaux d'insertion, ce transfert de charge est souvent considéré comme extrêmement rapide et donc non limitant par rapport à d'autres phénomènes tels que la diffusion du lithium au sein de la phase solide [225]. Récemment, Amin et al. [164, 165] ont étudié cette problématique et, grâce à des mesures de diffusivité et de courant d'échange à différents états de charge, ils ont pu conclure que

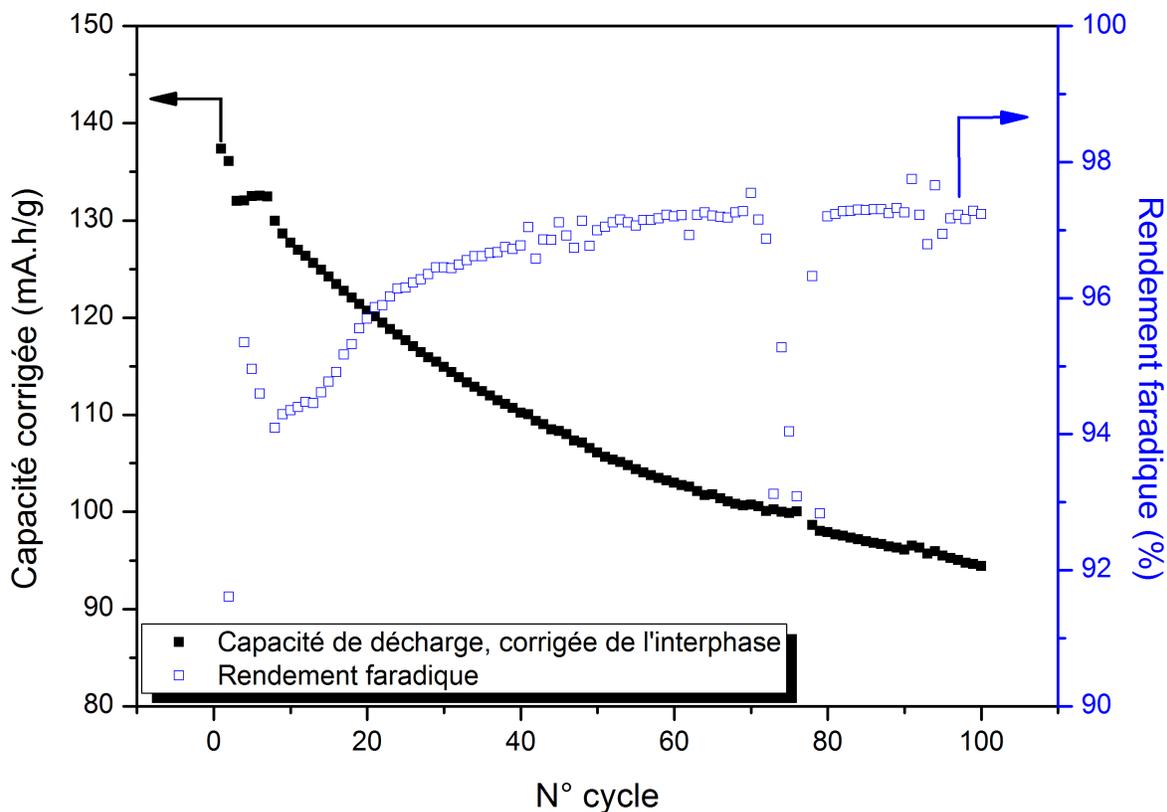


FIGURE 2.24 – Courbe de cyclabilité du LNMO-esd ( $C/5$ ) corrigée de l'interphase, et rendement faradique associé (grammage =  $88 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

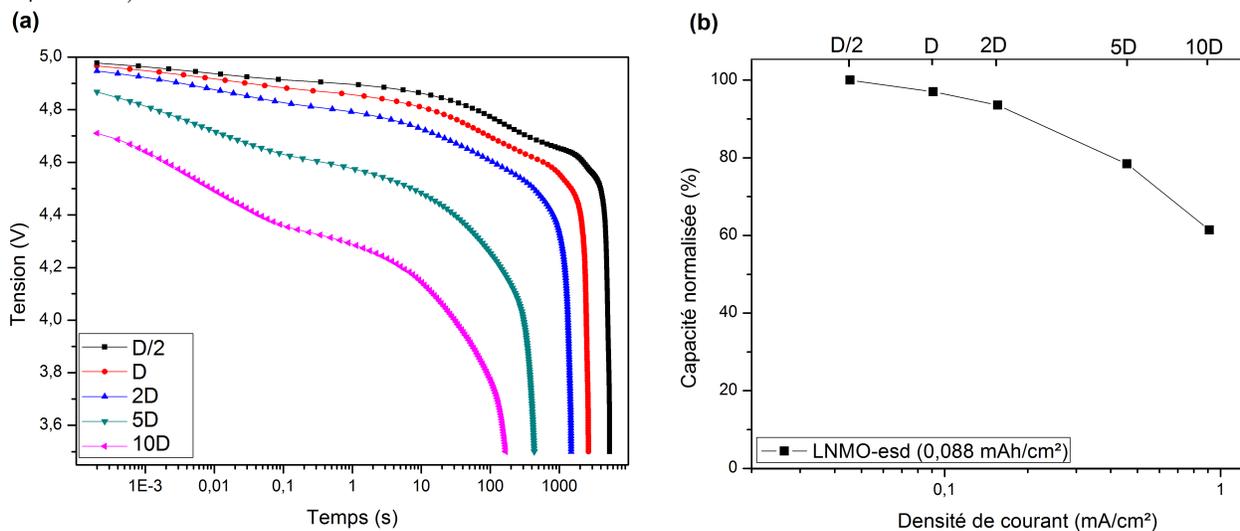


FIGURE 2.25 – Courbe de puissance du LNMO-esd (charge effectuée à  $C/5$ ) (a) Régime théorique et comportement de décharge pratique. (b) Capacité normalisée restituée après une décharge jusqu'à  $3,5 \text{ V}$ , en fonction de la densité de courant appliquée (resp.  $C/n$ ).

les performances électrochimiques du LNMO sont limitées par la diffusion du lithium dans des états de charge avancés ( $\text{Li}_\delta\text{NMO}$ ) alors que la cinétique de transfert de charge interfaciale pouvait être le facteur

limitant pour des états de charge plus faible ( $\text{Li}_{1-\delta}\text{NMO}$ ).

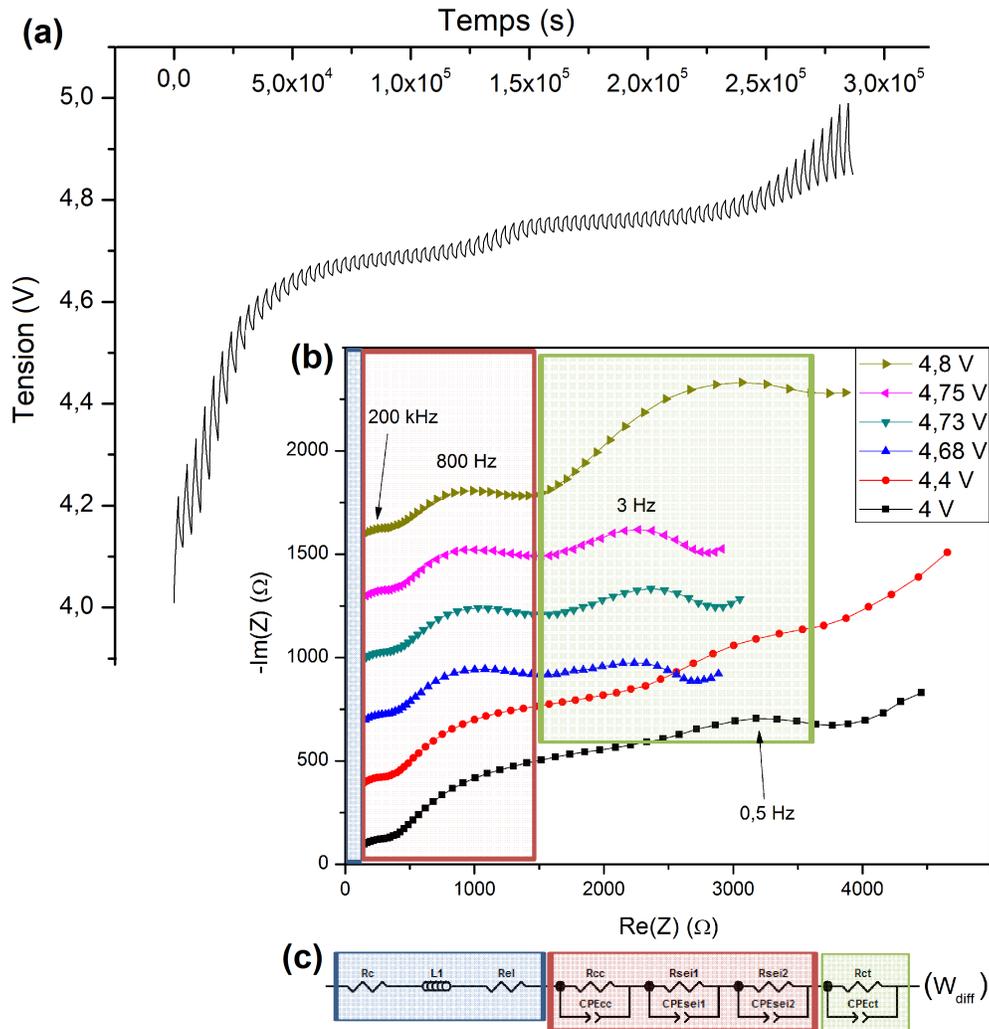


FIGURE 2.26 – (a) Courbe de titration galvanostatique intermittente obtenue à la charge du LNMO-esd, (b) spectres d'impédances caractéristiques mesurés à différents potentiel vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , et (c) circuit électrique équivalent.

Afin de valider ces résultats, la variation de résistance de transfert de charge durant la délithiation a été mesurée par spectroscopie d'impédance. Pour cela, la couche mince de LNMO a été amenée à différents états de charge par la technique de titration intermittente.

Brièvement, un pulse de courant constant est appliqué pendant un certain temps  $\Delta t$ , puis l'électrode est laissée à l'OCV afin de rejoindre un nouveau potentiel d'équilibre. A ce moment, l'impédance est mesurée puis la cellule est de nouveau relaxée quelques instants avant d'entamer un nouveau pulse de courant. La courbe de titration et les impédances caractéristiques réalisées à différents taux de délithiation sont présentées sur la figure 2.26, avec le circuit équivalent utilisé pour déconvoluer les différentes contributions. Ce circuit est composé d'une inductance et d'une résistance en série, attribuées aux câbles et aux

contacts électroniques, respectivement. On a ensuite la résistance d'électrolyte puis 3 R//CPE en série qui traduisent les différentes couches passives (SEI) aux électrodes positive et négative (cf. annexes D sur l'étude des cellules symétriques). Un dernier R//CPE est attribué au transfert de charge à l'électrode positive car l'évolution de cette contribution est directement impactée par le potentiel de l'électrode positive. La première contribution à haute fréquence (200 kHz) est invariante avec le potentiel. Elle pourrait correspondre aux SEI natives du lithium. Les deux autres contributions aux moyennes fréquences (100-800 Hz) diminuent en début de charge pour se stabiliser par la suite. Ce comportement est cohérent avec un mécanisme de formation de dendrites qui abaisse le potentiel de l'électrode négative (cf. annexe D). Enfin, à plus basse fréquence, l'évolution de la résistance de transfert de charge à l'électrode positive (3 - 0.5 Hz) en fonction de la stoechiométrie est représentée sur la figure 2.27. Cette résistance évolue fortement avec la stoechiométrie et présente deux minima locaux qui correspondent à des stoechiométries de  $\delta = 0,65$  et  $0,3$ , ainsi qu'un maximum local à  $\delta = 0,45$ . Ce dernier est légèrement décalé par rapport au  $\delta$  correspondant à la titration  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$  (i.e. 0,5). Par ailleurs, on notera que le transfert de charge associé au couple  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$  ( $\delta = 0,3$ ) est plus impédant que celui de  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$  ( $\delta = 0,65$ ). Cela pourrait être lié à la corrosion de l'électrolyte qui entraîne une passivation de la surface et donc une augmentation de la résistance de transfert de charge (cf. partie composite 3.2.6). La capacité équivalente associée au transfert de charge peut-être calculée à partir de la formule 2.5. Ce calcul conduit à une capacité d'environ  $3 \cdot 10^{-5}$  F soit  $19,5 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Cette valeur est en très bon accord avec les valeurs de capacités attendues pour une double-couche à l'interface matériau/électrolyte [226].

Wu et al. [227] ont été parmi les premiers à observer une variation de l'impédance en fonction de l'état de charge d'électrodes composites de LNMO, avec une résistance de transfert de charge qui diminue à mesure que le potentiel augmente. Plus récemment, Xu et al. [228] et Zhong et al. [177] ont montré, sur des électrodes composites de LNMO, des résultats très similaires à ceux obtenus ici. Leurs mesures de résistances DC, obtenues en mesurant la différence de potentiel avant et après une minute d'interruption du courant, sont présentés sur la figure 2.27. Elles présentent une variation en "double creux", correspondant aux titrations  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$  avec également un minimum local correspondant au plateau du manganèse. Ces résultats montrent que le transfert de charge pourrait être limitant en début de charge, lorsqu'il est le plus résistif, mais également lorsque l'on bascule d'un couple redox à un autre.

Les valeurs de densité de courant d'échange  $j_0$  peuvent être estimées grâce à l'équation 2.7 [165] :

$$J_0 = \frac{RT}{nFSR_{ct}} \quad (2.7)$$

avec R la constante des gaz parfait, T la température, F la constante de Faraday et S la surface de

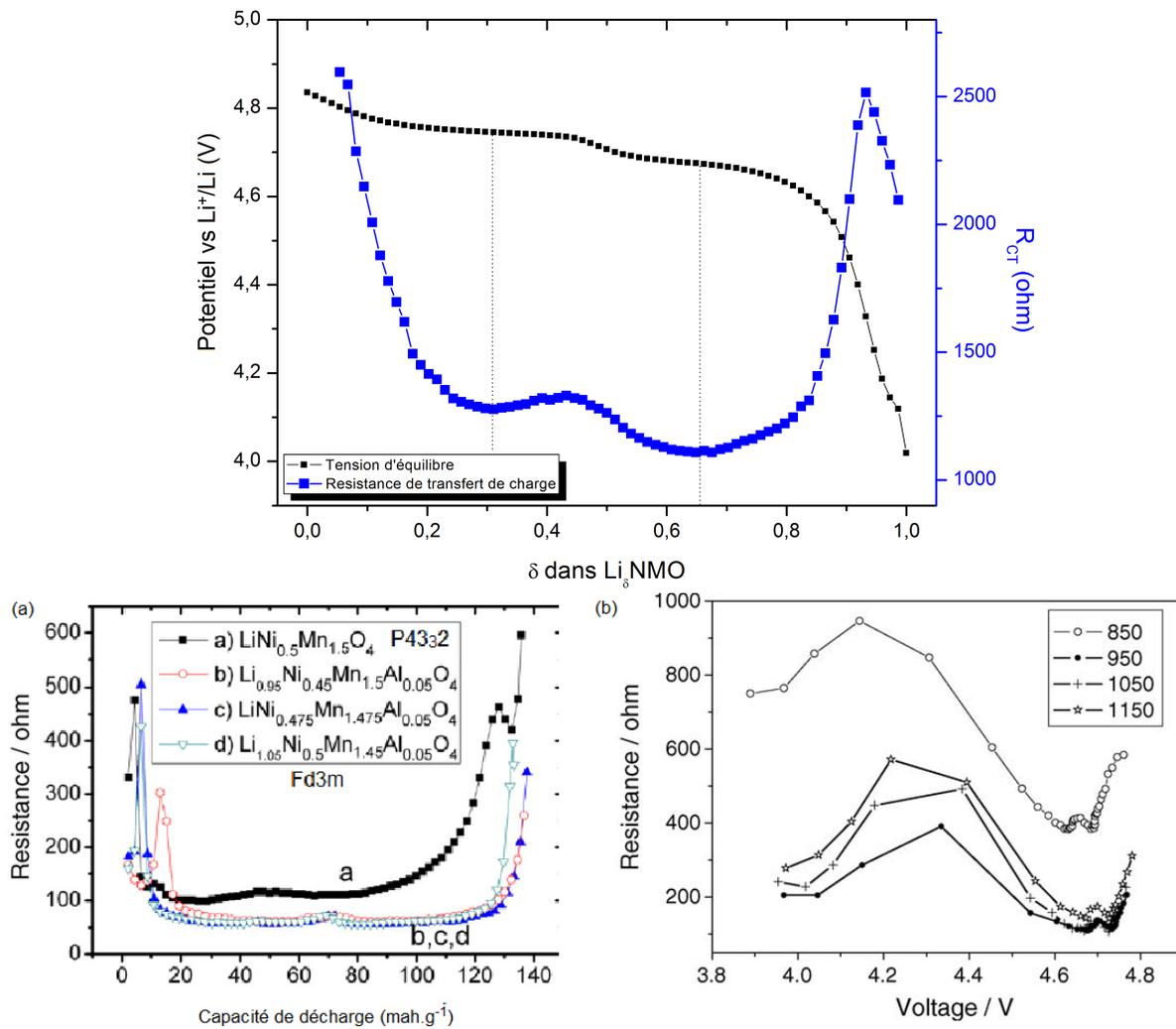


FIGURE 2.27 – (a) Variation du potentiel d'équilibre et de la résistance du transfert de charge en fonction de la stoechiométrie  $\delta$  de l'échantillon  $\text{Li}_\delta\text{NMO}$ , obtenue en charge (b) variation de la résistance de la cellule en fonction de la capacité restituée et du taux de dopage en aluminium d'après [228] et (c) variation de la résistance de cellule en fonction du potentiel et de la température de recuit d'après [177].

l'électrode soit  $1.54 \text{ cm}^2$ . Comme on peut le voir sur la figure 2.28, la densité de courant d'échange est maximale pour la stoechiométrie  $\delta = 0,65$  et vaut  $15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Elle est minimale ( $6,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) pour les stoechiométries  $\delta = 0,93$  et  $0,05$ . Ces valeurs sont nettement inférieures à celles mesurées par Amin et al. [165], qui varient de  $0.2$  à  $6.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour une stoechiométrie allant de  $\text{Li}_1\text{NMO}$  à  $\text{Li}_{0,6}\text{NMO}$ . Elles sont également bien inférieures aux valeurs habituellement rencontrées dans les matériaux d'insertion tels que  $\text{LiCoO}_2$  ( $\Delta j_0 = 0.025 - 0.11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) [229] ou les NMC ( $\Delta j_0 = 0.25 - 24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) [230]. Il est possible que la valeur de la surface géométrique prise ici ne corresponde pas à la surface réelle de transfert de charge. Par exemple des phénomènes tels que la présence de grains mal connectés, ou encore une orientation des cristallites de surface ne favorisant pas l'intercalation/dés-intercalation et la diffusion du

lithium, viennent réduire la surface active et impactent le processus de transfert de charge.

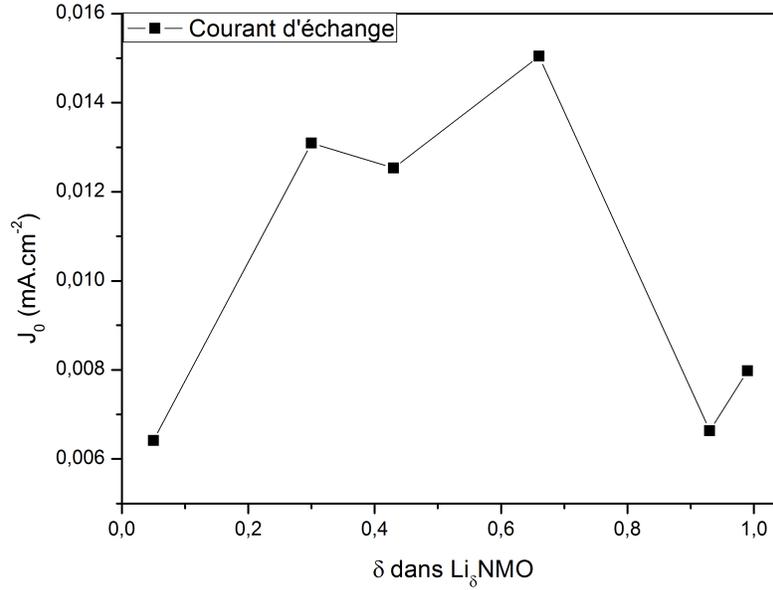


FIGURE 2.28 – (a) Variation de la densité de courant d'échange  $j_0$  en fonction de la stoechiométrie  $\delta$  de l'échantillon  $\text{Li}_\delta\text{NMO}$ , obtenu en charge. La courbe étant l'inverse de celle présentée en figure 2.27, seuls les points de stoechiométrie remarquable ont été représentés.

Malgré ces valeurs de densité de courant d'échange faibles, il faut noter que leur variation en fonction de la concentration en lithium présente un profil en très bon accord avec l'équation 2.8, proposée par Delacourt et al. [231], reliant la concentration de lithium dans l'électrode positive à la densité de courant d'échange à la surface de celle-ci :

$$j_{0,+} = FS(k_{0,+}^{app})(c_{+,max} - c_+)^{\alpha_{a,+}}(c_+)^{\alpha_{c,+}} \quad (2.8)$$

où  $k_{0,+}^{app}$  est la constante de vitesse de réaction apparente à l'électrode positive,  $c_{+,max}$  et  $c_+$  sont les concentrations maximales et à l'interface du matériau d'électrode positive, respectivement.  $\alpha_{c,+}$  et  $\alpha_{a,+}$  sont les coefficients de symétrie cathodiques et anodiques, respectivement. Il faudrait cependant adapter les concentrations de cette équation pour chaque composé ( $\text{LNMO}/\text{Li}_{0,5}\text{NMO}$  et  $\text{Li}_{0,5}\text{NMO}/\text{NMO}$ ) car l'équation ne prend pas en compte la transition de phase. Il serait très intéressant d'obtenir les valeurs de coefficient de symétrie et de constante cinétique mais également la comparaison des cinétiques de transport de matière par diffusion dans les grains de matière active et de transfert de charge à l'interface électrolyte/matériau actif pour déterminer le processus limitant. Ce travail n'a malheureusement pu être réalisé jusqu'à maintenant par manque de temps.

### 2.3.7 Estimation du coefficient de diffusion dans la phase LNMO

Dans les systèmes Li-ion actuels, un des paramètres clé gouvernant la vitesse globale de réaction, et donc la possibilité de charger ou décharger rapidement la batterie, est le coefficient de diffusion du lithium dans le matériau actif solide de l'électrode [224]. En effet, ce phénomène est souvent celui qui est limitant, notamment par rapport à la diffusion dans l'électrolyte, le transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte ou encore la conduction électronique au sein de l'électrode [232]. Le but de cette partie est donc d'étudier la variation du coefficient de diffusion dans cette géométrie simplifiée de couche mince de LNMO, en fonction du degré de lithiation du matériau, mais aussi en fonction du régime de décharge de l'électrode positive. La technique classique de titration intermittente galvanostatique (GITT) est utilisée pour obtenir un coefficient de diffusion correspondant à une stoechiométrie donnée tandis qu'une approche basée sur le temps de Sand est utilisée pour obtenir un coefficient de diffusion moyen directement à partir des décharges en puissance.

#### 2.3.7.1 Présentation du modèle

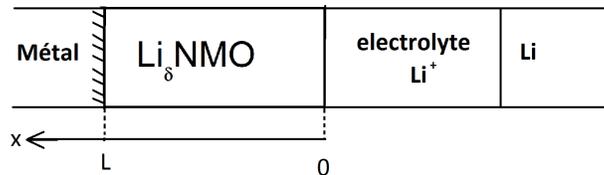


FIGURE 2.29 – Représentation schématique de la cellule électrochimique.

L'utilisation de film mince d'électrode permet de simplifier le modèle du système en décrivant une diffusion linéaire et uniaxiale (voir figure 2.29). Les hypothèses relatives au modèle utilisé sont les suivantes :

- (1) L'électrode est considérée plane et idéale, de surface géométrique  $S = 1,54 \text{ cm}^2$  et d'épaisseur  $L = 1,6 \text{ }\mu\text{m}$ . Cette hypothèse ne reflète pas la morphologie réelle de la surface de la couche qui est très texturée (figure 2.18). Afin de discuter de cette hypothèse, les calculs de diffusion ont également été effectués avec une surface "réelle", estimée à  $3,85 \text{ cm}^2$ , afin de prendre en compte la texture de l'électrode (cf. figure 2.18).
- (2) La diffusion du lithium dans l'électrolyte est considérée comme infiniment rapide et non limitante. On considère donc qu'il n'y a jamais d'appauvrissement interfacial. Cette hypothèse est soutenue par le coefficient de diffusion du lithium censé être largement supérieur dans l'électrolyte que dans la phase LNMO [232].

(3) Le changement de volume du matériau actif avec la délithiation est négligé. En pratique, on a tout de même un changement volumique de l'ordre de 6% entre la phase lithiée et la phase complètement délithiée.

(4) Le transfert de charge est également considéré comme rapide et non limitant. Cette hypothèse est très discutable vu les densités de courants d'échange extrêmement faibles obtenues précédemment.

(5) Enfin, la diffusion est considérée homogène en solution solide.

Les différents paramètres sont définis dans le tableau 2.5.

D'après la seconde loi de Fick, l'équation de la diffusion dans le cas d'une diffusion linéaire, peut s'écrire :

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \tilde{D} \left( \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \right) \quad (2.9)$$

avec comme condition initiale que la concentration est homogène dans le matériau :

$$c(x, t = 0) = c_0 \quad (0 \leq x \leq L) \quad (2.10)$$

Les conditions aux limites sont données par les équations 2.11 et 2.12. Le métal étant imperméable au lithium, le flux est nul en  $x=L$ , soit :

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (2.11)$$

Le courant  $I$  étant fixé, le flux de matière à la surface de l'électrode s'écrit :

$$\tilde{D} \left. \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{I}{nFS} \quad (2.12)$$

### 2.3.7.2 Technique de titrage galvanostatique intermittent (GITT)

La procédure GITT consiste en une série d'impulsions de courant constant pendant un temps  $t$ , chacune suivie d'un temps de relaxation pendant lequel aucun courant ne circule à travers la cellule. Au cours d'une impulsion de courant, le potentiel  $E$  de la cellule rejoint instantanément une valeur proportionnelle à la chute ohmique. Ensuite, le potentiel augmente plus lentement, en raison de la variation de composition interfaciale du matériau actif. Lorsque la pulsation de courant est interrompue, la composition au sein du matériau actif s'homogénéise par diffusion des espèces mobiles. La composition de surface de l'échantillon, et donc la tension de la cellule, retombe vers une nouvelle valeur de tension d'équilibre, correspondant à une nouvelle activité du lithium dans l'échantillon à la suite du changement de stoechiométrie causé par le titrage. Ensuite, une nouvelle impulsion galvanostatique est appliquée, suivie d'une nouvelle période de relaxation. Ces séquences d'impulsion/relaxation sont répétées jusqu'à atteindre la charge complète de la batterie.

$c_i$	concentration de particule i dans le solide ( $\text{cm}^{-3}$ )
$c_0$	concentration initiale de l'espèce diffusive ( $\text{cm}^{-3}$ )
$c_{max}$	concentration maximale de lithium dans l'échantillon ( $\text{mol.cm}^{-3}$ )
$C_{Li_{el}}$	concentration de lithium dans l'électrolyte ( $\text{mol.cm}^{-3}$ )
$\tilde{D}$	coefficient de diffusion apparent ( $\text{cm}^2.\text{sec}^{-1}$ )
$D_{Li}$	coefficient de diffusion du lithium à dilution infini ( $\text{cm}^2.\text{sec}^{-1}$ )
E	potentiel du matériau actif vs $\text{Li}^+/\text{Li}$ (V)
F	constante de Faraday (A.sec)
I	courant appliqué (A)
j	densité de courant ( $\text{A.cm}^{-2}$ )
L	épaisseur de l'échantillon (cm)
$M_i$	masse molaire de l'espèce i ( $\text{g.mol}^{-1}$ )
$N_A$	nombre d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ )
$m_i$	masse de l'espèce i (g)
q	charge élémentaire (A.s)
S	aire de contact entre l'échantillon et l'électrolyte ( $\text{cm}^2$ )
t	temps (sec)
$V_M$	volume molaire du matériau d'électrode ( $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ )
$z_i$	valence de l'espèce i
W	coefficient d'activité (ou facteur) thermodynamique
$\delta$	stoechiométrie en Li dans le matériau actif ( $0 \leq \delta \leq 1$ )
$\rho_i$	masse volumique de l'espèce i ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
$\tau_s$	temps de Sand pour atteindre la saturation de la surface de l'électrode (s)

TABLEAU 2.5 – Liste et définition des paramètres utilisés dans le modèle

La stoechiométrie initiale est connue ( $\delta=1$  dans  $\text{Li}_\delta\text{NMO}$ ) et la cellule électrochimique est en équilibre thermodynamique (concentrations des espèces homogènes dans l'électrode), correspondant à une tension de cellule  $E_0$ . Lorsque l'on applique un courant  $I$ , un gradient de concentration se forme dans l'électrode à la limite de phase avec l'électrolyte (en  $x = 0$ ) selon l'équation 2.12. Pour calculer la variation de la tension  $E$  en fonction du temps  $t$  pendant lequel le courant est appliqué, la dépendance de la concentration de lithium à l'interface ( $x=0$ ) en fonction du temps doit être déterminée en résolvant l'équation 2.9. La solution de l'équation 2.9 avec les conditions 2.10, 2.11, 2.12 a déjà été résolue et peut s'écrire sous la forme suivante pour  $x=0$  [233] :

$$c(x = 0, t) = c_0 + \frac{2I\sqrt{t}}{S z q \sqrt{\tilde{D}}} + \sum_{n=0}^{\infty} \left( \text{ierfc} \left[ \frac{nL}{\sqrt{\tilde{D}t}} \right] + \text{ierfc} \left[ \frac{(n+1)L}{\sqrt{\tilde{D}t}} \right] \right) \quad (2.13)$$

avec

$$\text{ierfc}(\lambda) = \left[ \pi^{1/2} \exp(-\lambda^2) \right] - \lambda + [\lambda \cdot \text{erf}(\lambda)] \quad (2.14)$$

Pour de faibles valeurs de  $\tilde{D}t/L^2$ , on peut approximer au premier terme ( $n=0$ ) l'équation 2.13 [234]. Ainsi, pour des temps relativement courts par rapport à la distance de diffusion du lithium ( $t \ll L^2/\tilde{D}$ ), on obtient simplement pour la variation de  $c$  en fonction de  $\sqrt{t}$  :

$$\frac{\Delta c(x = 0, t)}{\sqrt{t}} = \frac{2I}{S z q \sqrt{\tilde{D}}\pi} \quad (2.15)$$

L'hypothèse (3), où l'on admet une variation de volume d'électrode négligeable, permet de relier la variation de concentration en lithium dans la phase  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  à la stoechiométrie du matériau par la relation :

$$\Delta c_{\text{Li}} = \frac{N_A}{V_M} \Delta \delta \quad (2.16)$$

avec d'après la loi de Faraday

$$\Delta \delta = \frac{I t M_{\text{NMO}}}{z_{\text{Li}} m_{\text{NMO}} F} \quad (2.17)$$

En injectant l'équation 2.16 dans l'équation 2.15 et en développant par  $\Delta E$ , on obtient l'expression du coefficient de diffusion apparent  $\tilde{D}$  en fonction de la variation de potentiel et de stoechiométrie :

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi} \left( \frac{V_M}{z_{\text{Li}} S F} \right)^2 \left[ I_0 \frac{(\Delta E / \Delta \delta)}{(\Delta E / \sqrt{t})} \right]^2 \quad (2.18)$$

La courbe de GITT du LNMO vs Li est à nouveau présentée en figure 2.30-a. Différentes zones 1, 1', 2, 3 et 4 sont définies sur la courbe de GITT. Les figures 2.30-b, c et d correspondent aux impulsions caractéristiques de chaque zone, avec le fit linéaire utilisé pour déterminer la pente  $\Delta E/\sqrt{t}$ . Sur la figure

2.30-c, correspondant à la zone n°2, sont également indiqués les potentiels de pseudo-équilibre avant et après impulsion, qui permettent de déterminer la pente  $\Delta E/\Delta\delta$ . Sur la figure 2.30-b, correspondant aux zones 1 et 1', la variation de potentiel n'est pas tout à fait linéaire, ou présente deux pentes différentes dans la même impulsion. De façon similaire sur la figure 2.30-d, on observe une déviation de linéarité de l'évolution du potentiel en fonction de  $\sqrt{t}$ .

Ces déviations à la linéarité peuvent-être dues à plusieurs facteurs, notamment un coefficient de diffusion trop élevé par rapport à l'épaisseur du film mince ( $t \approx L^2/\tilde{D}$ ) ou une variation importante de ce coefficient de diffusion sur l'intervalle de temps de l'impulsion. Dans le cas présent, le rapport  $L^2/\tilde{D}$ , en se basant sur une épaisseur d'échantillon de 1,6  $\mu\text{m}$  et un coefficient de diffusion compris entre  $10^{-10}$  et  $10^{-13}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  [116, 114, 115], conduit à un temps de 300 secondes à plusieurs dizaines d'heures. Sachant que le courant est appliqué par impulsion de 30 minutes, dès lors que le coefficient de diffusion est supérieur à  $2 \cdot 10^{-11}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ , la condition de linéarité ( $t \ll L^2/\tilde{D}$ ) peut être perdue et l'approximation de l'équation 2.15 n'est plus parfaitement valide.

Dans le cas des zones 1 et 1', le potentiel évolue fortement sur l'intervalle de temps  $t$ . Cette variation peut-être due à une évolution importante du mécanisme d'insertion ou du coefficient de diffusion apparent au cours du temps  $t$ , qui ne peut être considéré comme constant sur cet intervalle de temps.

La zone n°3 correspond à l'apparition du composé intermédiaire Li<sub>0.5</sub>NMO. Autour de cette stoechiométrie, le potentiel n'évolue pas de façon linéaire en fonction de  $\sqrt{t}$ . Le modèle ne prend pas en compte le changement structural donc la variation observée ici n'est pas vraiment interprétable par le modèle (figure 2.30-d).

Le domaine n°4 (figure 2.30-d, courbe rouge) correspond au composé biphasé Li<sub>0.5</sub>NMO/NMO. En théorie, on ne devrait pas avoir d'évolution de potentiel sur un composé biphasé, donc  $\Delta E/\Delta\delta$  devrait être nul (front de diffusion). On s'aperçoit que malgré tout le potentiel évolue et donc  $\Delta E/\Delta\delta \neq 0$ . La question se pose sur la validité du modèle de diffusion semi-infinie pour des situations où l'intercalation procède au moins partiellement à travers un déplacement de front de phase. McKinnon et Haering [235] ont constaté qu'il n'y avait pas de différences majeures entre deux modèles de diffusion différents ; l'un basé sur la formation de solution solide et l'autre sur la formation de deux phases. Cette problématique a également été discutée par Levi et al. [236], dans le cas d'un composé biphasé avec une limite distincte entre les phases. L'injection de lithium déplace cette limite vers l'intérieur de l'électrode, le coefficient de diffusion apparent mesuré reflète dans ce cas les interactions entre les sites d'intercalation dans cette fine couche. Nous avons finalement appliqué le modèle pour l'ensemble des impulsions menant à la délithiation, conscients que les zones de changements structuraux et de comportement biphasé ne sont pas prise en compte et/ou

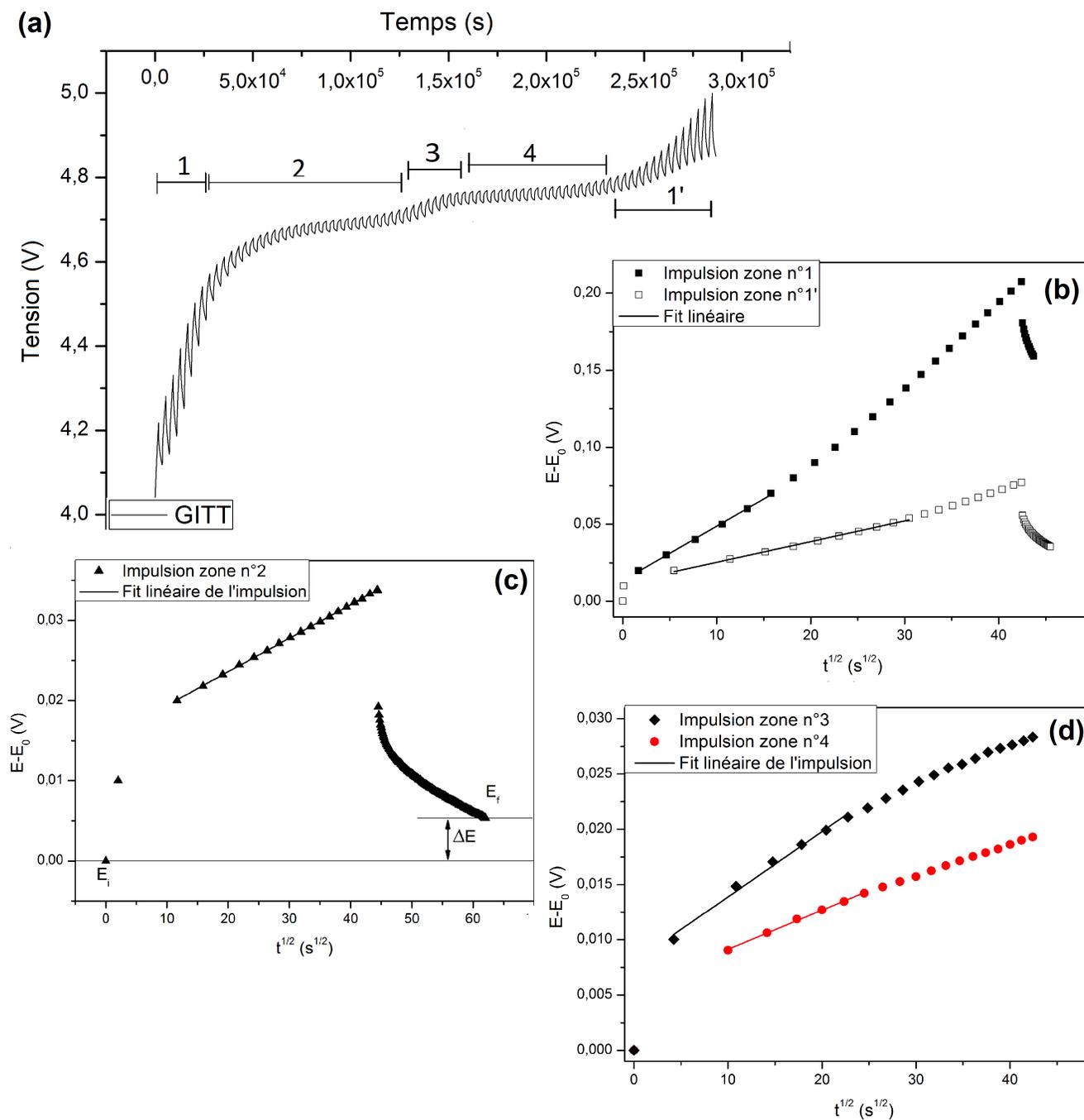


FIGURE 2.30 – (a) Courbe de titration du LNMO-esd ( $I=4 \mu\text{A}$ ) et évolution du potentiel en fonction de  $\sqrt{t}$  (b) pour une stoechiométrie proche de  $\delta = 0$  et  $\delta = 1$  (c) pour une stoechiométrie comprise entre 0.85 et 0.55 (solution solide) (d) pour une stoechiométrie  $\text{Li}_{0.5}\text{NMO}$  (noir) et pour le composé bi-phasé  $\text{Li}_{0.5}\text{NMO}/\text{NMO}$  (rouge).

adaptées pour le modèle.

Les résultats de calcul de coefficient de diffusion en fonction de l'avancement de la délithiation sont

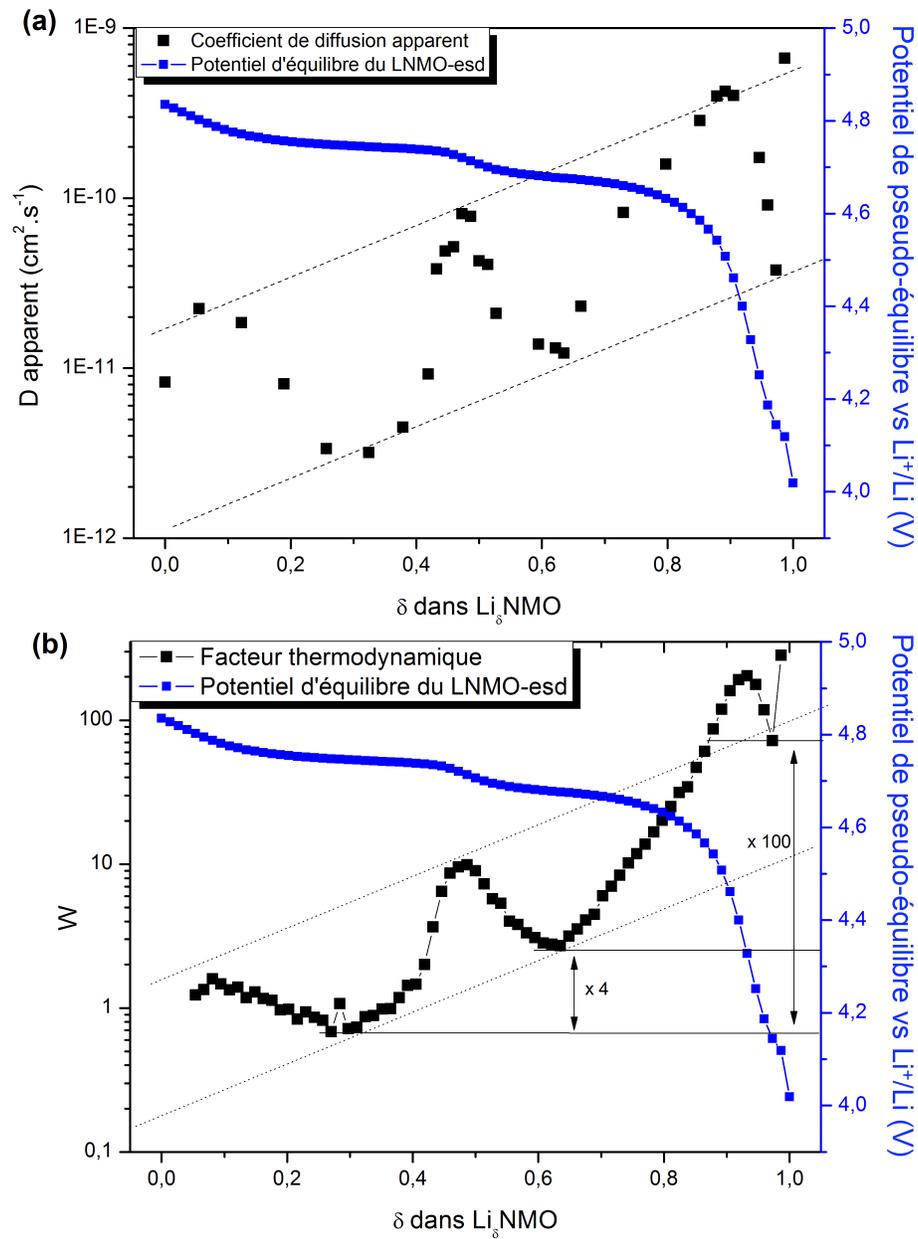


FIGURE 2.31 – (a) Évolution du coefficient de diffusion apparent  $\tilde{D}$  en fonction de la stoechiométrie  $\delta$  de l'échantillon  $\text{Li}_\delta\text{NMO}$  et (b) Évolution du coefficient d'activité (facteur) thermodynamique  $W$ .

présentés sur la figure 2.31. Le coefficient de diffusion apparent varie de  $7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour une composition  $\text{Li}_{0.98}\text{NMO}$ , à  $3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour une composition  $\text{Li}_{0.3}\text{NMO}$ , et prend des valeurs de minima locaux aux milieux des plateaux, et de maxima locaux lors des transitions entre chaque couple redox. On peut estimer grossièrement une valeur moyenne sur l'ensemble de la délithiation, de  $3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Si l'on tient compte de la texture de l'électrode (avec  $S$  estimé à  $3,85 \text{ cm}^2$  au lieu de  $1,54 \text{ cm}^2$ ), on obtient une valeur moyenne de  $5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

Ces valeurs varient de façon plus importante que celles de la littérature sur couches minces. En effet Mohamedi et al. [116] ont mesuré par spectroscopie d'impédance une variation comprise entre  $7 \cdot 10^{-11}$  et  $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  tandis que Xia et al. [114] obtiennent une valeur maximale de  $4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour une stoechiométrie riche en lithium, et minimale de  $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\text{Li}_{0,4}\text{NMO}$ .

D'après l'équation 2.18, le coefficient de diffusion est dépendant de la variation de potentiel  $\Delta E$  entre chaque pulse. Cette valeur est déduite des potentiels mesurés après retour à l'équilibre lors de l'OCV. Cependant, la valeur mesurée va être dépendante du temps de relaxation, fixé ici à 30 min. Il est difficile pour ce matériau d'obtenir une valeur la plus proche possible de l'équilibre thermodynamique car, comme nous allons le voir dans la partie 3.2.8.2, le matériau subit une auto-décharge due à la corrosion de l'électrolyte lorsque le potentiel est supérieur à 4,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . On n'atteint donc jamais un potentiel quasi-stationnaire, les valeurs mesurées sont donc des potentiels de pseudo-équilibre, et ne sont pas exactement égales au potentiel thermodynamique d'équilibre. Une erreur systématique est donc commise sur les valeurs de  $\Delta E$ . De plus, le modèle n'est théoriquement applicable que pour une solution solide continue donc, dans notre cas, pour le premier plateau de délithiation. Cependant, les valeurs obtenues pour la partie biphasée évolue de manière cohérente avec la partie solution solide ; on peut donc admettre que, comme discuté par Levi et al. [236], ces valeurs ne sont pas aberrantes mais elles reflètent plus les phénomènes d'interaction entre les limites de phases  $\text{Li}_{0,5}\text{NMO}$  et  $\text{Li}_0\text{NMO}$ , qu'une réelle valeur de coefficient de diffusion.

Il est intéressant de noter que le coefficient de diffusion diminue lors de la délithiation. Intuitivement on pourrait s'attendre à ce qu'il augmente grâce à la libération de sites lithium et donc la création de groupes de lacunes, favorisant le saut de lithium. Cependant, ce mécanisme reconnu pour les spinelles [237], n'est effectif que si le lithium est intercalé en site octaédrique ( $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  par ex.). Dans le cas du LNMO, le lithium en site tétraédrique doit passer par une lacune octaédrique faiblement coordonnée par les sites lithium (cf. partie 1.6.2.2 et [113, 114]). La libération de sites lithium à mesure de la délithiation ne permet pas d'abaisser la barrière énergétique du saut de lithium. Cela explique pourquoi le coefficient de diffusion n'augmente pas et le fait qu'il diminue peut s'expliquer par de nombreux phénomènes tels que :

- Une diminution des phénomènes répulsifs entre  $\text{Li}^+$  à mesure que leur nombre diminue dans la phase.
- La diminution du volume du matériau (6% entre phase lithiée et phase délithiée), qui peut augmenter la barrière énergétique du saut de lithium [238, 239].
- Il peut y avoir un effet de la valence des métaux de transition avoisinant le site médiateur octa-

édrique (site par lequel le lithium saute de site tétra en site tétra). En effet, un nickel au degré +III aura probablement un effet plus répulsif qu'un  $\text{Ni}^{\text{II}}$  et donc augmentera la barrière d'énergie du saut.

- Enfin, il peut également y avoir une diminution de la barrière d'énergie du saut grâce à une déformation de la structure par effet Jahn-Teller (JT). En effet, nous avons vu dans la partie 1.6.3.1 que l'effet JT peut se produire avec les complexes octaédriques  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_6$ . Cet effet est également marqué sur les complexes  $\text{Ni}^{\text{III}}\text{O}_6$ . En revanche il est absent pour les complexes  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_6$  et dépend du spin pour les complexes  $\text{Ni}^{\text{IV}}\text{O}_6$ .

Ces différents phénomènes ont probablement un effet plus ou moins marqué sur le coefficient de diffusion. Cependant, les données expérimentales acquises ici ne sont effectivement valides que pour la partie solution solide et ne permettent pas de juger de la contribution d'un des phénomènes par rapport aux autres. Il faudrait pour cela réaliser différentes simulations qui dépassent largement le cadre de cette thèse.

Le coefficient de diffusion (noté  $\tilde{D}$ ) mesuré ici est un coefficient Fickien défini pour un gradient de concentration d'espèces. Comme le montre l'équation 2.19, ce coefficient de diffusion peut être relié à un coefficient de diffusion thermodynamique, nommé  $D_{Li}$ , ou coefficient d'auto-diffusion du lithium. Ce dernier correspond au cas idéal où le lithium est infiniment dilué dans la matrice de sites vacants.  $W$  correspond au facteur thermodynamique et prend en compte l'activité des espèces en fonction de leur concentration dans la phase. Il peut être considéré comme une mesure de la déviation du potentiel chimique du lithium par rapport à un potentiel thermodynamique idéal. Lorsque les lithium sont en faible quantité dans la phase NMO, les interactions entre eux sont négligeables et donc le facteur thermodynamique devrait s'approcher de l'unité. Le lecteur est invité à se référer au papier de Weppner et Huggins [233] où son origine est très bien détaillée.

$$\tilde{D} = D_{Li} \cdot \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_{Li}}{d \ln C_{Li}} \right) = D_{Li} \cdot W \quad (2.19)$$

avec  $\gamma_{Li}$  le coefficient d'activité du lithium et  $C_{Li}$  la concentration de lithium dans la phase.  $W$  peut être déterminé d'après la relation de Nernst (équation 2.20 [114]).

$$W = -\frac{F}{RT} \delta \frac{\Delta E}{\Delta \delta} \quad (2.20)$$

Dans la littérature, on peut trouver cette équation définie en fonction de  $\delta(1-\delta)$  [240], qui est plus adaptée pour un système biphasé. Dans notre cas, où la délithiation procède par solution solide puis en biphasé, il faudrait utiliser l'équation adaptée pour chaque plateau. Cependant, comme on peut le voir en annexe C.2, les valeurs obtenues avec l'une ou l'autre des équations sont assez proches pour la partie biphasée. Nous avons donc choisi cette définition du facteur thermodynamique, adaptée à un système monophasé,

pour calculer le facteur thermodynamique tout au long de la délithiation.

Le calcul du facteur thermodynamique avec l'équation 2.20 montre qu'il impose une variation de plusieurs ordres de grandeur au coefficient de diffusion apparent avec la délithiation (figure 2.31-b). Il vaut 0,6 pour  $\text{Li}_{0,3}\text{NMO}$  et 200 pour  $\text{Li}_{0,95}\text{NMO}$ . D'après l'équation 2.20, la variation du facteur thermodynamique est dépendante notamment de la variation de potentiel  $\Delta E$ . Comme ce  $\Delta E$  est basé sur les valeurs de potentiel de pseudo-équilibre, et non sur un réel équilibre thermodynamique, les valeurs calculées ici peuvent être éloignées de la réalité. Néanmoins, la variation de ce coefficient d'activité sur la stoechiométrie 0.55-0.8 semble pertinente car le modèle est adapté, et celle mesurée pour le biphasé ne semble pas aberrante par rapport au comportement obtenu sur la partie solution solide. En revanche, les valeurs mesurées pour la stoechiométrie liée à la transition de phase n'ont pas vraiment de sens physique. En fin de délithiation,  $W$  tend bien vers 1 lorsque  $\delta$  tend vers 0, comme devrait le faire un mélange idéal (peu de lithium dans une matrice de sites vacants).

On peut déduire le coefficient d'auto-diffusion  $D_{Li}$  du lithium d'après l'équation 2.19. La variation de ce coefficient est présentée sur la figure 2.32. Ce dernier évolue peu sur l'intervalle de composition  $0.2 \leq \delta \leq 0.8$ , variant entre  $3 \cdot 10^{-12}$  et  $1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Il fluctue pour les stoechiométries 0.45-0.55 ce qui montre bien que le modèle n'est pas adapté pour la transition de phase.

En résumé, cette expérience de GITT appliquée au LNMO présente de nombreuses difficultés autant expérimentales (auto-décharge à partir de 4,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) que de traitement par le modèle de diffusion en solution solide (présence d'un changement structural, délithiation en solution solide puis en biphasé, hypothèse de surface idéale et de transfert de charge infiniment rapide discutables). Néanmoins, nous avons dans la mesure du possible, tenté d'estimer le coefficient diffusion apparent du lithium au sein de ces couches minces, notamment sur la partie solution solide de la délithiation (premier plateau), où le modèle utilisé est approprié. Le coefficient de diffusion apparent semble très variable selon la composition en lithium. Il semble fortement affecté par l'activité des espèces présentes (interactions des lithium avec la charpente anionique). Différents phénomènes tels que l'augmentation du degré d'oxydation des métaux de transition, la diminution de la répulsion électrostatique entre lithium à mesure que leur nombre diminue, la déformation de la structure par effet Jahn-Teller, peuvent être responsables de la variation observée du coefficient de diffusion. Pour confirmer ces hypothèses, il faudrait coupler ces expériences à différentes simulations de diffusion qui dépassent le cadre de cette thèse.

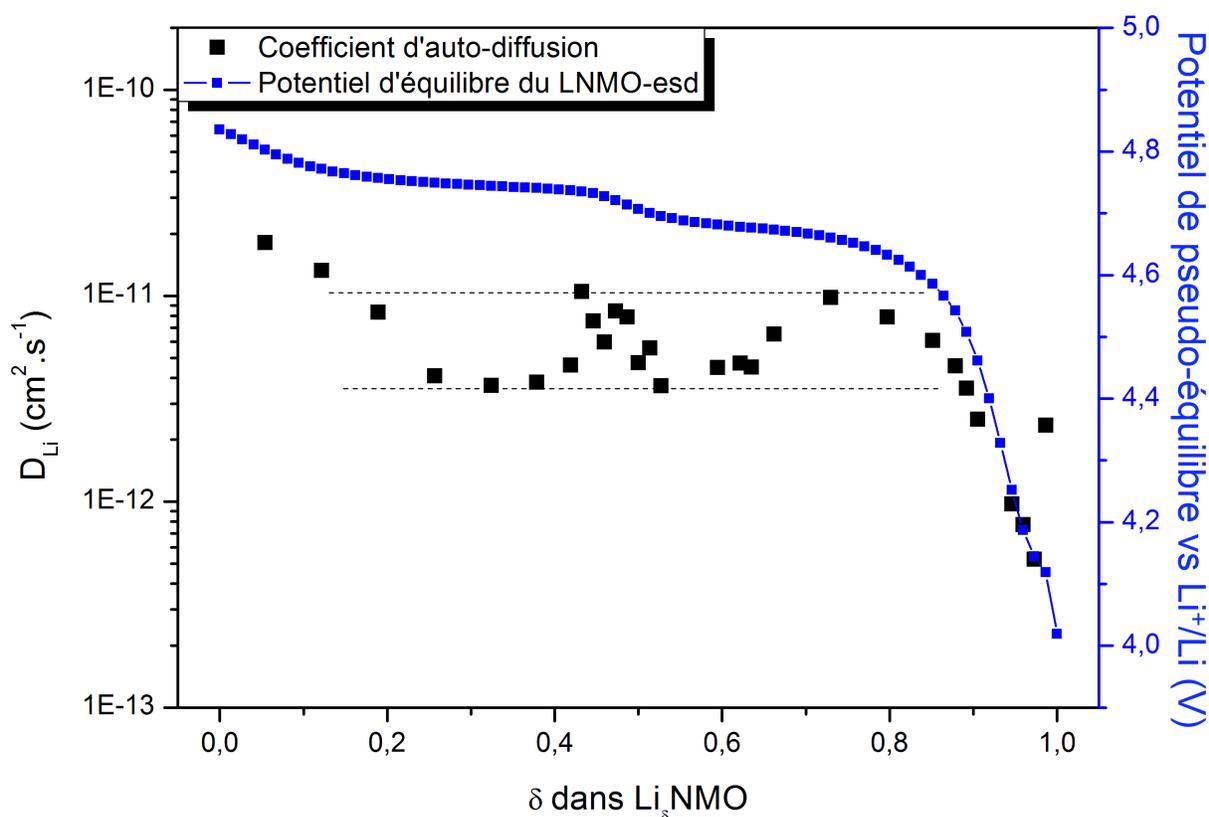


FIGURE 2.32 – Évolution du coefficient d’auto-diffusion du lithium en fonction de la stoechiométrie  $\delta$  de l’échantillon  $\text{Li}_\delta\text{NMO}$ .

### 2.3.7.3 Détermination d’un coefficient de diffusion moyen par analyse des données en puissance

Le but de cette approche est de déterminer un coefficient de diffusion apparent moyen grâce aux mesures de décharges de l’électrode en puissance (c.f. figure 2.25). Lors de ces tests, on impose  $I$  et on mesure le pourcentage de capacité restitué en fonction de la densité de courant appliquée. A faible densité de courant, la surface de l’électrode n’est jamais saturée avant l’utilisation complète de l’électrode car la diffusion est suffisamment rapide pour évacuer les lithiums vers le coeur du matériau. Lorsque cette densité de courant est suffisamment élevée (supérieure à une densité de courant de Sand), la surface de l’électrode va être saturée alors même qu’il reste encore des sites d’intercalation libres dans le volume du matériau. Cette saturation de surface induit une divergence du potentiel qui atteint la borne basse fixée. La capacité restituée est alors inférieure à la capacité théorique. La figure 2.33 représente schématiquement ces différents cas : le degré d’utilisation d’un grain de matière active en fonction de son rayon diminue avec l’augmentation du courant. La zone hachurée au dessus de la courbe représente le pourcentage de capacité non restituée. Le temps  $\tau_s$ , ou temps de Sand, requis pour atteindre, à un courant donné, la saturation de la surface du grain est donc proportionnel au coefficient de diffusion.

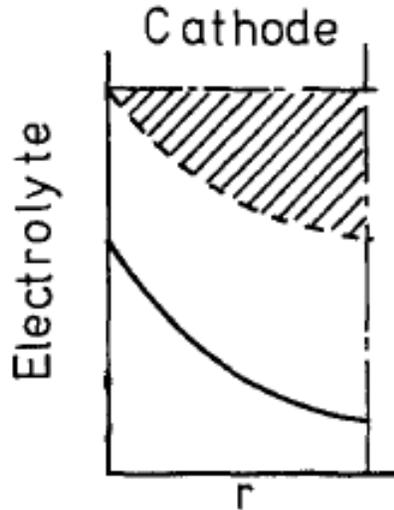


FIGURE 2.33 – Schéma représentant les profils de concentration de lithium dans un grain de matière active de rayon  $r$  en fonction du courant de décharge imposé.

La définition de ce temps  $\tau_s$  est similaire à la relation de Sand, qui définit un temps pour lequel la diffusion des espèces actives en solutions n'est pas assez rapide, par rapport au courant imposé à l'électrode, pour approvisionner la surface de l'électrode. La concentration de surface tombe donc à zéro pour ce temps de Sand, ce qui permet d'écrire après dérivation de la loi de Fick [241] :

$$\frac{I\tau_s^{1/2}}{C_{Li_{el}}} = \frac{nFSD^{1/2}\pi^{1/2}}{2} \quad (2.21)$$

Pour cette approche, les hypothèses sont les mêmes que celles définies dans la partie précédente (2.3.7.1). Ainsi, le coefficient de diffusion estimé ici correspond à un coefficient de diffusion apparent moyen sur l'ensemble de la délithiation. On le notera  $\widetilde{D}_m$ . La concentration maximale en lithium pour une stoechiométrie  $\delta = 1$  vaut  $c_{max} = 24429 \text{ mol.m}^{-3}$  pour le LNMO. Il est possible de surlithier l'électrode à une stoechiométrie  $\delta > 1$ , mais nous fixons ici des bornes de potentiels qui empêchent d'atteindre une telle stoechiométrie. Dans notre géométrie,  $c_{max}$  correspond donc au nombre de sites libres et non de sites occupés. Si l'on écrit la relation de Sand avec  $\tau_s$  en fonction de  $\frac{1}{I^2}$  et  $c_{max}$  la concentration en sites d'intercalation disponibles, on obtient :

$$\tau_s = \left( \frac{\pi^{1/2}\widetilde{D}_m^{1/2}c_{max}FS}{2} \right)^2 \cdot \frac{1}{I^2} \quad (2.22)$$

Le temps de Sand est calculé à partir du temps théorique de décharge selon :

$$\tau_s = \frac{\text{Capacité théorique}}{|I \text{ imposé}|} \cdot \eta \quad (2.23)$$

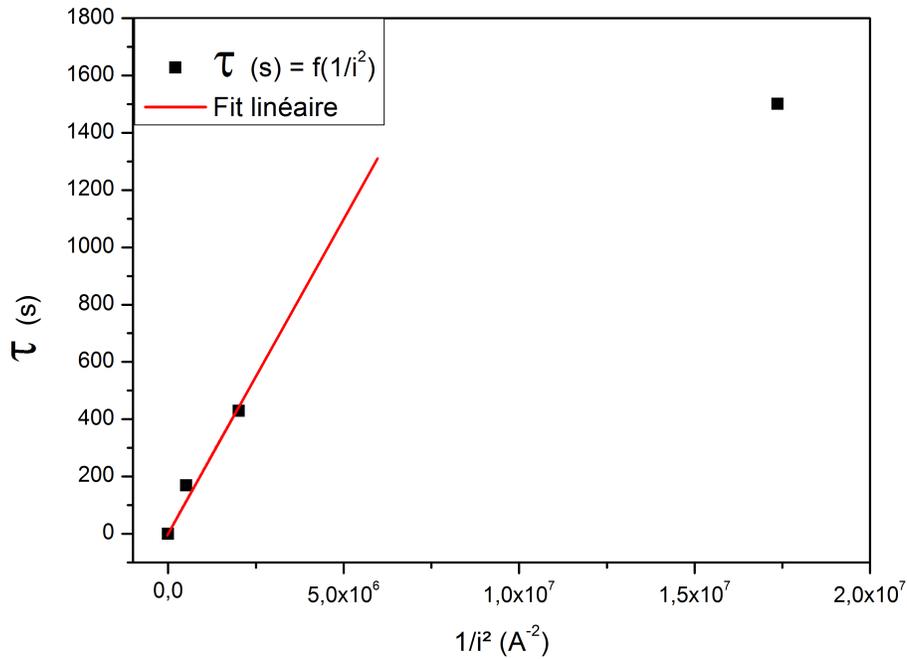


FIGURE 2.34 – Courbe représentant le temps de Sand en fonction de l'inverse du carré du courant appliqué.

Avec  $\eta$  le pourcentage de capacité restituée au courant imposé.

En nous appuyant sur les données de la figure 2.25, nous avons représenté sur la figure 2.34 la variation de  $\tau_s$  en fonction de  $1/i^2$ . Le coefficient directeur P de la pente est proportionnel à  $\widetilde{D}_m$  tel que :

$$\widetilde{D}_m = \frac{4P}{\pi S^2 c_{max}^2 F^2} \quad (2.24)$$

$\tau = f(1/I^2)$  ne varie pas de façon linéaire, mais les points obtenus à plus forts régimes, qui correspondent au modèle de concentration interfaciale saturée, le sont beaucoup plus. Ce sont ces mesures qui témoignent des limites diffusives. La pente mesurée entre ces points (cf. fig. 2.34) vaut  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ A}^2\text{s}$ . Il est dommage que nous n'ayons pas plus de points à fort régime ce qui aurait permis d'affiner la valeur de cette pente. S est prise dans un premier temps telle que la surface géométrique idéale ( $S=1,54 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ).

En utilisant l'équation 2.24, on obtient un coefficient de diffusion apparent moyen  $\widetilde{D}_{moy}$  de  $2,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

Si l'on utilise cette fois la surface "réelle", en tenant compte de la texture de surface ( $S = 3,85 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ), on obtient  $\widetilde{D}_{moy} = 3,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

Il est intéressant de noter que ces deux valeurs sont en bon accord avec à la fois les valeurs moyennes obtenues par GITT ( $\widetilde{D}_{moyGITT} \approx 3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ), et avec celles de la littérature [116, 114, 115]. Ainsi

cette approche très simple permet de déterminer avec un accord satisfaisant le coefficient de diffusion apparent moyen du lithium. Nous verrons également l'application de cette méthode dans le cas des électrodes composites.

## 2.3.8 Étude de la perte de capacité en cyclage

### 2.3.8.1 Influence du temps à haut potentiel

Dans la littérature, la cyclabilité du LNMO est presque systématiquement présentée en fonction du nombre de cycles [173, 175, 179]. Cependant un régime de cyclage élevé permet d'accomplir beaucoup de cycles en peu de temps, à condition bien sûr que la structure résiste bien aux changements volumiques et structuraux liés à la délithiation/re-lithiation, ce qui semble admis pour le LNMO [242]. Cependant, d'autres phénomènes tels que la réactivité de l'électrolyte avec le LNMO, ou encore la dissolution en surface de métaux de transition, peuvent induire une baisse de capacité progressive. Ainsi, pour analyser ces différents aspects, nous avons comparé l'influence sur l'électrode de LNMO du temps passé à haut potentiel. Trois électrodes ont été cyclées à des régimes respectifs de C/D, C/5-D/5 et C/20-D/20. La capacité restituée en décharge en fonction du temps de cyclage, ainsi que le rendement faradique associé sont présentés sur la figure 2.35. Le temps de cyclage présenté ici est compris entre 250 et 600h. Au niveau du rendement faradique, on peut voir que les électrodes cyclées à C et C/5 sont presque égales (aux problèmes de dendrites près). En revanche la capacité restituée est bien plus faible pour l'échantillon cyclé à C, témoignant de limites diffusives du lithium à ce régime. Les corrélations linéaires des pertes de capacité ont quasiment la même pente ( $A$  et  $A'$ ). L'échantillon cyclé à C/20 présente quand à lui un rendement faradique bien inférieur témoignant d'une oxydation de l'électrolyte accrue. Ce rendement tend à s'améliorer avec le temps, grâce probablement à une certaine passivation de l'électrode au cours du temps. La perte de capacité est bien plus marquée à ce faible régime ( $A''$ ), même si elle aussi tend à diminuer à mesure que le rendement s'améliore. Le LNMO supporte donc plutôt bien des régimes élevés impliquant de rapides changements structuraux, en revanche il supporte mal un temps important passé à haut potentiel. Cela est dû à l'impact des réactions parasites avec l'électrolyte, comme nous avons pu le montrer dans la partie 2.3.5. Ainsi ces mesures montrent combien les cyclage lents sont dommageables à long terme sur la cyclabilité, en raison probablement des changements structuraux en surface de l'électrode et de la dissolution des métaux de transition, comme souligné par Lin et al. [136]. Ces processus semblent corrélés à l'oxydation de l'électrolyte à haut potentiel.

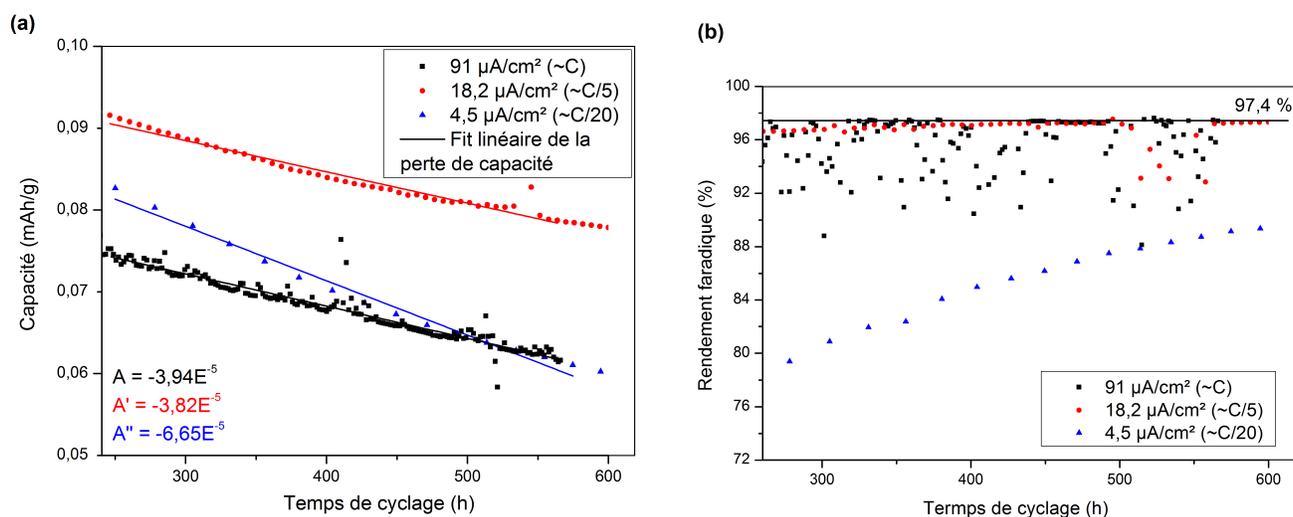


FIGURE 2.35 – (a) Comparaison de la capacité de décharge de LNMO cyclés à différents régimes entre 3.5 et 5V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (b) Rendement faradique associé.

### 2.3.8.2 Influence de la nature de l'électrolyte

Comme nous avons pu le voir dans la littérature [194, 130], une des raisons fréquemment avancée par la communauté scientifique pour expliquer les pertes de capacité en cyclage des matériaux haut potentiel est la dégradation des sels fluorés, et notamment  $\text{LiPF}_6$ . Leur dégradation peut mener en particulier à la formation de HF, bien connu pour sa capacité à dissoudre les oxydes [243]. Afin d'évaluer l'impact de ce composé sur la cyclabilité du  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , nous avons préparé un électrolyte contenant les mêmes solvants (EC/DMC 1 :1 vol.) et remplacé le sel  $\text{LiPF}_6$  par le  $\text{LiClO}_4$  (1M également). On s'affranchit ainsi de toutes sources de fluor dans la batterie, puisque les électrodes ne contiennent pas de PVDF. Une batterie de référence contenant le  $\text{LiPF}_6$  a été cyclée dans des conditions rigoureusement identiques. Les premiers cycles de charge/décharge ainsi que les tests d'impédance des deux systèmes après montage et après 1 cycle sont présentés sur la figure 2.36.

Tout d'abord, on remarque que l'impédance du système avec l'électrolyte à base de  $\text{LiClO}_4$  est beaucoup moins élevée. On a un décalage important de la résistance haute fréquence qui traduit vraisemblablement une meilleure imprégnation de l'électrolyte dans le séparateur et la cathode. Cette observation, bien que confirmée par plusieurs répétitions, est étonnante car ces deux électrolytes ont globalement la même mouillabilité à cette concentration (1M dans EC/DMC 1 :1) [244]. La résistance attribuée à la formation de la SEI sur le lithium est également drastiquement inférieure (environ 80 ohms contre 3000 pour  $\text{LiPF}_6$ ). Cette différence se traduit par une polarisation bien plus importante lors du premier cycle pour le système contenant le  $\text{LiPF}_6$ . En revanche, l'électrolyte contenant le  $\text{LiClO}_4$  subit une oxydation irréversible très

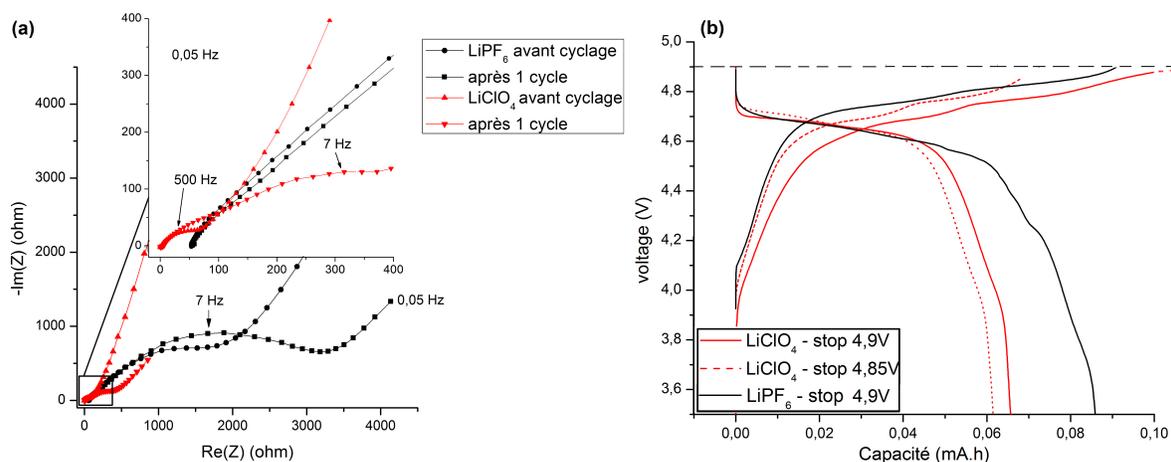


FIGURE 2.36 – Comparaison de l'impédance (a) et de la cyclabilité (b) d'électrodes LNMO vs Li contenant un électrolyte avec  $\text{LiPF}_6$  (noir) ou  $\text{LiClO}_4$  (rouge) ; 0.1C, entre 3.5 et 4.85V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

marquée au delà de 4,8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Des tests supplémentaires (annexe C.1.3.1) ont montré qu'il n'était pas possible de dépasser 4,9 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  car le  $\text{LiClO}_4$  ne permet pas la formation à la positive d'une SEI stable et protectrice, et l'électrolyte est consommé indéfiniment au-delà de ce potentiel. Ces résultats sont en accord avec ceux de He et al. [245] notamment. Afin de s'affranchir de cette irréversibilité, les deux systèmes ont été cyclés entre 3,5 et 4,85 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . On obtient une capacité restituée légèrement inférieure à celles obtenues précédemment dans le cas du  $\text{LiPF}_6$ . La capacité restituée par le système  $\text{LiClO}_4$  est cependant encore inférieure, témoignant d'une compétition importante à haut potentiel entre l'oxydation du matériau (charge) et celle de l'électrolyte.

La cyclabilité et le rendement faradique des deux systèmes sont présentés sur la figure 2.37. La perte de capacité évolue de façon sensiblement linéaire. Le coefficient directeur de la droite reflète la cinétique de perte de capacité. On peut voir que ces cinétiques sont très proches avec un coefficient de 0.25 et 0.21  $\text{mAh.g}^{-1}$  de capacité perdue par cycle, pour respectivement le  $\text{LiPF}_6$  et le  $\text{LiClO}_4$ . L'écart de 20 % (0,04  $\text{mAh.g}^{-1}$ ) entre les deux valeurs peut-être statistique ou lié à la formation du HF. Le rendement faradique et la capacité en décharge du LNMO avec le  $\text{LiClO}_4$  sont inférieurs, ce qui témoigne de la compétition entre les mécanismes oxydatifs discutés précédemment. Dans tous les cas, on s'aperçoit que la perte de capacité est importante et similaire pour les deux systèmes.

Afin de confirmer que la formation de HF n'est pas la raison principale de la perte de capacité, nous avons effectué un dosage par ICP-MS (Spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif) des métaux de transition réduits sur le lithium. La procédure est décrite en annexe B.3. Le nickel et le manganèse ont été dosés après 100 cycles de charge-décharge. La quantité de métaux de transition dissoute et réduite sur

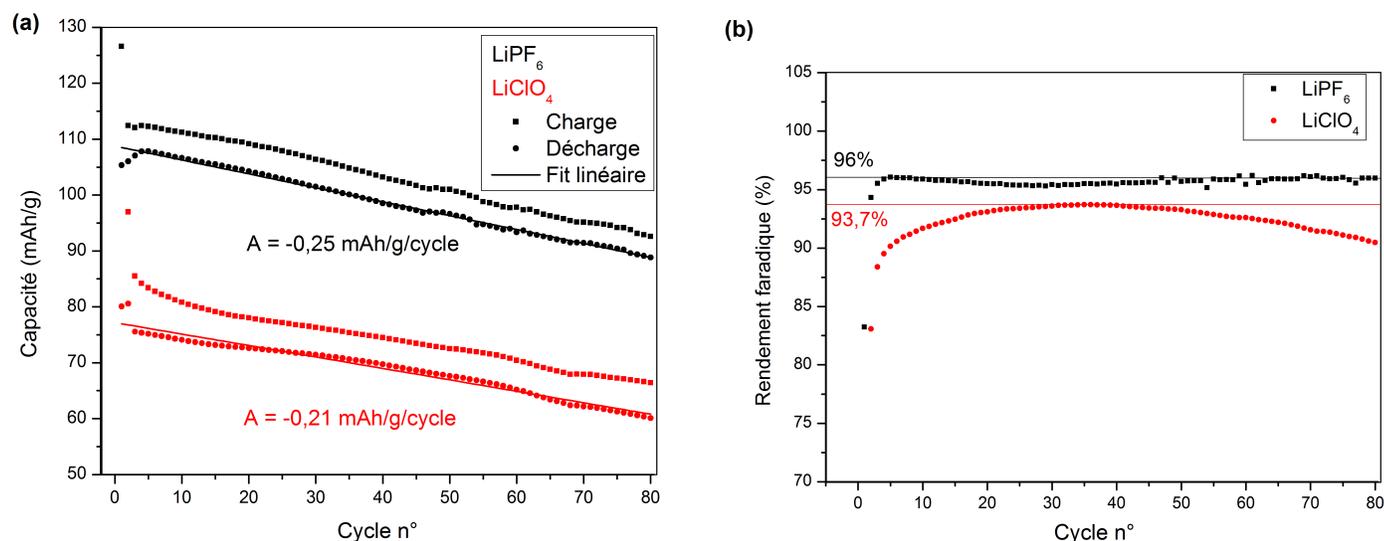


FIGURE 2.37 – Comparaison de la cyclabilité (1) et du rendement faradique (2) d'électrodes LNMO vs Li contenant un électrolyte avec  $\text{LiPF}_6$  (noir) ou  $\text{LiClO}_4$  (rouge); 0.1C, entre 3.5 et 4.85 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$

le lithium est supérieure pour le système contenant le  $\text{LiClO}_4$ . On prouve donc que la perte de capacité est bien associée à une dissolution des métaux de transition, mais que celle-ci n'est pas pilotée par la présence de fluor dans l'électrolyte. On peut donc conclure que, de façon similaire au  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , une solubilité et/ou une instabilité de l'interface matériau/électrolyte induit des changements structuraux en surface qui dégrade la réversibilité du LNMO. Par ailleurs, nous avons également montré que le temps de résidence à haut potentiel ( $>4,8 \text{ V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) affecte fortement la cyclabilité du matériau. Ainsi, il existe une corrélation entre la dégradation des performances et l'oxydation de l'électrolyte et/ou une solubilité plus importante du matériau partiellement chargé. Nous reviendrons sur ces points dans la partie concernant l'électrode composite.

### 2.3.9 Protection par dépôt d'oxydes effectué par ALD

#### 2.3.9.1 $\text{TiO}_2$ par PE-ALD

Des dépôts de 50, 130 et 360 cycles ALD de  $\text{TiO}_2$  ont été réalisés sur des couches minces de LNMO par ALD assistée par plasma (PE-ALD, voir annexe A.2.2). D'après l'étalonnage effectué sur silicium (cf annexe A.2.4), ces dépôts devraient correspondre à des épaisseurs de  $\text{TiO}_2$  d'environ 4, 10 et 30 nm, respectivement, en supposant une vitesse de croissance sur les surfaces d'électrodes équivalente à celle sur silicium, ce qui ne peut-être assuré. La figure 2.38 présente l'analyse par STEM-EDX de la couche mince de LNMO recouverte par 50 cycles ALD de  $\text{TiO}_2$ . La zone sombre sur la figure 2.38-c correspond au

platine déposé pour la fabrication de la lame mince tandis que les zones claires sont des pores. Le dépôt de  $\text{TiO}_2$  est visible à la surface de l'échantillon, mais également dans les porosités ouvertes et même sur les "plafonds" de ces pores. Cela témoigne d'une bonne conformité du dépôt ALD, qui est donc adéquat pour protéger des électrodes texturées ou à facteur de forme (hauteur/épaisseur) élevé.

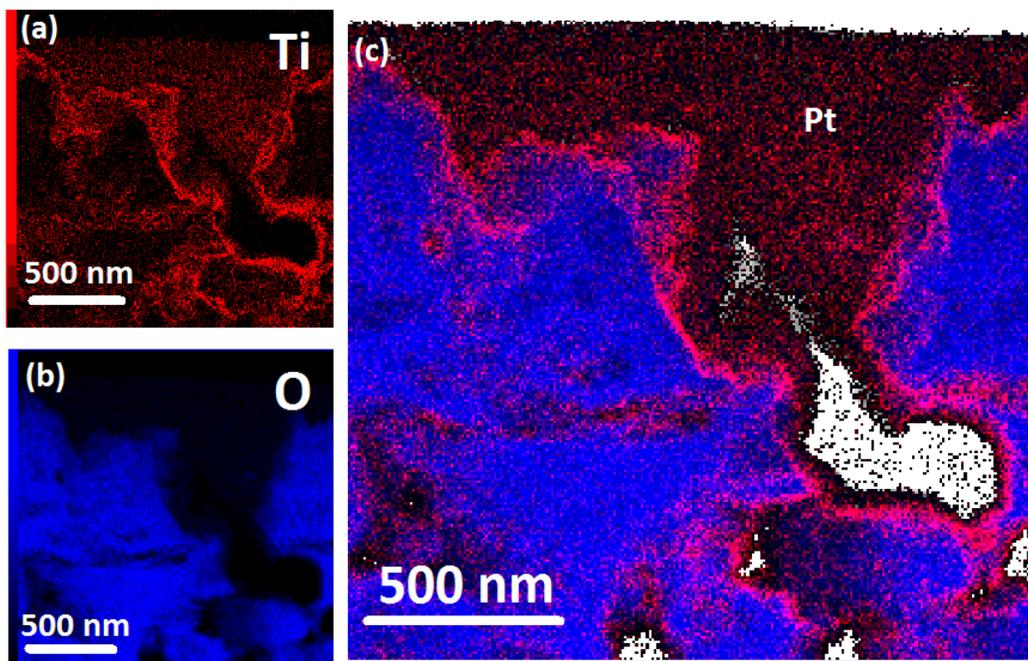


FIGURE 2.38 – Images obtenues par STEM-EDX des différents éléments (a) Titane (b) Oxygène et (c) image obtenue par superposition de (a) et (b).

La figure 2.39-a présente la capacité différentielle obtenue au premier cycle pour les différents échantillons. L'échantillon de référence se superpose globalement à l'échantillon 50 cycles, il n'est pas présenté pour une meilleure lisibilité. Un fait étonnant est que plus le dépôt de  $\text{TiO}_2$  est épais, plus faible est la polarisation. On peut donc penser que le dépôt de  $\text{TiO}_2$  améliore l'interface électrode/électrolyte en réduisant l'épaisseur du film passivant, tout en assurant une très bonne conduction ionique/électronique. Dans la littérature, la modification de surface par  $\text{TiO}_2$  a déjà été envisagée, notamment pour prévenir la dissolution des cations et la décomposition de l'électrolyte [63, 159, 246]. Cependant il n'y a pas, à notre connaissance, d'étude sur les mécanismes de conduction ionique du lithium à travers ces fines couches de  $\text{TiO}_2$ . Il est possible qu'il se forme une phase amorphe Li-Ti-O pendant la lithiation, analogue à celle formée lors de la lithiation de films de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et décrite par Liu et al. [247]. Dans cette étude, des nano-fils d'aluminium naturellement oxydés en surface (4-5 nm d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) subissent une lithiation suivie par TEM *in situ*. La lithiation démarre sur la couche d'alumine par la formation d'une phase Li-Al-O avant de former un alliage LiAl avec l'aluminium de coeur. Il s'avère que la couche amorphe de Li-Al-O

résiste à l'expansion volumique de 100 % dû à la formation de l'alliage, en s'élargissant par déformation élastique et plastique, agissant ainsi comme un électrolyte solide avec une haute robustesse mécanique et une conduction ionique exceptionnelle.

Les résultats de cyclabilité et le rendement faradique associé sont présentés sur la figure 2.39-b. La cyclabilité n'est pas améliorée quelle que soit l'épaisseur de  $\text{TiO}_2$  déposée, et le rendement est moins bon pour les échantillons protégés. Ces expériences témoignent ainsi de l'inefficacité de la protection ALD par  $\text{TiO}_2$  pour limiter la dégradation de l'électrolyte et la perte de capacité du LNMO. En revanche, le dépôt de  $\text{TiO}_2$  n'altère pas la conduction ionique/électronique à l'interface électrode/électrolyte, celle-ci semble même améliorée pour une épaisseur importante de  $\text{TiO}_2$ . Dans la littérature, seul Cho et al. [159] présentent un effet bénéfique de couches nanométriques (11 cycles,  $\approx 0.4$  nm) de  $\text{TiO}_2$  sur des électrodes constituées de nano-fils de LNMO. Le rendement faradique est amélioré tandis que la dissolution du manganèse est fortement limitée, ce qui résulte en une meilleure cyclabilité et tenue en puissance. Il est possible que sur leur géométrie d'électrode, où la surface est décuplée (env.  $43 \text{ cm}^2$  soit 28 fois plus que le LNMO-esd), la protection permette de limiter un certain pourcentage d'oxydation parasite et de corrosion du matériau.

### 2.3.9.2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ par ALD thermique

Des dépôts de 50 et 100 cycles ALD de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été réalisés sur des couches minces de LNMO par ALD thermique (cf. annexe A.2.1). D'après l'étalonnage effectué sur silicium, ces dépôts devraient correspondre à des épaisseurs d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  d'environ 4 et 8 nm, respectivement. Les résultats des tests de cyclage galvanostatique sont présentés sur la figure 2.40. La cyclabilité et le rendement faradique ne sont pas améliorés pour les échantillons protégés par l'alumine, et ce quelle que soit l'épaisseur de matériau déposée. Dans la littérature, certaines équipes ont eu plus de succès grâce à cette approche [159, 248, 137, 249]. Par exemple Fang et al. [248], en modifiant directement la surface d'électrodes composites, ont observé une amélioration de la cyclabilité qu'ils ont attribué à une suppression des réactions indésirables entre l'électrolyte et l'électrode. Kim et al. [137] et Cho et al. [159] montrent non seulement une amélioration du rendement faradique et de la rétention de capacité, mais aussi la limitation de l'auto-décharge et la dissolution des métaux de transition. Il faut cependant noter que le gain de cyclabilité est faible et la dissolution des métaux de transition n'est pas supprimée mais limitée.

Ces expériences de protection de l'interface du LNMO n'ont pas permis d'améliorer le rendement faradique et donc de limiter l'oxydation de l'électrolyte. Elles n'ont également pas abouti à la protection

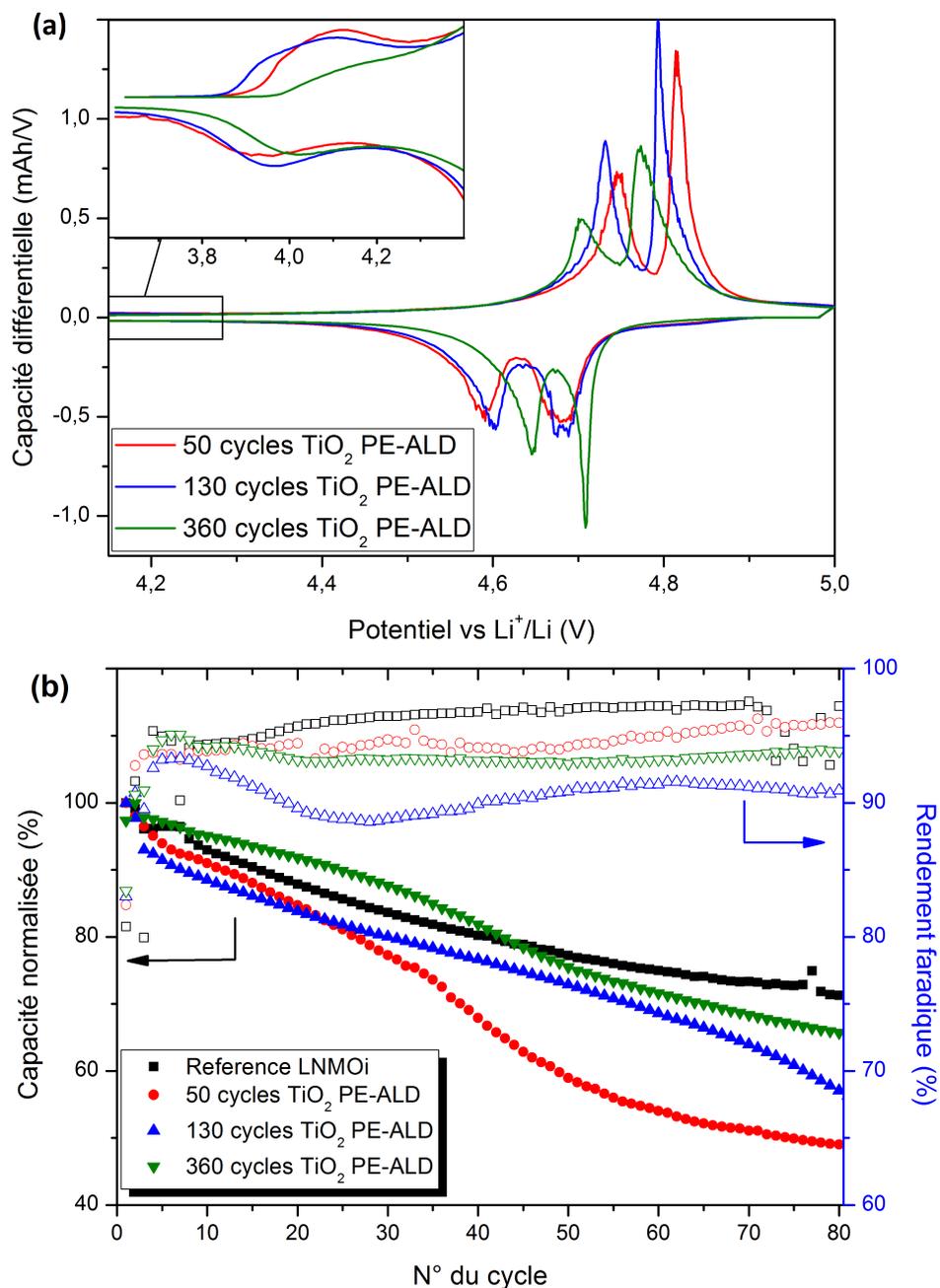


FIGURE 2.39 – (a) Capacité différentielle au premier cycle de charge/décharge et (b) cyclabilité et rendement faradique associé de couches minces de LNMO protégées par dépôt de  $\text{TiO}_2$  par PE-ALD (régime C/5, 3-5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ).

de l'interface et à l'amélioration de la cyclabilité du matériau. Il est assez étonnant que malgré des dépôts ALD d'oxydes d'une épaisseur conséquente (jusqu'à 30 nm de  $\text{TiO}_2$ ), il n'y ait pas eu plus de répercussion électrochimique (positive ou négative) sur le rendement faradique et la cyclabilité du LNMO protégé. Le dépôt est bien présent, comme le montre la figure 2.38, mais il est possible que l'adhérence de la couche soit très faible sur ce matériau, et donc qu'elle soit rapidement et/ou en grande partie dissoute lors des

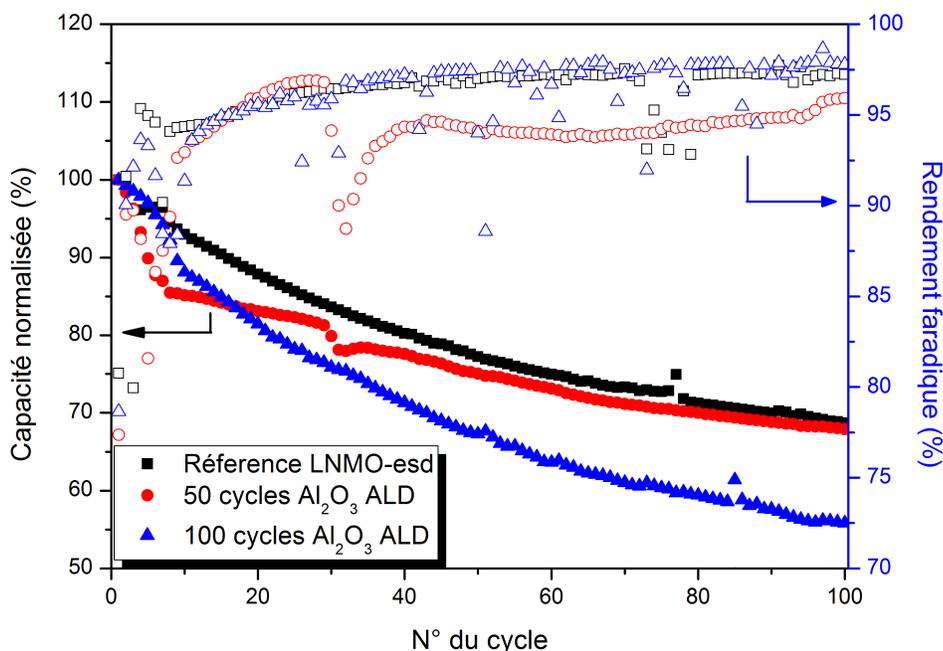


FIGURE 2.40 – Cyclabilité et rendement faradique associé de couches minces de LNMO protégées par dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par ALD thermique (régime C/5, 3-5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ).

tests électrochimiques en présence de l'électrolyte liquide. Dans la littérature, certaines équipes présentent un réel effet protecteur de cette couche d'oxyde, mais qui reste très limité pour le moment. Cette stratégie semble donc prometteuse mais manque pour le moment de maturité. Pour son développement, elle va nécessiter de nombreuses études fondamentales sur la compréhension des mécanismes impliqués lors du cyclage électrochimique de ces couches et du matériau d'électrode en dessous. De plus, cette stratégie de protection ALD est pour l'instant essentiellement limitée aux oxydes mais de nouvelles chimies peut-être plus pertinentes devront également être testées.

## 2.4 Étude préliminaire de cellules complètes $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

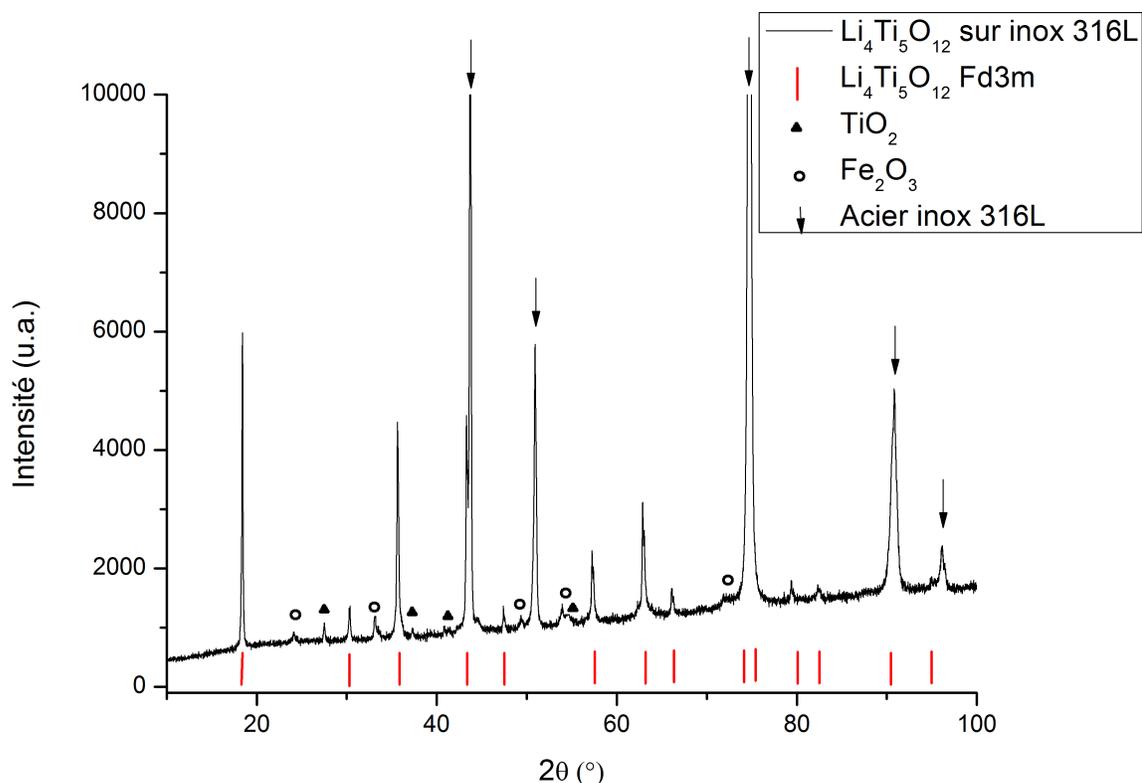
### 2.4.1 Élaboration de couche mince de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par ESD

#### 2.4.1.1 Synthèse du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par ESD

Des sels métalliques de nitrates ( $\text{LiNO}_3$ , pureté = 99 %), et de titane ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ) ont été utilisés comme précurseurs, et dissous dans un mélange d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ , 50% vol.) et de buthylcarbitol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ , 50% vol.) pour former une solution de concentration  $0.025 \text{ mol.L}^{-1}$ . Après dissolution complète des sels et homogénéisation, la solution est prélevée dans une seringue de 10 mL. Cette solution est amenée jusqu'à l'aiguille au moyen d'un pousse seringue (KDS100 Infusion Pump), avec un débit fixé à  $1 \text{ mL.h}^{-1}$ . Elle est ensuite pulvérisée par un champ électrique (tension de 10 kilovolts), appliqué entre l'aiguille et le substrat. La distance séparant ces éléments a été fixée à 30 mm. La température du substrat est fixée à  $220^\circ\text{C}$ . Des disques d'acier inox 316L (0,5 mm d'épaisseur, 16 mm de diamètre) ont été utilisés comme substrat. Le choix de la température de dépôt ( $220^\circ\text{C}$ ) a été dicté par l'accroche de la couche sur le substrat. Le matériau est ensuite recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant 1h. La masse de matériau obtenue est déduite par soustraction de la masse de substrat pesé avant dépôt et après dépôt et recuit. Elle est de 2.25 mg, soit une capacité de 0,39 mAh en considérant la capacité théorique du LTO à  $175 \text{ mAh.g}^{-1}$ .

#### 2.4.1.2 Caractérisation structurale

Le diffractogramme de diffraction des rayons X présenté sur la figure 2.41 nous permet de caractériser la phase LTO obtenue, en structure Fd3m, ainsi que des impuretés attribuées à du  $\text{TiO}_2$  et de l'oxyde de fer, ce dernier étant probablement localisé au niveau de l'interphase, comme nous l'avons vu sur les matériaux précédents. Les pics les plus intenses correspondent au substrat d'inox et sont marqués d'un astérisque. Le rapport d'intensité des pics principaux des impuretés par rapport au pic principal de la phase LTO nous permet d'estimer ces contaminations à environ 5% pour le  $\text{TiO}_2$  et 8% pour le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ce total de 13% d'impuretés est cohérent avec les résultats obtenus sur le LNMO pour ces durées, atmosphères et températures de recuit. En corrigeant de ce pourcentage la capacité théorique, on obtient une capacité de 0,34 mAh pour cette couche mince. L'équation de Scherrer appliquée au premier pic, le plus intense, conduit à estimer une taille de cristallites de l'ordre de 75 nm.

FIGURE 2.41 – Diffractogramme d'une couche mince de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  obtenue par ESD sur acier inox.

### 2.4.1.3 Caractérisation morphologique

La morphologie de la couche obtenue a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (figure 2.42). A faible grandissement on remarque une morphologie en îlot, qui semble dense, mais très texturée en surface. A plus fort grandissement, la morphologie est composée de grains inférieurs ou égaux à la centaine de nanomètres, très bien facettés. Ces tailles de grains semblent cohérentes avec la taille de cristallites moyenne obtenue par DRX.

### 2.4.1.4 Comportement électrochimique du LTO vs Li

La cyclabilité du matériau est testée contre une électrode de lithium (figure 2.43). La cyclabilité et le rendement faradique ( $>99\%$ ) de l'électrode sont excellents (passé le premier cycle); en revanche la capacité du matériau semble très affectée par le régime de courant. Ce résultat peut s'expliquer par de mauvaises propriétés de conduction électronique [40]. La capacité obtenue même à faible régime est très basse. En effet, en tenant compte des impuretés décelées par DRX, une capacité théorique de 0,34 mAh

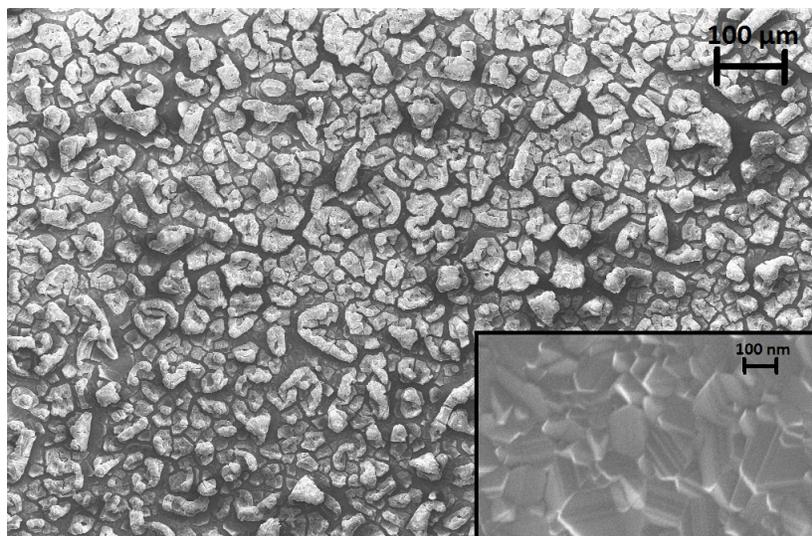


FIGURE 2.42 – Clichés MEB de surfaces d'échantillon de LTO grandissement 100x. Encart 75kx.

est attendue et nous n'obtenons que 0,22 mAh à C/10, soit 64% de la chaleur théorique. Il est possible qu'une plus grande partie de la couche de LTO soit rendue inactive électrochimiquement lors du recuit, ou encore qu'une partie des grains soit rendue inactive à cause de problèmes de percolation électronique.

## 2.4.2 Cellule complète

La cellule complète a été conçue de façon à être limitée par la cathode LNMO ; en effet la capacité de l'anode de LTO est de 0.17 mAh à  $16.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  contre 0.11 mAh à  $18 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour l'électrode de LNMO. La cyclabilité de la cellule complète est présentée sur la figure 2.44. On peut voir la capacité s'améliorer au cours des 20 premiers cycles jusqu'à atteindre 0.107 mAh, proche de la valeur pratique obtenue avec le LNMO vs Li. Le comportement est ensuite un peu chaotique avec des oxydations parasites survenant vers 2,7 V vs LTO ( 4,2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) qui entraînent une polarisation plus importante et moins de capacité restituée. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par des interactions électrode/électrode où les produits d'oxydation et les métaux de transition dissous à la cathode LNMO migrent et sont réduits à l'anode de LTO [250]. Le système se stabilise après 15 cycles de plus pour atteindre un régime de perte de capacité entièrement dicté par la cathode LNMO, comme le montre le démontage/remontage de l'électrode LNMO face au lithium.

Cette expérience montre pour la première fois la faisabilité d'une batterie complète composée d'électrodes synthétisées par ESD et dépourvues d'additifs. Cependant, il faut noter que la faible conductivité électronique du LTO limite les capacités en puissance tandis que l'instabilité du LNMO limite la durée

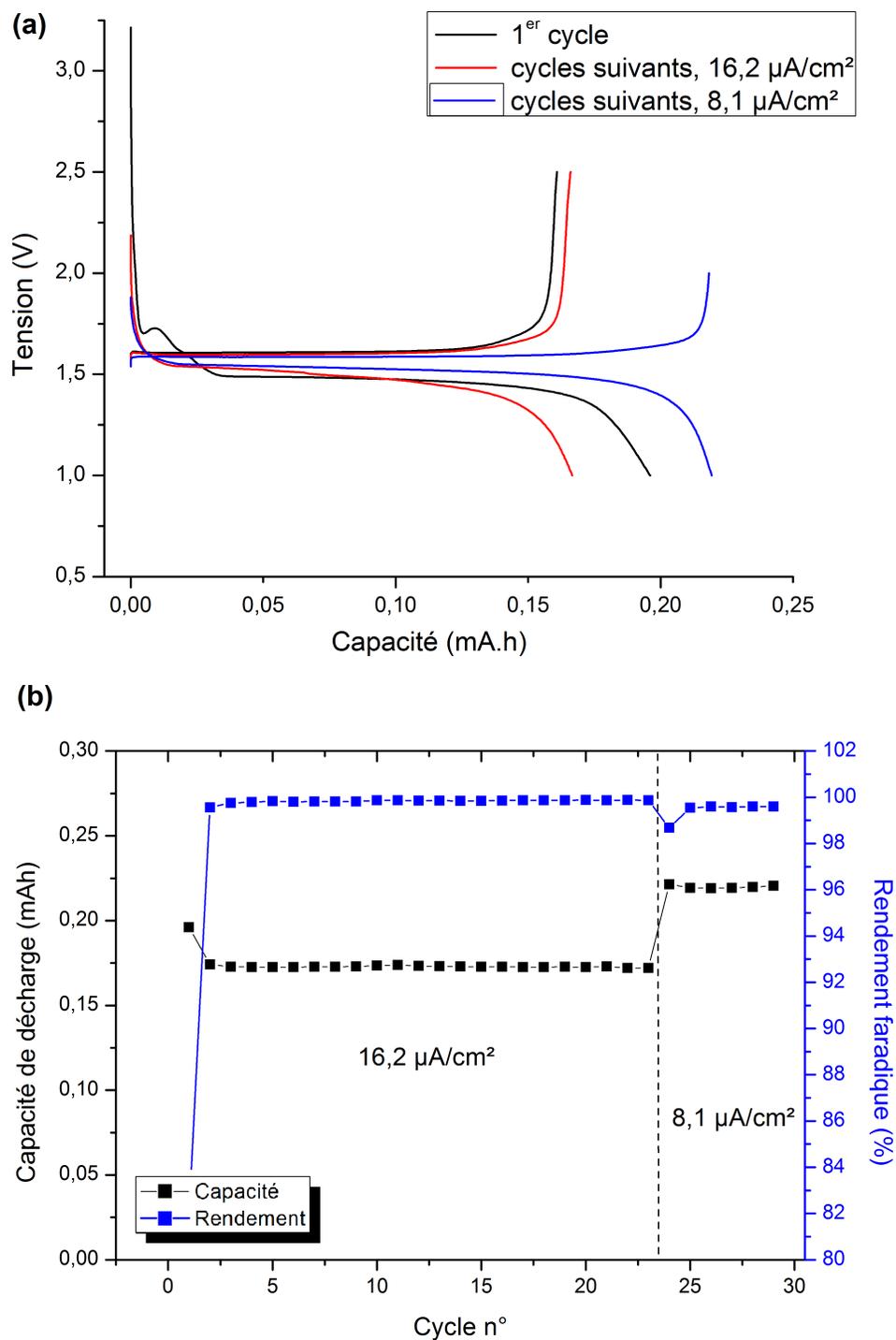


FIGURE 2.43 – (a) 1<sup>er</sup> cycle et cycles suivants à différents régimes de charge décharge du LTO vs lithium et (b) Cyclabilité de l'échantillon de LTO vs Lithium, C/5 puis C/10, entre 1 et 2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

de vie de la batterie.

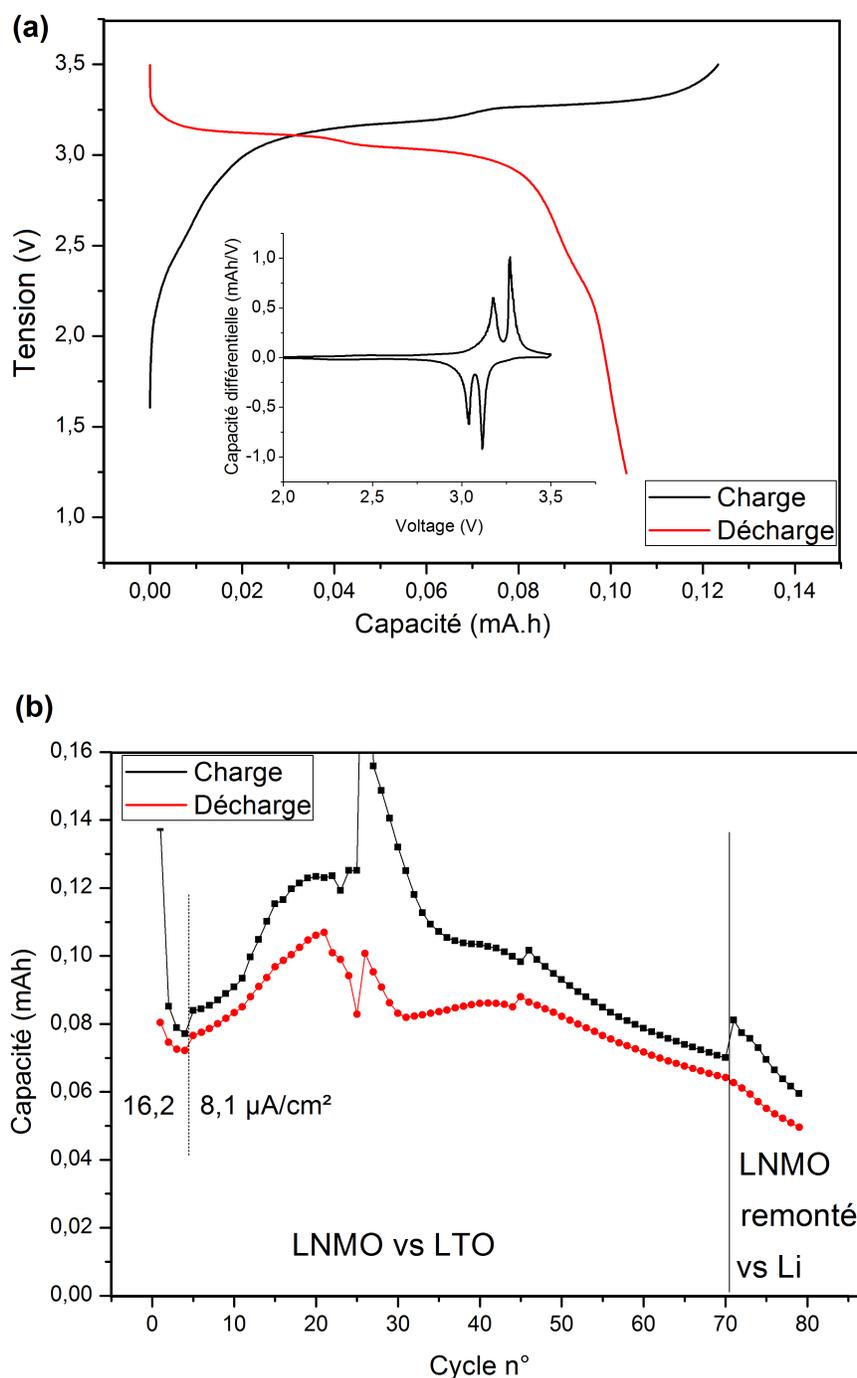


FIGURE 2.44 – (a) 20<sup>e</sup> cycle de charge/décharge de l'échantillon LNMO versus LTO, ( $8,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  entre 1 et 3.5V vs  $\text{Li}_x\text{TO}/\text{Li}_y\text{TO}$ ) et (b) Cyclabilité à différents régimes ( $16,2$  puis  $8,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et démontage-remontage de l'électrode LNMO vs Li ( $8,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

## 2.5 Étude préliminaire en micro-batterie tout solide LNMO/LIPON/Li

L'intérêt d'un matériau comme le LNMO réside dans le gain d'énergie spécifique, d'un facteur environ 1,5 par rapport aux matériaux classiques type  $\text{LiCoO}_2$ . L'utilisation du LNMO en micro-batteries,

où l'énergie volumique est un axe primordial de développement, permettrait de réduire la taille de ces batteries, où d'embarquer plus d'énergie pour un même volume. Une micro-batterie complète, composée de LNMO synthétisé par ESD, d'une couche de LiPON réalisée par PVD et enfin d'une couche de lithium évaporé, a été réalisée. Le contact sur le lithium évaporée a été repris avec une feuille de lithium et une cale d'inox 316L. L'échantillon de LNMO utilisé est le même que ceux précédemment réalisés ; le dépôt de LiPON et l'évaporation de lithium ont été réalisés au CEA-LETI (Grenoble). 6  $\mu\text{m}$  de LiPON, sur un diamètre de 14 mm, ont été déposés afin de lisser la forte rugosité de l'échantillon de LNMO. Pour s'affranchir de court-circuits en bord d'échantillon, le lithium a été évaporé avec un masque de 12 mm, centré au milieu du dépôt LNMO/LiPON. La capacité pratique des échantillons de LNMO fabriqués par ESD et testés en électrolyte liquide est en moyenne de 0.11 mAh pour un diamètre d'électrode de 14 mm. En utilisant un diamètre de 12 mm, on réduit théoriquement la capacité de l'électrode positive d'un facteur 0,73, ce qui donne une capacité théorique de 0.08 mAh.

L'impédance du système LNMO/LiPON/Li avant cyclage est présentée sur la figure 2.45. La principale contribution (440 ohm,  $C = 7,3 \cdot 10^{-10}$  F) provient de l'électrolyte LiPON. Le calcul de conductivité à 25°C conduit à  $\sigma_{LiPON} = 1,2 \cdot 10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup>, en très bon accord avec la littérature pour ce matériau [251]. Une plus faible contribution à plus haute fréquence (65 ohm,  $C = 7,5 \cdot 10^{-9}$  F) pourrait correspondre au matériau LNMO. Le calcul de conductivité conduit à  $\sigma_{LNMO} = 2 \cdot 10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup>, valeur peu éloignée de celle déduite en partie 2.3.5. La courbe de charge-décharge au dixième cycle, ainsi que l'impédance associée, sont également présentées sur la figure 2.45. L'impédance du système a fortement évolué avec des contributions résistives interfaciales très élevées. L'attribution de la contribution la plus résistive au transfert de charge à la positive a été déduite d'après les fréquences caractéristiques obtenues en électrolyte liquide, et grâce aux références [231, 252]. Cette contribution constitue la principale source de polarisation de la batterie, et évolue fortement en cyclage, conduisant à une perte rapide de capacité. Yada et al [253], dans des géométries semblables (LNMO/LiPON/Li), ont également observé cette impressionnante résistance de transfert de charge. Ils attribuent son apparition à la grande différence de potentiel entre le LNMO et le LiPON, créant un champ électrique important à l'interface. On notera que les premiers cycles de charge-décharge ont conduit à une oxydation parasite très marquée entre 2 et 4V, qui peut également expliquer la formation d'une mauvaise interface. Cela peut être dû à la présence de contaminant dans le procédé de synthèse ou lors de l'assemblage en boîte à gants ou encore à la trop grande rugosité de la couche ESD qui induit de fortes contraintes interfaciales. Toujours est-il que ces interfaces jouent un rôle crucial dans la cyclabilité du matériau, qui s'en trouve extrêmement affectée : seulement 17% de capacité restituée en décharge par rapport à la valeur théorique de 147 mAh/g et une cyclabilité qui s'effondre rapidement à

mesure que la résistance de transfert de charge s'accroît (cf. figure 2.46).

Ces travaux ont permis de montrer la faisabilité d'une micro-batterie LNMO/LiPON/Li. Il faudra

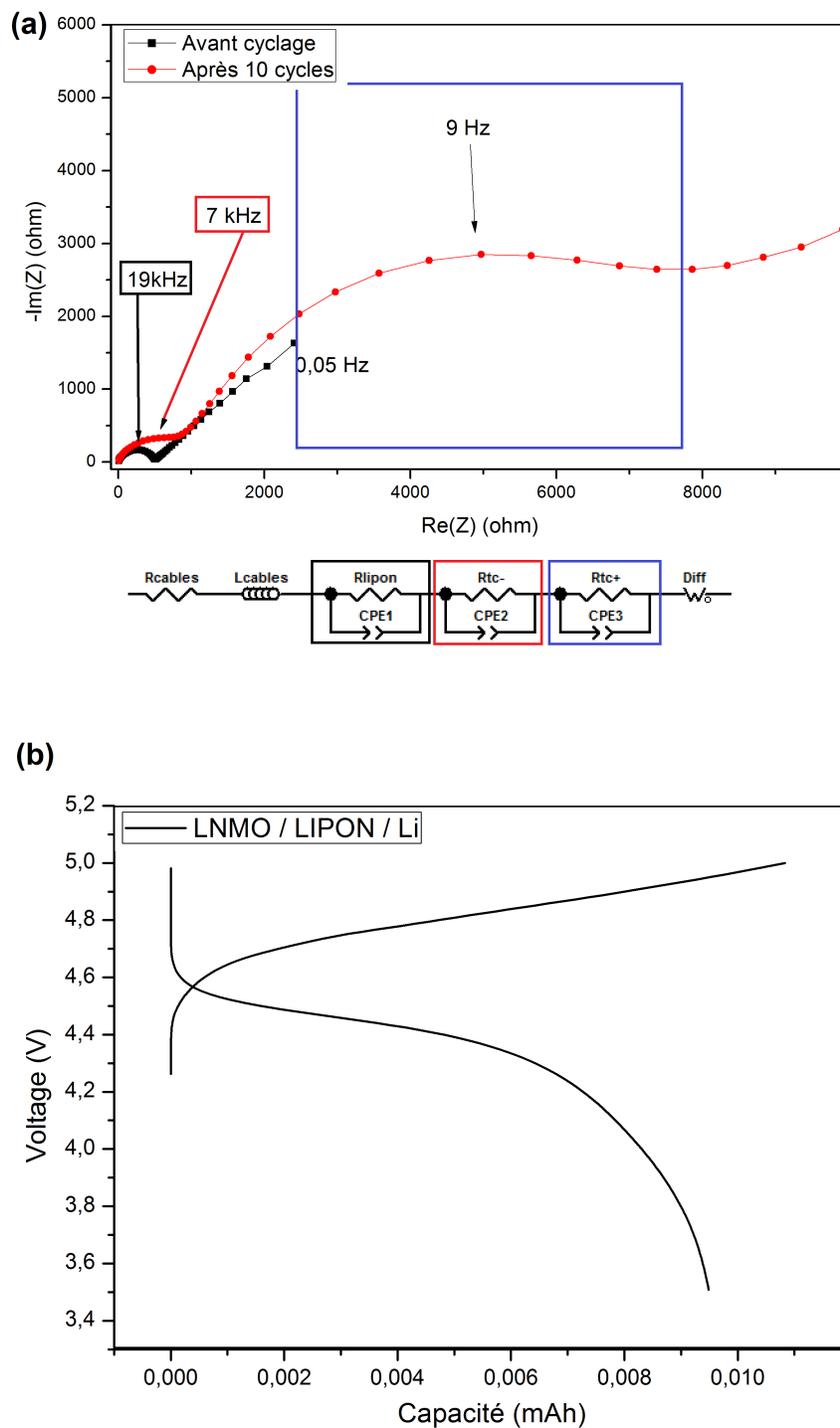


FIGURE 2.45 – (a) Impédance avant cyclage (noir) et après le dixième cycle de charge-décharge (rouge) et circuit électrique équivalent. Les carrés de couleurs correspondent aux fréquences des différents processus. (b) Dixième cycle de charge-décharge d'une micro-batterie LNMO/LiPON/Li (régime C/10, entre 3.5 et 5V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ).

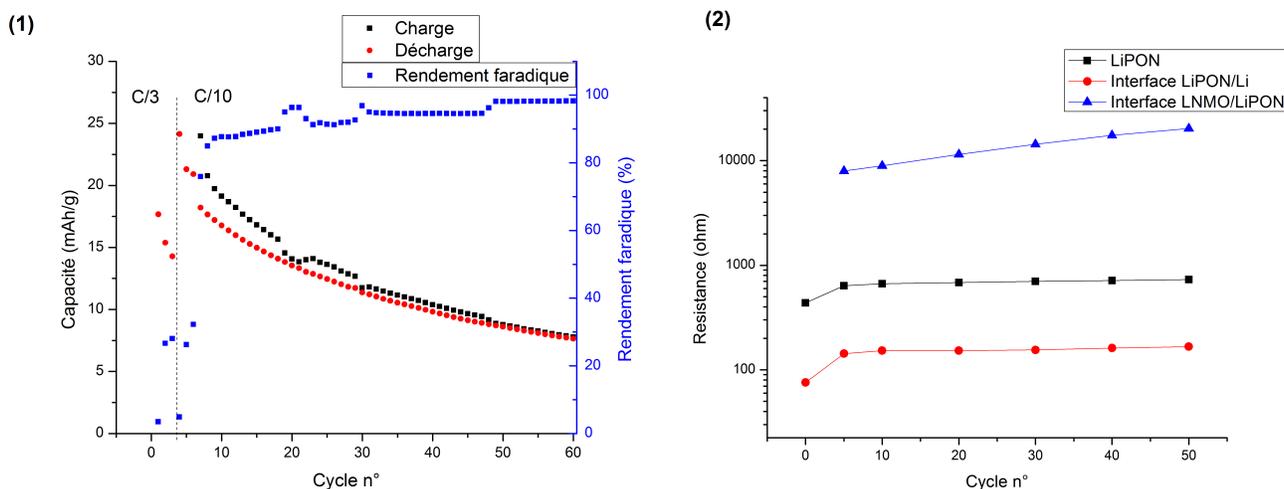


FIGURE 2.46 – (1) Cyclabilité de la micro-batterie LNMO/LiPON/Li (régime C/10, entre 3.5 et 5V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) et rendement faradique associé. (2) Évolution des différentes résistances extraites grâce au circuit électrique équivalent présenté en figure 2.45.

cependant stabiliser les interfaces LNMO/LiPON et LiPON/Li pour espérer obtenir une capacité et une cyclabilité acceptables. Il est certain que le procédé utilisé ici peut-être grandement amélioré, notamment en utilisant des couches minces de LNMO réalisées par pulvérisation cathodique, afin de s'affranchir de l'interphase et d'obtenir une surface lisse. Coté anode, la reprise de contact avec une feuille de lithium plaquée sur le lithium évaporé induit également des interfaces probablement mal définies et rugueuses. Li et al. [251] ont récemment montré qu'il était possible de réaliser ce type de micro-batteries : Le collecteur de platine (100 nm), le LNMO (1  $\mu\text{m}$ ) et le LiPON (env. 1.5  $\mu\text{m}$ ) ont été déposés par pulvérisation cathodique sur un substrat d'alumine. Enfin, le lithium (500 nm) et le cuivre (100 nm) ont été évaporés afin de former respectivement l'anode et le collecteur de courant. Ce système a montré une cyclabilité remarquable (90% de capacité restitué après 10000 cycles) avec une capacité initiale de 120  $\text{mAh.g}^{-1}$ , et un rendement faradique proche de 1. Les auteurs attribuent l'excellente stabilité du système à l'impossibilité de dissolution des métaux de transition du LNMO, ainsi qu'à des interfaces très stables (évolution de 3% de l'impédance du système en 1000 cycles).

## 2.6 Conclusion

Cette étude menée sur des couches minces de LCP et LNMO a permis dans un premier temps de montrer que la cyclabilité du matériau LCP peut être améliorée par une modification de la surface de ce dernier, au moyen de couches nanométriques d'oxydes de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cependant l'instabilité intrin-

sèque du matériau ne peut être résolue par ces protections de surface. Il faudra arriver à stabiliser la phase délithiée avant de pouvoir envisager ce matériau comme électrode haut potentiel. La même méthodologie a été appliquée au LNMO mais n'a montré aucun résultat significatif malgré différentes chimies et l'utilisation de différents réacteurs ALD. Malgré cela, de nombreux paramètres thermodynamiques et cinétiques gouvernant le transport du lithium dans le matériau LNMO et à l'interface ont pu être extraits et discutés par rapport à la littérature. La perte de capacité du matériau a été reliée à l'oxydation de l'électrolyte à haut potentiel, et nous avons notamment montré que la formation de HF dans les électrolytes fluorés n'a que peu d'impact sur la perte de capacité du LNMO. La prochaine partie vise à étudier le LNMO en électrode composite et comparer les valeurs de transport obtenues dans ces électrodes à celles déterminées ici.

## Chapitre 3

# Étude d'électrodes composites de matériaux à haut potentiel

### 3.1 Introduction

Ce chapitre est centré sur l'étude d'électrodes composites fonctionnelles et s'appuiera sur les résultats obtenus dans le chapitre précédent. En effet, la compréhension des cinétiques d'insertion du lithium et de la réactivité de l'interface électrode/électrolyte, acquise lors de l'étude sur électrodes en couches minces modèles, sera reprise et adaptée pour étudier le matériau d'intercalation LNMO mis en forme en électrode volumique composée de poudre de matériau actif avec un liant polymère et du carbone. Ainsi, l'effet de l'hétérogénéité de la structure et le caractère volumique de l'électrode sur les propriétés fonctionnelles de l'électrode positive de type LNMO sera évalué, et une stratégie permettant la stabilisation de la cyclabilité de l'électrode sera proposée et discutée.

### 3.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Après étude des deux matériaux  $\text{LiCoPO}_4$  et  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  sous forme de couches minces, il semble que le  $\text{LiCoPO}_4$ , de par son instabilité structurale intrinsèque lors de sa délithiation [91, 92], représente un véritable challenge en chimie du solide pour stabiliser la structure, et donc semble trop éloigné d'une application industrielle prochaine. En revanche le LNMO est un candidat prometteur puisque la cyclabilité

de ce dernier est très bonne [181] et la structure délithiée ne semble pas présenter d'instabilité particulière [254]. C'est pourquoi cette partie de l'étude sera entièrement menée sur des électrodes composites à base de poudres de  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ .

### 3.2.1 Synthèse de poudres de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Afin de comparer les performances de  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  en fonction de la morphologie des poudres de matériau actif, trois voies de synthèse différentes ont été testées.

#### 3.2.1.1 Synthèse flash

Cette synthèse s'appuie sur les travaux de Kong et al. [255]. Elle repose sur l'utilisation de sels de nitrates et d'acétates en quantité équivalente. Ainsi, les précurseurs  $\text{LiNO}_3$  (pureté = 99 %),  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (pureté = 99+ %),  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (pureté = 98 %),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (pureté = 98.5 %),  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (pureté = 99+ %) et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (pureté = 99 %) (0,5 :0,5 :0,75 :0,75 :0,25 :0,25 ratio molaire) sont pesés ( $m_{tot} = 6,53 \text{ g}$ ) pour viser 2g de  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . Les sels sont placés dans un creuset d'alumine et dissous dans 5 mL d'eau distillée, puis directement recuits à 600°C pendant 3h. Le refroidissement est effectué selon l'inertie du four. La poudre obtenue est broyée et pesée. 1,9 g de produit est obtenu ( $\eta = 95\%$ ). Le LNMO ainsi obtenu sera dénoté LNMO<sub>f</sub> (ou LNMO flash) du fait du traitement thermique immédiat à haute température.

#### 3.2.1.2 Synthèse ultrasonique

Les précurseurs  $\text{LiNO}_3$  (pureté = 99 %),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (pureté = 98.5 %) et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (pureté = 99 %) sont pesés en quantité stoechiométrique pour viser une composition finale  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . Les poudres sont placées dans un creuset d'alumine. 5 mL d'eau distillée sont ajoutés pour une dissolution complète des sels. Le pH est ajusté à 7.5 par ajout d'ammoniaque, puis la solution est placée dans un bain à ultrasons pendant 5h à 80°C. Après évaporation partielle de l'eau, la mélasse obtenue est placée dans un four et subit un traitement thermique à 800°C pendant 24h. La rampe de chauffe est équivalent à celle de refroidissement : 5°C/min. La poudre obtenue est broyée et pesée. Le rendement de cette synthèse est de l'ordre de 99%. Le LNMO produit ici sera dénoté LNMO<sub>s</sub> (ou LNMO sonic) de par l'utilisation d'ultrasons dans la synthèse.

### 3.2.1.3 Synthèse ultrasonique optimisée

La synthèse présentée ici est une version évoluée de la synthèse précédente. Le traitement thermique est effectué à  $900^\circ\text{C}$  sous air pendant 12h, puis la poudre est broyée et un nouveau traitement thermique à  $700^\circ\text{C}$  pendant 2h sous air est appliqué, suivi d'un refroidissement lent (env.  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ). La poudre obtenue est de nouveau broyée et pesée. Le rendement de cette synthèse est de 98.5 %. Le LNMO obtenu ainsi sera dénoté LNMOso (ou LNMO sonic-optimisé). Cette synthèse est inspirée des travaux de Kim et al. [106] : Le but de ce double traitement thermique est d'obtenir des particules primaires micrométriques avec des cristallites de taille conséquente afin de réduire la surface spécifique de la poudre, tout en apportant des domaines d'ordre entre le nickel et le manganèse. Le premier recuit à haute température vise donc une croissance importante des grains tandis que le deuxième recuit à  $700^\circ\text{C}$  permet d'ordonner une partie de la structure et de réduire le taux de défauts.

### 3.2.2 Caractérisation structurale

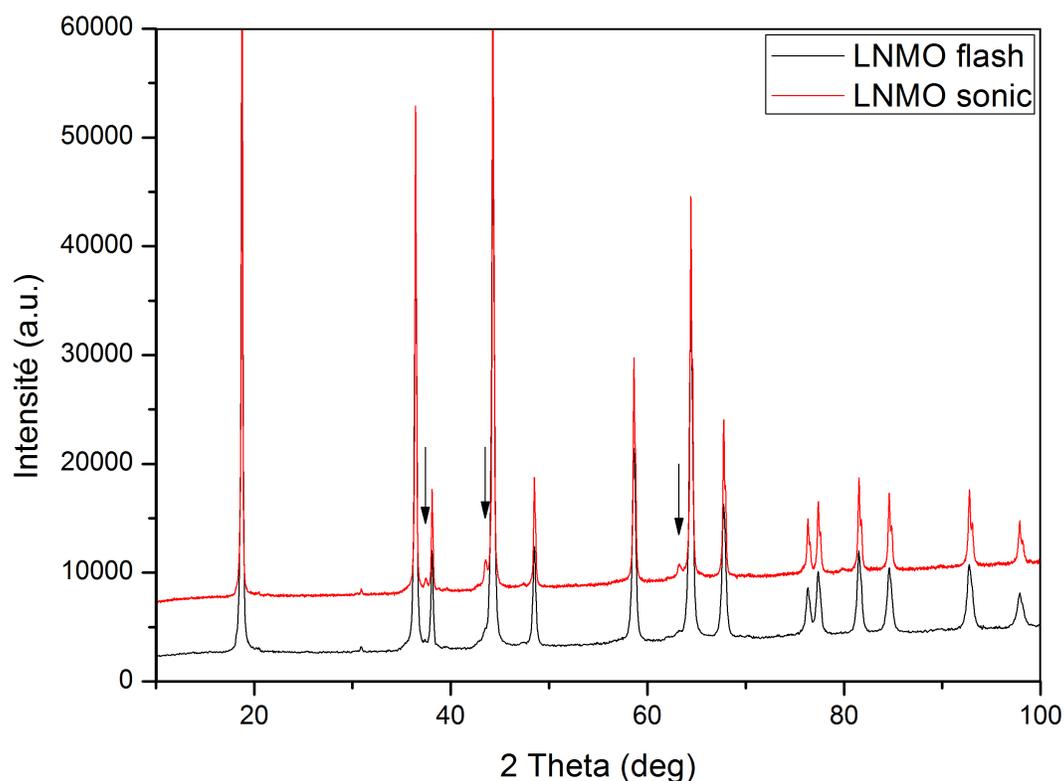


FIGURE 3.1 – Diffractogramme des LNMO obtenus par synthèse flash (LNMO<sub>f</sub>, noir) et synthèse ultrasonique (LNMO<sub>s</sub>, rouge). Les flèches indiquent la position des impuretés  $\text{Li}_x\text{NiO}$ .

Les phases cristallines du LNMO flash et sonic sont identifiées par diffraction des rayons X (géométrie

P4 <sub>3</sub> 32		h k l	Fd-3m	
2 thêta (Cu)	intensité relative		2 thêta (Cu)	intensité relative
15,34	8	1 1 0	-	-
18,79	999	1 1 1	18,81	999
36,43	417	3 1 1	36,46	421
44,29	464	4 0 0	44,33	457
58,64	140	5 1 1	58,69	145
64,44	214	4 4 0	64.49	214

TABLEAU 3.1 – Table des principales raies et intensités relatives correspondant aux structures P4<sub>3</sub>32 [256] et Fd-3m [257].

Bragg-Brentano, fentes automatiques, 14.4°/min) et présentées sur la figure 3.1. Pour ces 2 poudres, tous les pics peuvent être attribués à la structure Fd–3m, avec la présence d’une phase secondaire de type Li<sub>x</sub>NiO, représentée par les flèches noires. Les poudres sonic optimisé ont quand à elles été analysées dans une géométrie Bragg-Brentano en fente fixe (avec un pas de 0.0167°, à 0.45°/min), dans le but de faire un affinement Rietveld pour estimer la proportion de phase ordonnée. Cependant, comme on peut le voir sur la la figure 3.2, aucun pic de surstructure ne se démarque du bruit de fond, il a donc été impossible d’affiner les deux structures. Néanmoins, afin de confirmer la présence de la phase ordonnée dans l’échantillon sonic-optimisé, la poudre a été analysée dans des conditions d’acquisition DRX avec une statistique augmentée (0.04°/min), afin d’observer les pics de surstructure liés à la présence de la phase P4<sub>3</sub>32 [132]. Comme on peut le voir dans le tableau 3.1 correspondant à la liste des raies principales de la structure ordonnée, la plupart des pics se superposent à ceux de la structure Fd–3m. Il nous faut donc aller sonder la zone 14-20°, afin d’observer le pic d’indice 110 (intensité relative 0,8%) qui est spécifique de la phase P4<sub>3</sub>32 (insert de la figure 3.2). On peut voir qu’autour de 15,3°, un pic se détache du bruit de fond, confirmant ainsi la présence de phase ordonnée ; cependant la résolution ne permet pas d’estimer correctement la proportion de cette phase par rapport à l’autre. En revanche l’impureté de NiO a pu être estimée à  $3 \pm 1$  %.

Ces synthèses conduisent toutes trois à la formation du composé LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, cependant on notera une largeur de pic plus importante sur l’échantillon flash. Cet élargissement de pic peut être lié à une

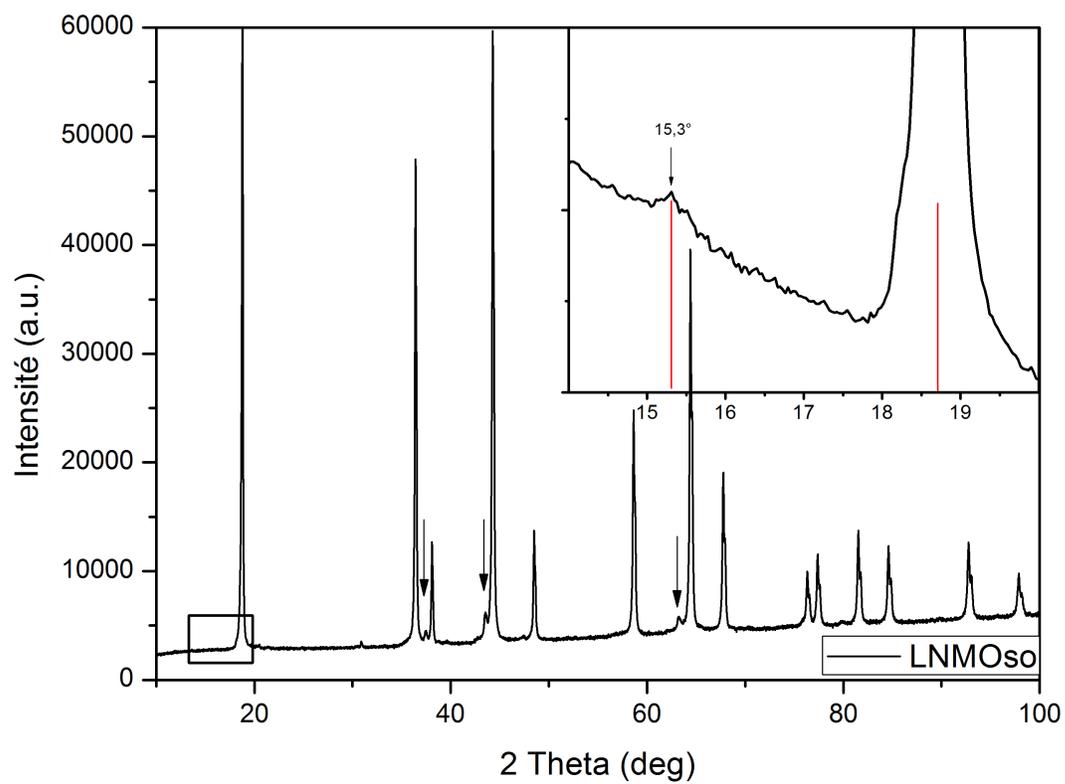


FIGURE 3.2 – Diffractogramme du LNMO sonic optimisé ( $0.45^\circ/\text{min}$ ). L'insert présente un diffractogramme spécifique centré sur la zone  $14\text{-}20^\circ$  ( $0.04^\circ/\text{min}$ ).

	Taille (nm)	Micro-contraintes (%)
Flash	37	0.08
Sonic	72	0.02
Sonic optimisé	119	0

TABLEAU 3.2 – Estimation de la taille des cristallites et des micro-contraintes par la méthode de Williamson-Hall, pour les différentes synthèses.

taille de cristallites inférieure pour l'échantillon flash, due au temps de recuit inférieur à plus basse température. Afin d'estimer la taille de cristallite, l'équation de Williamson-Hall [258] a été appliquée aux pics principaux des trois structures après correction de la fonction instrumentale obtenue dans les mêmes conditions expérimentales (cf. figure 3.3). Pour plus de détails, se référer à l'annexe B.1.2.

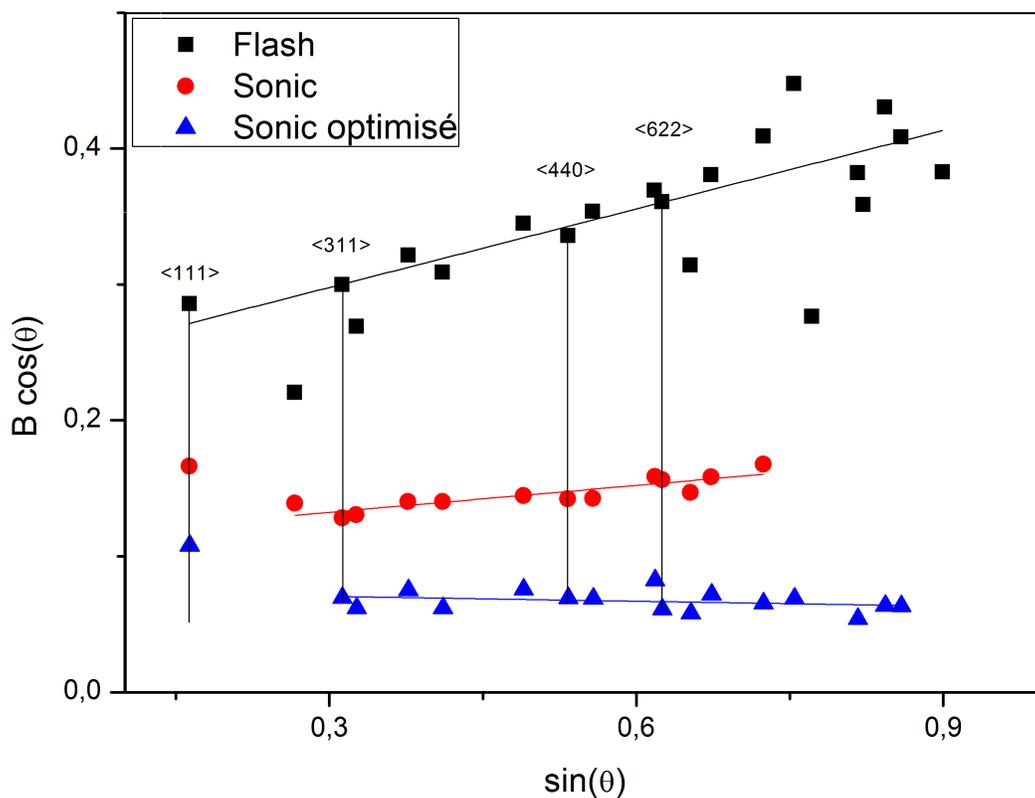


FIGURE 3.3 – Diagramme de Williamson-Hall des différentes synthèses.

L'échantillon Flash serait composé de petits cristallites d'une trentaine de nm. L'échantillon Sonic présenterait des cristallites de l'ordre de 70 nm de longueur de cohérence tandis que l'échantillon So-

nic optimisé présenterait des cristallites d'environ 120 nm. On peut observer que les micro-contraintes semblent augmenter lorsque la taille des cristallites diminue ce qui peut être mis en relation avec un traitement thermique à plus basse température. Celui-ci ne permet probablement pas de relaxer les contraintes internes.

Afin de confirmer l'attribution de la structure à une phase  $\text{Fd-3m}$ , les poudres de  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  ont été analysées par spectroscopie Raman. Les résultats sont présentés dans la figure 3.4. La forme globale des spectres confirme l'appartenance à une structure majoritairement désordonnée [218], cependant l'affinement des pics du LNMO Flash et Sonic optimisé indique l'amélioration de la mise en ordre à courte distance.

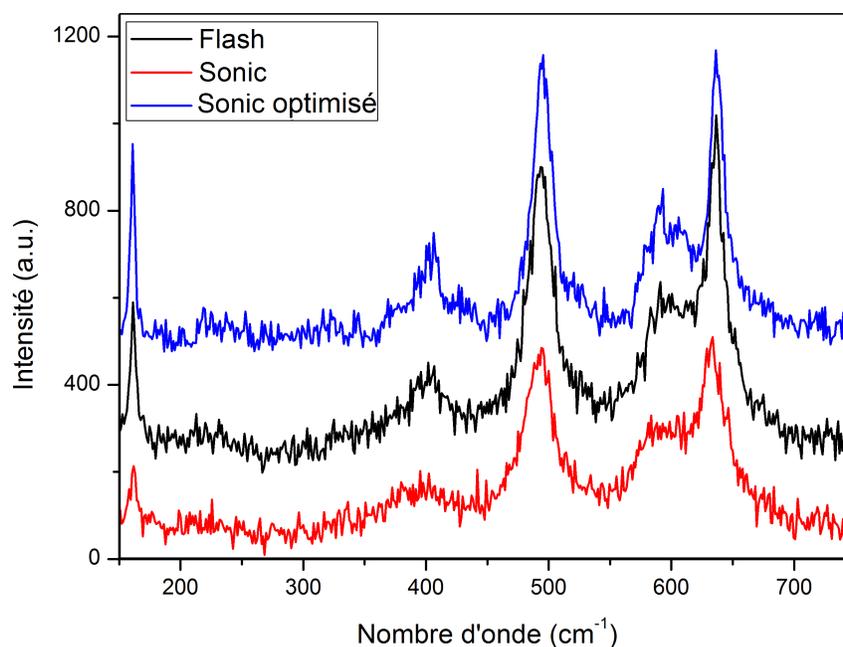


FIGURE 3.4 – Spectres Raman des trois différentes synthèses de LNMO : Flash, sonic et sonic optimisé.

### 3.2.3 Caractérisation morphologique

Les morphologies des différentes poudres ont été observées par microscopie électronique à balayage, et sont présentées dans les figures 3.5, 3.6 et 3.7.

Les synthèses Flash et Sonic conduisent à des morphologies très différentes : La poudre Flash est composée de particules secondaires en forme de plaquettes pouvant atteindre plusieurs microns. La dispersion de taille de ces particules secondaires est très importante, et varie de 0,2 à 5  $\mu\text{m}$ . Elles sont elles même composées de petits grains inférieurs à la cinquantaine de nanomètres. La poudre Sonic est composée

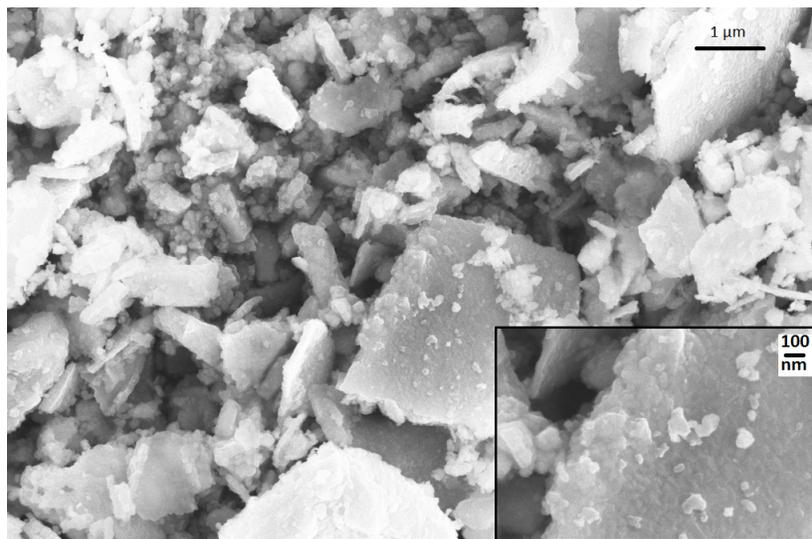


FIGURE 3.5 – Image MEB-feg du LNMO flash, grandissement 10kX, et 50kX (encart).

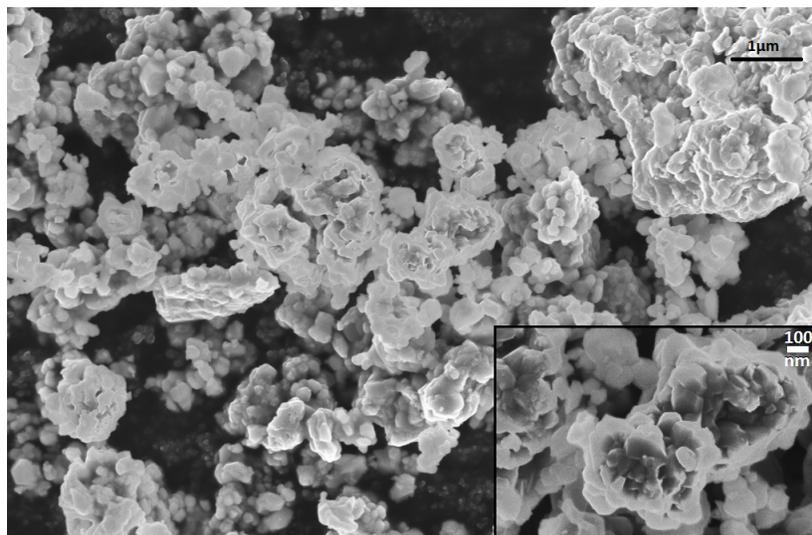


FIGURE 3.6 – Image MEB-feg du LNMO sonic, grandissement 10kX, et 50kX (encart).

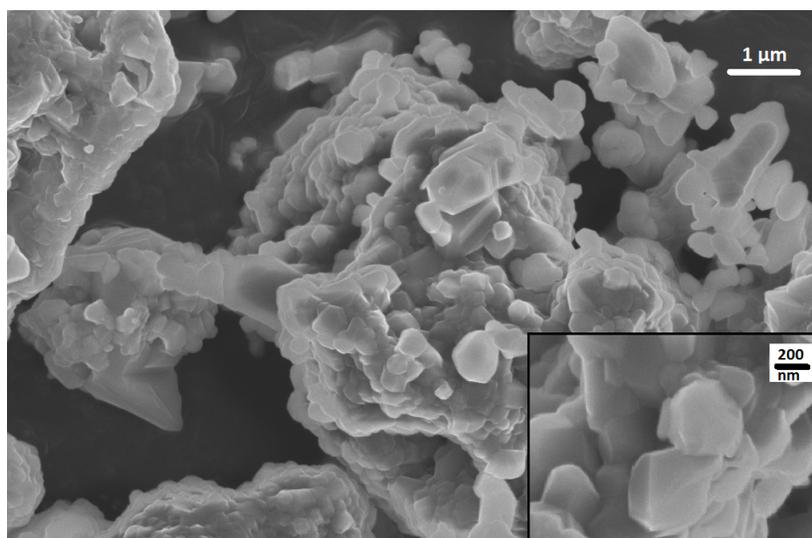


FIGURE 3.7 – Image MEB-feg du LNMO sonic-optimisé, grandissement 10kX, et 50kX (encart).

d'agglomérats de particules primaires de l'ordre de la centaine de nanomètres. Ces agglomérats, plus ou moins sphériques, varient de moins d'un micron à plus de 10 micromètres de diamètre. Enfin, la poudre Sonic-optimisé présente une morphologie similaire d'agglomérats de particules primaires, avec des grains assez bien facettés d'environ 200 nm. On a donc une assez bonne corrélation entre taille de grain et cristallites.

Il est par ailleurs utile de déterminer la surface spécifique des poudres, qui pourra être assimilée à la surface électro-active dans le cadre des analyses électrochimiques menées dans la suite du chapitre. Deux approches différentes ont été appliquées à cet effet sur le LNMOso :

- La première, par mesure de la surface spécifique par adsorption de gaz  $\text{N}_2$  (méthode Brunauer, Emmett et Teller ou BET [259]) de la poudre de matériau actif. Une surface de  $0,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a ainsi été déterminée.
- La deuxième méthode, par le calcul, en considérant que la poudre est constituée de sphères identiques d'environ  $2 \mu\text{m}$  de diamètre (voir figure 3.7). S est calculé d'après l'équation suivante :

$$S = \frac{6}{\rho_{LNMO} \cdot D_p} = \frac{6}{(4,45 \cdot 10^6 \times 2 \cdot 10^{-6})} = 0,67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad (3.1)$$

Avec  $\rho_{LNMO}$  la densité du matériau et  $D_p$  le diamètre moyen des particules.

### 3.2.4 Activité électrochimique

Ces poudres ont été testées comme matériaux d'électrodes. Des électrodes composites ont été fabriquées suivant la procédure référencée en annexe C.1.1. Les capacités surfaciques obtenues sont similaires pour les échantillons Flash et Sonic optimisé, respectivement  $0,2$  et  $0,25 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ , tandis que l'induction de

l'échantillon LNMOsonic, dont l'encre devait être plus visqueuse, a conduit à un grammage d'environ  $0.6 \text{ mAh.cm}^{-2}$  (dénomé LNMOs1). Une nouvelle encre a été réalisée avec la poudre Sonic afin d'obtenir un grammage de  $0.36 \text{ mAh.cm}^{-2}$ , plus comparable aux autres échantillons (dénomé LNMOs2). La figure 3.8 présente les clichés MEB des composites Flash et Sonic-optimisé. La géométrie en plaquette des particules secondaires de l'échantillon Flash ne semble pas favorable à la formation d'un mélange intime, avec une mauvaise dispersion de ces particules dans la matrice polymère/carbone, ce qui peut entraîner une faible percolation électronique. Pour l'échantillon LNMOso, les particules semblent bien mieux dispersées dans la matrice polymère avec le carbone bien réparti autour des particules. Il en est de même pour l'échantillon Sonic (non présenté).

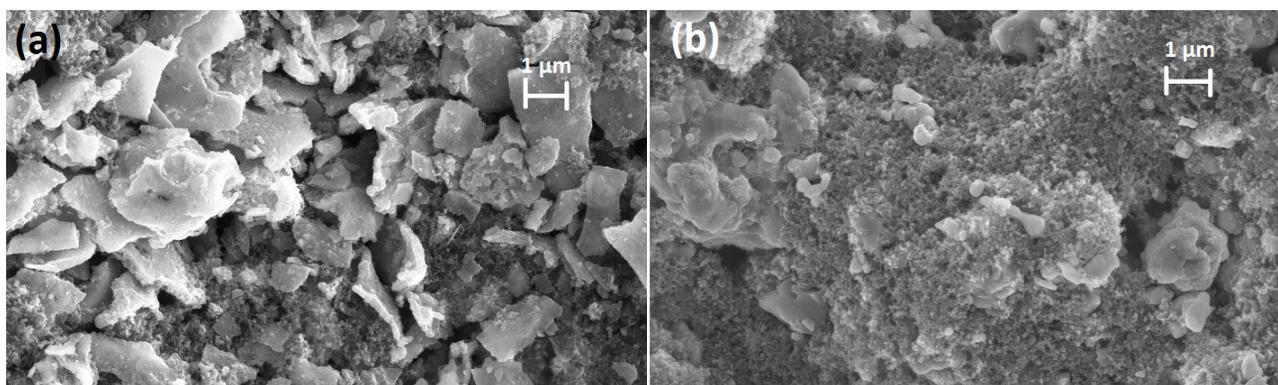


FIGURE 3.8 – Image MEB-sei des électrodes composites LNMO flash (a) et LNMO sonic-optimisé (b), grandissement 5kX.

Les électrodes ainsi obtenues ont été testées en pile bouton selon la procédure décrite en annexe C.1.2. Les trois premiers cycles de charge-décharge sont toujours effectués à régime lent (C/5, D/5) afin de mettre en forme les électrodes et leurs interfaces [260]. Cela laisse également le temps à l'électrolyte de bien imprégner l'électrode et les séparateurs [261].

Les courbes de charge-décharge des différentes électrodes sont présentées en figure 3.9. Les courbes de charge des trois échantillons présentent une première inflexion autour de  $4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ , correspondant à l'oxydation des ions  $\text{Mn}^{\text{III}}$  en  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ , puis le potentiel augmente rapidement jusqu'à  $4,7 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ , correspondant à l'oxydation des ions  $\text{Ni}^{\text{II}}$  en  $\text{Ni}^{\text{III}}$  puis  $\text{Ni}^{\text{IV}}$  [118]. On distingue nettement deux plateaux sur l'échantillon LNMOsonic1, correspondant aux différents états d'oxydation du nickel. Les comportements en décharge sont similaires pour les deux échantillons Sonic. L'échantillon Flash est bien plus polarisé à la charge et à la décharge, avec une capacité restituée plus faible. Ce comportement est très probablement attribuable à la texture défavorable de l'électrode composite (figure 3.8). Les principales caractéristiques des différents échantillons sont résumées dans le tableau 3.3.

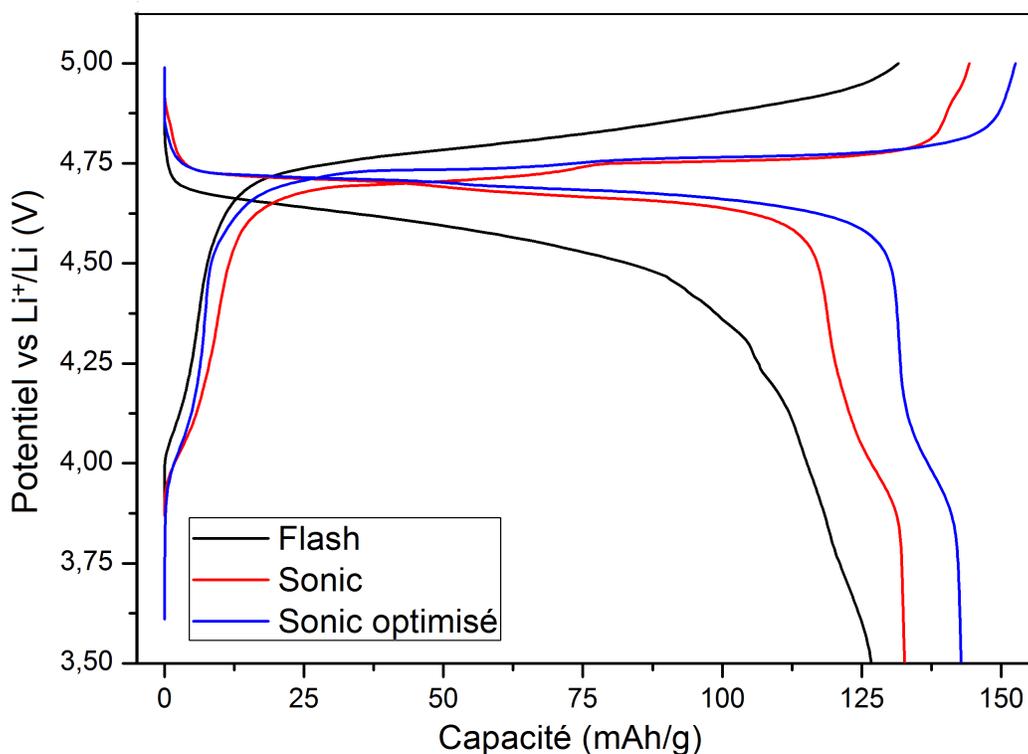


FIGURE 3.9 – Profil de charge-décharge des différentes poudres de LNMO (10ème cycle, régime C/3-D/2, entre 3.5 et 5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ).

Ces courbes de charge/décharge permettent de discuter de plusieurs points. Tout d'abord la géométrie des particules influence la qualité de la manufacture des électrodes. Les plaquettes de la poudre flash entraînent une sédimentation et une dispersion peu homogène entre grains et carbone, conduisant à une polarisation importante, même avec un grammage faible et de petits cristallites. Par ailleurs, l'optimisation du recuit de l'échantillon LNMOso, afin de réduire les lacunes d'oxygènes et la présence de  $\text{Mn}^{3+}$  [106], permet effectivement de diminuer légèrement le plateau d'oxydation à 4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , et donc de légèrement gagner en densité d'énergie.

Les performances en puissance des différents LNMO sont présentées en figure 3.10. A grammage équivalent, tous les échantillons ne montrent pas la même tenue en puissance. L'échantillon flash perd rapidement de la capacité tandis que les autres maintiennent plus de 90% de capacité jusqu'à  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $\approx 3\text{C}$ ). Pour l'échantillon Sonic, les performances sont dépendantes du grammage de l'électrode. Par exemple, à  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 80 % de la capacité de l'électrode ayant une capacité surfacique de  $0,6 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$  sont restitués, tandis que pour l'électrode grammée à  $0,36 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 95 % de la capacité sont restitués à ce régime. Deux phénomènes peuvent se produire sur des électrodes épaisses, qui peuvent conduire à une diminution des performances : certains grains sont mal connectés à la matrice carbonée et donc induisent

Échantillon	capacité surfacique (mAh.cm <sup>-2</sup> )	épaisseur (μm)	Capacité décharge (mAh/g)	% théorique	Polarisation	oxydation Mn <sup>3+</sup> /Mn <sup>4+</sup>
Flash	0.2	14	126	85.7	élevée	4.5 %
Sonic1	0.6	-	132.5	90.1	faible	9 %
Sonic2	0.36	-	133	90.4	faible	9 %
Sonic optimisé	0.25	15.5	143	97.2	faible	7 %

TABLEAU 3.3 – Principales caractéristiques électrochimiques des différentes composites.

une polarisation locale très élevée ou encore une tortuosité élevée au sein de la cathode, avec des zones de l'électrode mal irriguées en électrolyte liquide.

On constate ici l'importance de l'optimisation de l'électrode si l'on veut regarder les limites intrinsèques du matériau, et non des effets liés à la microstructure et à la qualité générale de l'électrode [262]. Ainsi, lorsque ces effets sont limités au maximum (électrode fine, porosité importante, pourcentage de carbone élevé), on peut comparer les performances des deux échantillons Sonic faiblement grammés. Les performances légèrement inférieures de l'échantillon optimisé peuvent provenir des tailles de cristallites plus importantes de ce dernier, et donc d'une limite purement diffusive au sein du matériau [115]. Les résultats des tests en puissance sont comparables avec ceux présentés dans la littérature. Par exemple, Chemelewski et al. [161] présentent, pour des électrodes grammées à 5 mg.cm<sup>-2</sup>, des capacités restituées de l'ordre de 90 % à 10D pour différentes morphologies. Rosenberg et al. [102], pour des électrodes également grammées à 5 mg.cm<sup>-2</sup>, présentent des capacités restituées à 10D variant de 80 à 25 % selon le temps de recuit de la poudre de LNMO, et donc du pourcentage d'ordre dans la structure.

Les tenues en cyclage (régime C/3 et D/2) et les rendements faradiques associés sont présentés sur la figure 3.11. L'efficacité coulombique est proche des 98% pour les deux échantillons Sonic tandis qu'elle diminue rapidement pour l'échantillon flash. Pour ce dernier, l'apparition de dendrites créant de micro courts-circuits explique ce rendement chaotique et confirme l'hétérogénéité de l'électrode. La perte de capacité moyenne par cycle est forte pour l'échantillon flash (247 μAh.g<sup>-1</sup> par cycle). L'échantillon sonic optimisé présente une perte de capacité de 121 μAh.g<sup>-1</sup> par cycle, tandis que l'échantillon Sonic est celui qui présente la plus faible perte de capacité avec environ 63 μAh.g<sup>-1</sup> par cycle, soit 0.05 % / cycle, à

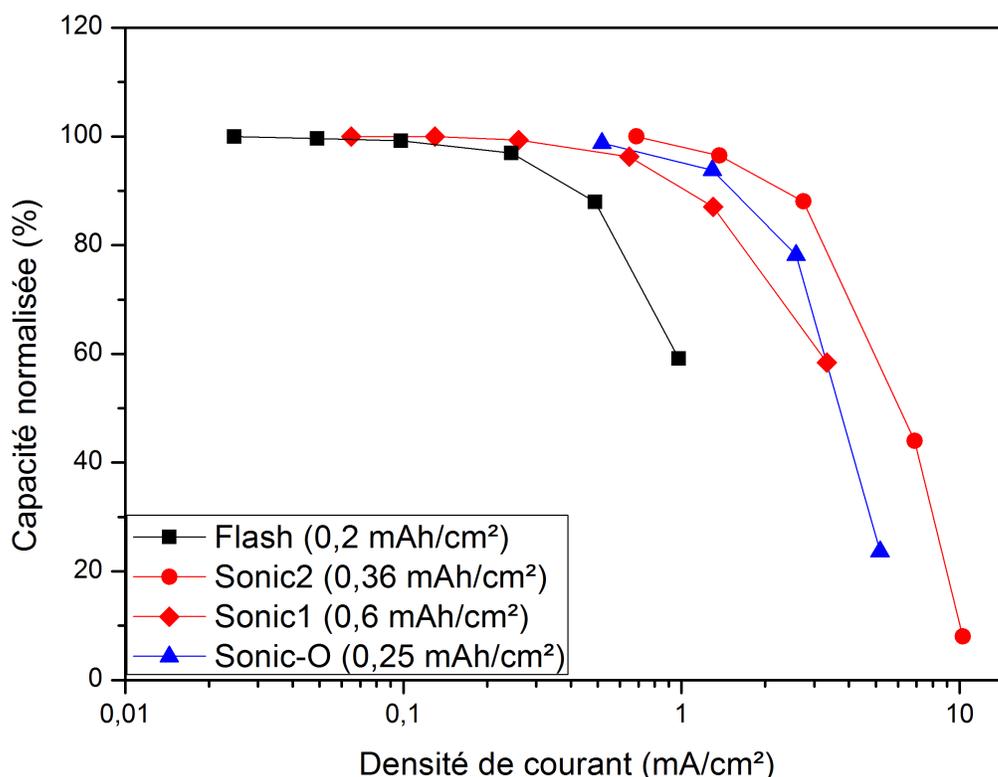


FIGURE 3.10 – Pourcentage de capacité normalisée restituée à la décharge en fonction du régime appliqué pour les différents LNMO (charge en C/3).

C/3 D/2. Cette valeur reste deux fois trop élevée puisque la viabilité commerciale (au moins 80% de la capacité initiale restituée après 1000 cycles) est autour de  $30 \mu\text{Ah.g}^{-1}/\text{cycle}$  pour ce matériau. Entre les échantillons flash et sonic, la différence de perte de capacité peut s'expliquer par la différence de taille de cristallites due à la température de recuit inférieure : L'échantillon flash possède une plus grande surface spécifique et donc plus d'interface électrode/électrolyte, ce qui expliquerait la perte de capacité accentuée [218]. Il est intéressant de noter que la perte de capacité de l'échantillon LNMO flash ( $247 \mu\text{Ah.g}^{-1}$  par cycle) est peu éloignée de la perte de capacité observée sur les couches minces de LNMO ( $250 \mu\text{Ah.g}^{-1}$  par cycle (cf. partie 2.3.8.2)). Rappelons que ces couches minces, aussi synthétisées à  $600^\circ\text{C}$ , présentent des cristallites d'environ 17 nm contre 30 nm pour le LNMOflash, et une structure partiellement ordonnée. Il est donc possible que la présence d'ordre aggrave également la perte de capacité. Ce dernier point est discuté en comparant les deux échantillons sonic : L'échantillon sonic optimisé présente de plus gros cristallites et devrait donc, en théorie, présenter une meilleure cyclabilité or il n'en est rien. La différence de cyclabilité entre les deux structures réside donc probablement dans l'organisation des cations au sein

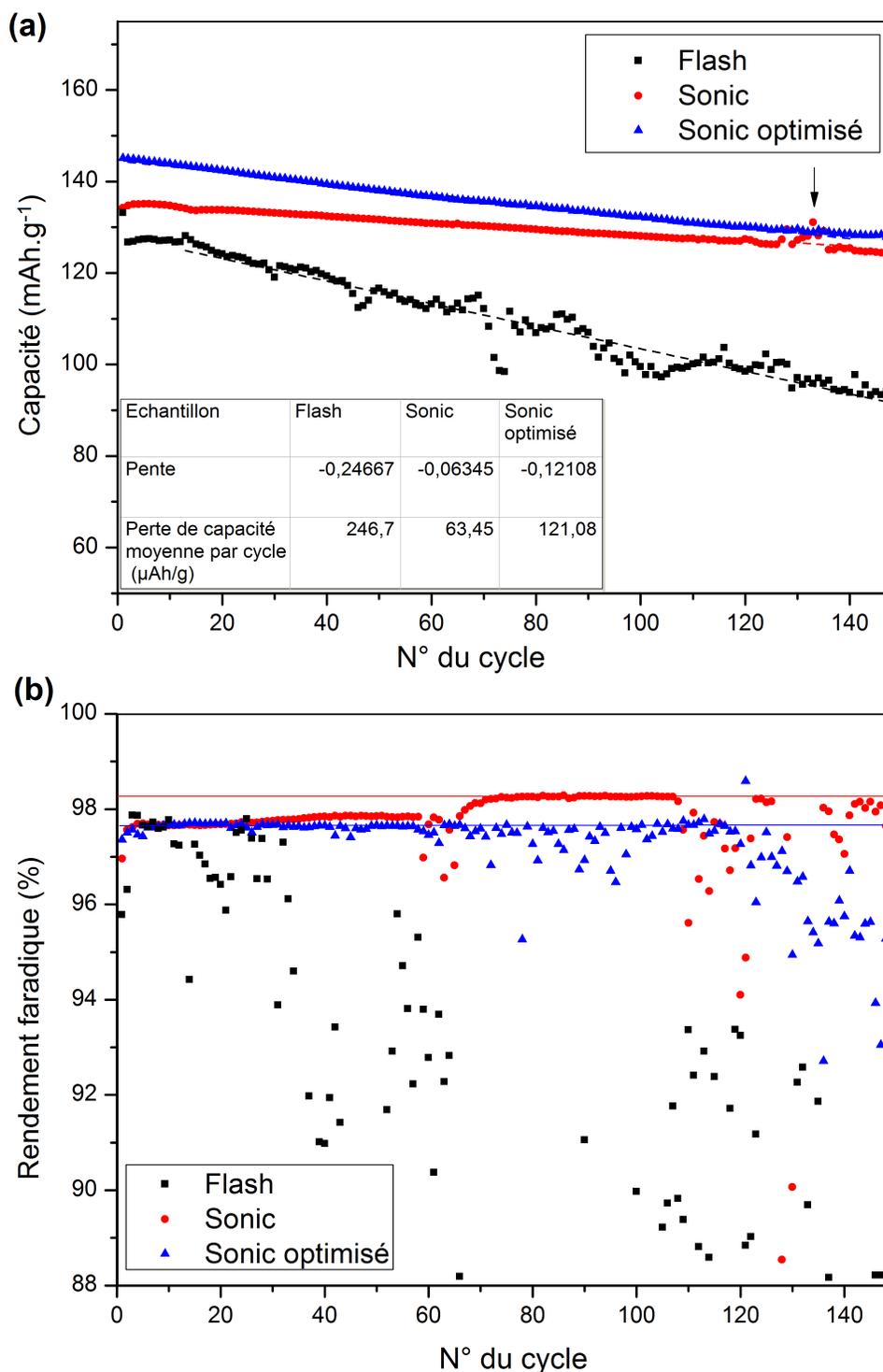


FIGURE 3.11 – (a) Évolution de la capacité restituée à la décharge lors de cyclage long, et (b) évolution du rendement faradique pour les différents LNMO (régime : C/3, D/2 ; loading : env.  $0.3 \text{ mAh.cm}^{-2}$ ).

de la structure. Ces résultats sont cohérents avec la littérature puisqu'il semble que l'augmentation de l'arrangement entre les cations dans la structure diminue la cyclabilité de cette dernière [102, 263, 264].

Cet effet, bien que couramment observé, est peu discuté dans la littérature. Kim et al. [132] suggèrent que le LNMO ordonné subit une dégradation plus importante en cyclage due aux contraintes générées par les deux transitions de phase entre les composés  $\text{Li}_1\text{NMO}$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{NMO}$  et NMO tandis que le LNMO désordonné, qui procède en solution solide entre  $\text{Li}_1\text{NMO}$  et  $\text{Li}_{0.5}\text{NMO}$ , ne subit qu'une transition de phase entre  $\text{Li}_{0.5}\text{NMO}$  et NMO. D'après les résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse, nous pouvons proposer également une autre interprétation : sachant qu'il existe une forte corrélation entre la dégradation de l'électrolyte et la perte de capacité du matériau actif (cf. partie 3.2.8 notamment), il est possible que la déstructuration de la surface de l'électrode soit plus néfaste et/ou prononcée lorsque la structure est plus ordonnée. Il faudrait cependant réaliser des analyses TEM de surface d'électrodes ordonnées et désordonnées ayant subi un cyclage prolongé pour appuyer cette hypothèse.

Afin de mieux comprendre les différences de proportion de capacité restituée en fonction du potentiel, une analyse de la capacité différentielle obtenue à différents potentiels d'arrêt, a été menée sur des électrodes LNMOso. Pour cela, une batterie a subi deux cycles de formation à C/15 entre 3.5 et 5 volts, puis cette batterie a été cyclée plateau par plateau à C/15, c'est à dire en ne faisant travailler qu'un seul couple redox. Le bilan de ces tests est présenté sur la figure 3.12. En cyclant seulement sur le manganèse, entre 3 et 4,37 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , on obtient une capacité parfaitement réversible (plus de 99% de rendement faradique). En revanche, en cyclant sur les plateaux du nickel, le rendement faradique diminue avec 90 et 84 % pour les couples  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$  (plateau 1 entre 4,3 et 4,746 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) et  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$  (plateau 2 entre 4,705 et 5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), respectivement. Le plus faible rendement du couple  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$  s'explique par son potentiel plus élevé qui favorise l'oxydation de l'électrolyte. En comparant ces résultats aux cycles complets effectués à C/15, on remarque principalement une proportion supérieure de réduction à 4V, avec un rendement largement supérieur à 100% (144 %). Ce résultat prouve que des espèces oxydées à plus haut potentiel subissent une réduction électrochimique autour de 4 V vs  $\text{Li}^+\text{Li}$ , et participent de fait à la capacité de décharge obtenue. Par ailleurs il apparaît que c'est principalement le potentiel du deuxième plateau qui induit une dégradation de l'électrolyte et un abaissement du rendement faradique. Ainsi, à 25°C, il semble que la limite de stabilité de l'électrolyte se situe vers 4,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Dans la littérature, ce potentiel est estimé à 4,6 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [265].

Le rendement faradique a également été étudié en fonction du régime de cyclage appliqué, et un courant de corrosion moyen a été estimé grâce à ces rendements, comme cela a été proposé avec les couches minces de LCP et LNMO dans le chapitre précédent. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.4. On peut voir que la diminution du rendement faradique est directement liée au temps de charge de la batterie et donc au courant de charge appliqué. Un aspect satisfaisant de notre approche est que le

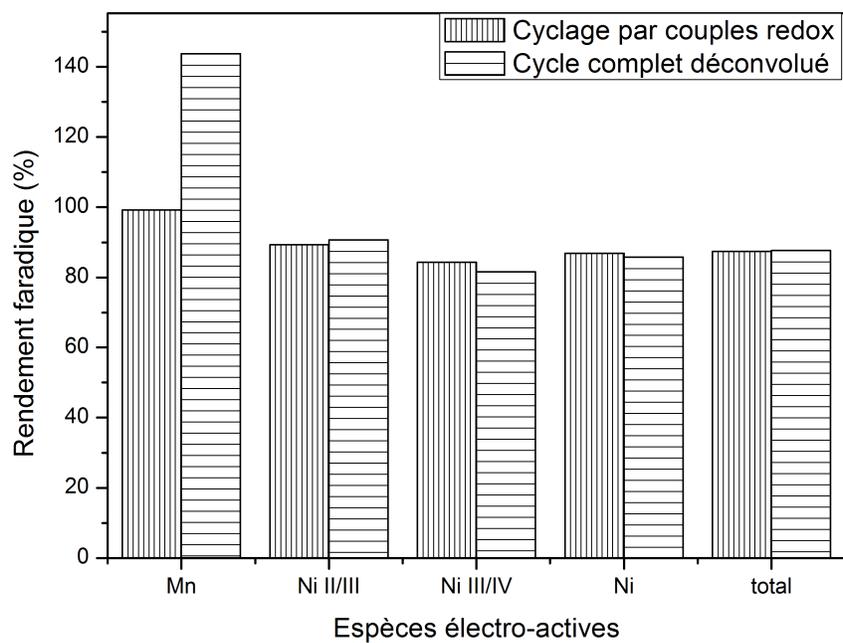


FIGURE 3.12 – Rendement faradique en fonction du/des couple(s) redox impliqué(s) (LNMOso, loading env.  $0.3 \text{ mAh.cm}^{-2}$ ).

I (A) ; Régime	Rendement faradique (%)	Courant de corrosion $i_{cor}$ (A)
$20 \cdot 10^{-6}$ ; C/15	87,8	$2,44 \cdot 10^{-6}$
$50 \cdot 10^{-6}$ ; C/6	95,3	$2,35 \cdot 10^{-6}$
$97,8 \cdot 10^{-6}$ ; C/3	97,3	$2.65 \cdot 10^{-6}$

TABEAU 3.4 – Valeurs des rendements faradiques et courants de corrosion calculées en fonction du courant appliqué (LNMOso, loading env.  $0.3 \text{ mAh.cm}^{-2}$ ).

courant de corrosion est globalement constant avec comme valeur moyenne  $i_{cor} \approx 2,5 \pm 0,2 \mu\text{A}$  (soit  $2,15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  en considérant la surface géométrique de l'électrode). Cette valeur est également très proche des valeurs calculées pour les couches minces de LNMO ( $1,6 \mu\text{A}$ , cf partie 2.3.5).

Pour conclure, on peut comparer les valeurs de courant de corrosion à celles de perte de capacité par cycle : on peut estimer une capacité de corrosion correspondant à une charge à  $C/3$ , ce qui donne environ  $3,7 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}/\text{cycle}$  (avec 2mg de matière active). Si l'on compare cette valeur à la perte de capacité par cycle du matériau ( $50\text{-}300 \mu\text{Ah}^{-1}/\text{cycle}$  selon la morphologie de la poudre de matière active et le régime appliqué), on s'aperçoit que cette dernière ne représente qu'une faible partie du courant de corrosion (entre 2 et 8%). Le rendement comprend donc deux composantes, une majoritaire correspondant à la corrosion de l'électrolyte, et une minoritaire correspondant à la corrosion du matériau actif.

### 3.2.5 Potentiels thermodynamiques et hystérésis

Plusieurs expériences ont permis de sonder les propriétés du matériau LNMO, notamment sur l'échantillon Sonic-optimisé : Celui-ci a été préparée dans l'optique de s'affranchir des effets d'électrode poreuse (faible épaisseur, porosité importante) afin de se placer dans des conditions idéales pour observer les limites intrinsèques du matériau.

Tout d'abord une première cellule a été amenée au milieu du deuxième plateau, soit au potentiel de 4.77 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ( $\text{Li}_{0.3}\text{NMO}$ ) puis relaxée pendant une heure ( $V_{eq} = 4.743 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ). La cellule a ensuite été analysée par spectroscopie d'impédance à différentes températures afin d'extraire les effets d'activation thermique sur les différents processus observés. La figure 3.13 présente les spectres obtenus et le circuit équivalent utilisé pour décomposer les différentes contributions. La détermination de ce circuit équivalent a pu se faire grâce à l'étude de cellules symétriques cathode/cathode et lithium/lithium, présentée en annexe D. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le circuit équivalent est composé notamment d'une résistance d'électrolyte, de 3 R//CPE en série qui traduisent les interfaces à la négative et à la positive, et d'un quatrième R//CPE attribué au transfert de charge à la positive. Vient enfin un élément Warburg pour la diffusion du lithium dans l'électrode. Dans la figure 3.13-b, l'évolution du logarithme de l'inverse des résistances est exprimée en coordonnées d'Arrhenius. On peut voir que l'électrolyte suit parfaitement un processus activé thermiquement avec une énergie d'activation de 0.11 eV. Il en est de même pour la résistance de transfert de charge jusqu'à 25°C avec une énergie d'activation de 0.47 eV, concordante avec la littérature [218, 164]. Au delà de cette température, la linéarité est perdue, probablement à cause de la dégradation de l'électrolyte fortement activée en température. Les contributions des SEI ont été sommées

mais, pour les mêmes raisons, cette grandeur ne suit pas une loi d'Arrhenius.

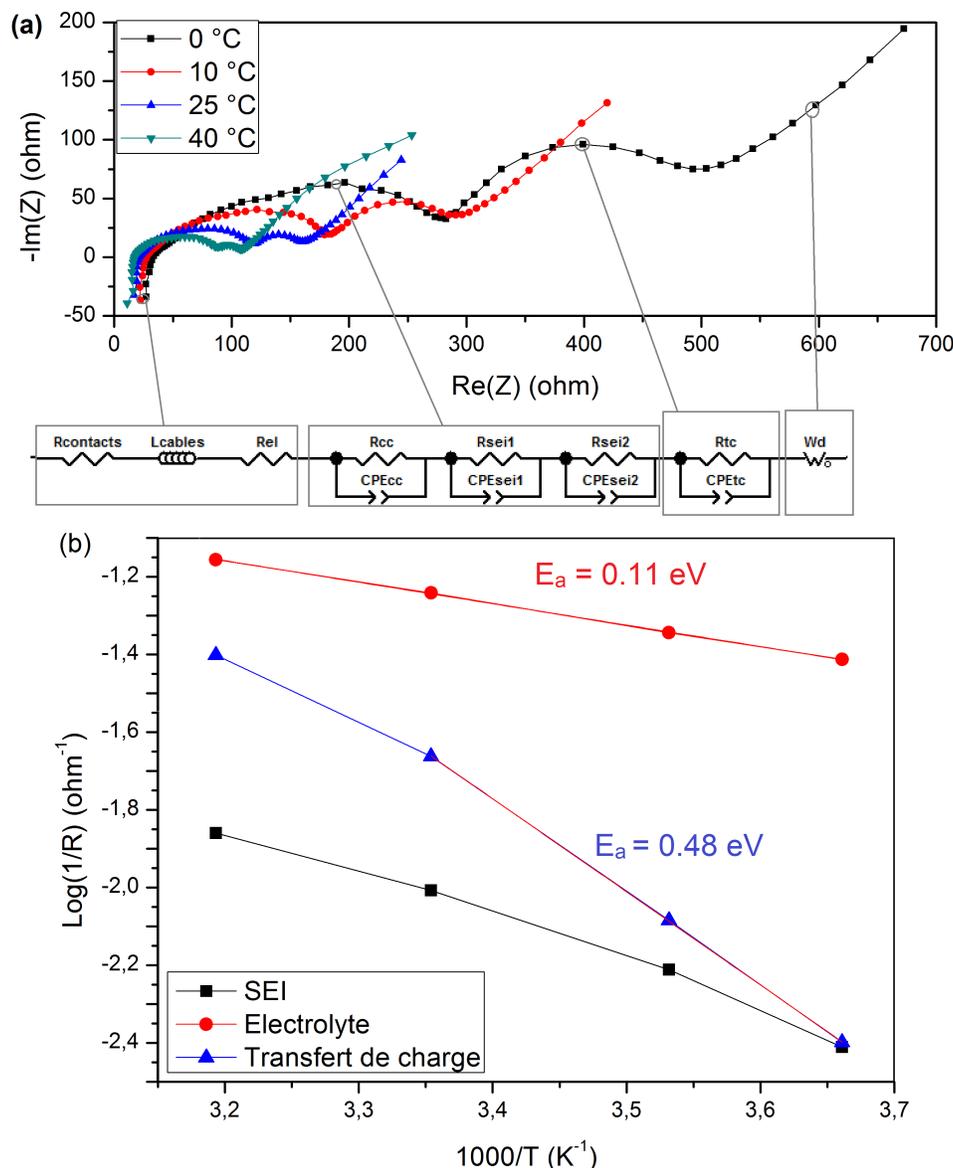


FIGURE 3.13 – (a) Spectres d'impédances à 0°C (noir), 10°C (rouge), 25°C (bleu) et 40°C (vert). (b) Évolution des principales résistances en coordonnées d'Arrhenius.

Nous avons ensuite réalisé, sur deux cellules en parallèle, des mesures de GITT à différentes températures, couplées à de la spectroscopie d'impédance. Brièvement, un pulse de courant constant est appliqué pendant un temps donné ce qui amène la cellule vers un nouveau potentiel, puis ce pulse est stoppé, donc la cellule relaxe et tend vers un potentiel d'équilibre correspondant à une certaine stoechiométrie en lithium. Une spectroscopie d'impédance est réalisée à ce potentiel d'équilibre, puis la cellule est de nouveau relaxée quelques minutes.

Ce cycle est répété jusqu'à la charge ou la décharge complète de la batterie. Cette expérience permet

de remonter à plusieurs paramètres cinétiques et thermodynamiques tels que le coefficient de diffusion du lithium, la résistance de transfert de charge ( $R_{TC}$ ), le potentiel de pseudo-équilibre en fonction de l'avancement de la délithiation, et enfin les énergies d'activation des différents processus.

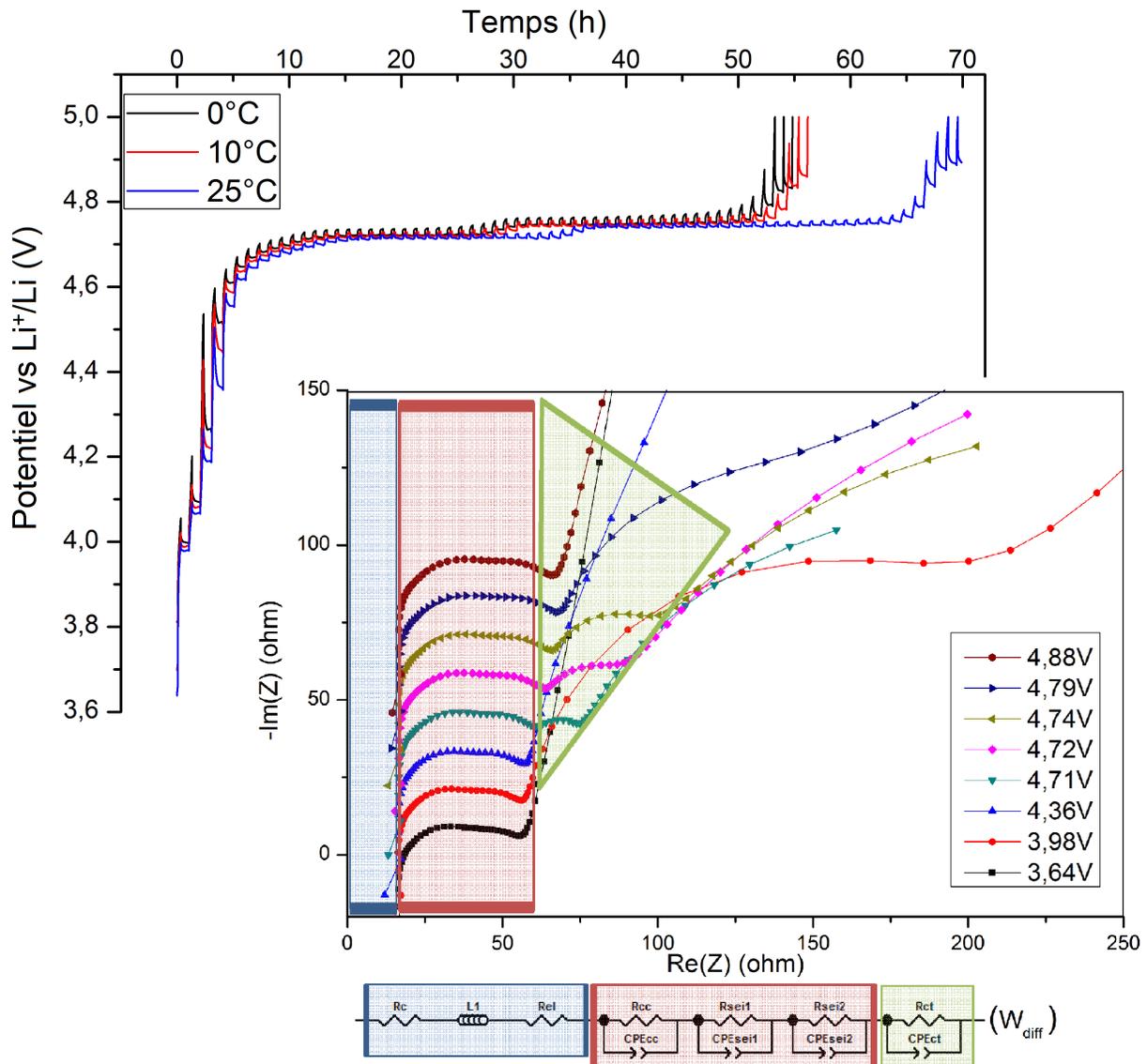


FIGURE 3.14 – Résultats caractéristiques des expériences de GITT obtenues à différentes températures et spectres d'impédances caractéristiques obtenus à 25°C.

La figure 3.14 présente les résultats caractéristiques obtenus lors des expériences de GITT couplées à l'impédance, en charge et pour 3 différentes températures, avec les impédances caractéristiques obtenues à différents potentiels d'équilibre (à 25°C). Un premier fait marquant est le décalage en temps de l'expérience à 25°C par rapport aux expériences à 0 et 10°C. On pourrait penser que les batteries à 0 et 10°C ont été moins chargées, or les capacités de décharge obtenues après ces GITT sont égales pour les 3

échantillons, à  $\pm 0,3$  mAh/g. Il s'agit donc uniquement d'un rendement faradique nettement moins bon pour l'expérience à 25°C, qui ne peut s'expliquer que par une oxydation de l'électrolyte fortement aggravée à cette température. Le calcul de ces rendements faradiques conduit à des rendements de  $104 \pm 0.5$  % pour les températures 0 et 10°C. Cela semble s'expliquer par le fait que le cycle précédent la décharge en GITT est effectué à  $D/5$ , régime où il n'y a visiblement pas 100% de la capacité restituée, tandis que la décharge suivant la charge en GITT est effectuée à  $\approx D/7$ . Pour l'échantillon à 25°C, le rendement faradique tombe à  $83 \pm 0.5$  %. Il semble donc que l'oxydation de l'électrolyte soit quasi-nulle dès lors que la température de fonctionnement est abaissée de 15°C. Cette observation importante nous a conduit à effectuer de nouvelles expériences à basse températures qui seront présentées en section 3.2.8.2.

La figure 3.15 présente l'évolution de la capacité incrémentale ( $\Delta x/\Delta E_{eq}$ ) obtenue à différentes températures, lors des charges en GITT. Le graphique est centré sur la zone de potentiel correspondant à l'oxydation du nickel. On retrouve une symétrie de polarisation entre les différentes courbes. Les potentiels  $E_1$  et  $E_2$  de chaque plateau, déterminés pour un  $\Delta x$  de 0.5 (i.e. au maximum des pics en  $\Delta x/\Delta E_{eq}$ ), évoluent de façon linéaire avec la température, comme le montre la figure 3.15-b. Ces potentiels de plateau diminuent tous deux avec l'augmentation de la température, et tendent à s'écarter en potentiel (pentes différentes). Néanmoins, nous n'avons que 3 points et d'autres températures seraient nécessaires pour préciser cette mesure. En extrapolant à 0 K, les potentiels des deux couples redox semblent quasi-égaux. En considérant l'équation de Nernst 3.2, on peut déterminer le potentiel  $E^0(T)$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  correspondant à l'équilibre global redox suivant  $\text{LiNMO} \longrightarrow \text{Li}_x\text{NMO} + x\text{Li}$  :

$$E = E^0(T) + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) = E^0(T)|_{(x=0,5)} \quad (3.2)$$

Or

$$E^0(T) = -\frac{\Delta G^0(T)}{nF} = -\frac{\Delta H^0}{nF} + \frac{T\Delta S^0}{nF} \quad (3.3)$$

Grâce à ce jeu d'équations, nous obtenons une variation d'enthalpie de -463.1 et -464.1 kJ.mol<sup>-1</sup> et une variation d'entropie de -27.5  $\pm$  0.1 et -22.5  $\pm$  0.1 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour la transformation Ni<sup>II</sup> en Ni<sup>III</sup> et Ni<sup>III</sup> en Ni<sup>IV</sup>, respectivement.

La figure 3.16 représente la variation du potentiel d'équilibre à 0°C lors de la charge et de la décharge en GITT, ainsi que la variation différentielle du potentiel. On peut voir qu'il existe un hystérésis important de potentiel d'équilibre entre les deux courbes ce qui implique que les chemins de transformation au cours de la charge et de la décharge ne sont pas équivalents. On remarque également qu'en décharge, les plateaux sont moins bien définis, avec une plus grande évolution du potentiel sur ces derniers. Cela se traduit par des pics moins bien résolus en capacité incrémentale (figure 3.16-b).

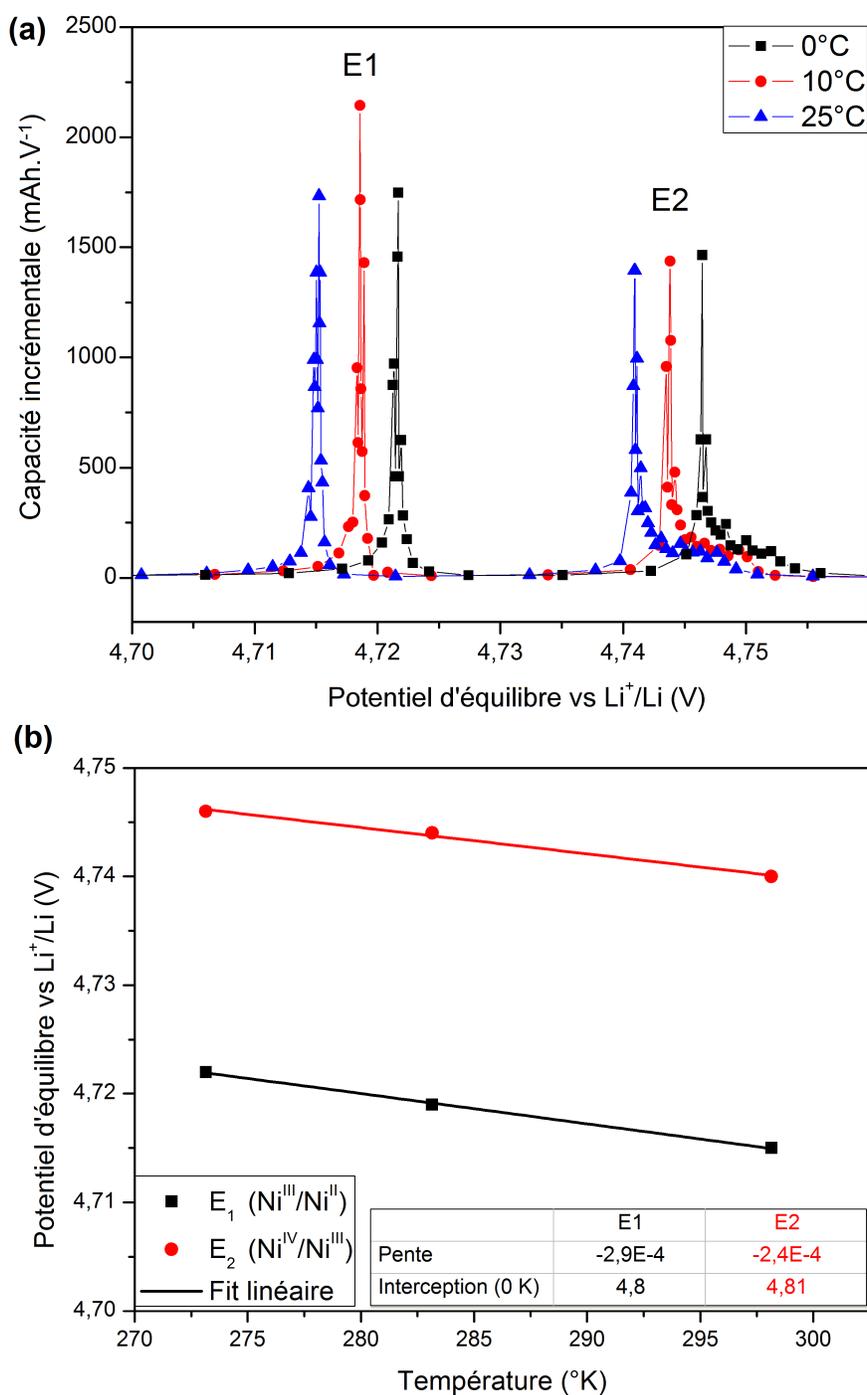


FIGURE 3.15 – Évolution de la capacité incrémentale  $\Delta x/\Delta E_{eq}$  lors de charges à différentes températures, et (b) Évolution du potentiel  $E_1$  ( $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ ) et  $E_2$  ( $\text{Ni}^{\text{IV}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ ) pour la composition correspondant à la moitié de chaque plateau (i.e. au maximum de chaque pic en  $\Delta x/\Delta E_{eq}$ ), en fonction de la température.

Les hystérésis de potentiel sont fréquemment observés dans différents matériaux d'électrode comme  $\text{LiFePO}_4$  [266],  $\text{LiCoO}_2$  [267] ou encore  $\text{TiO}_2$  [267]. L'origine de ces hystérésis est en discussion dans la littérature. Ils sont notamment attribués à des phénomènes thermodynamiques liés au potentiel chimique

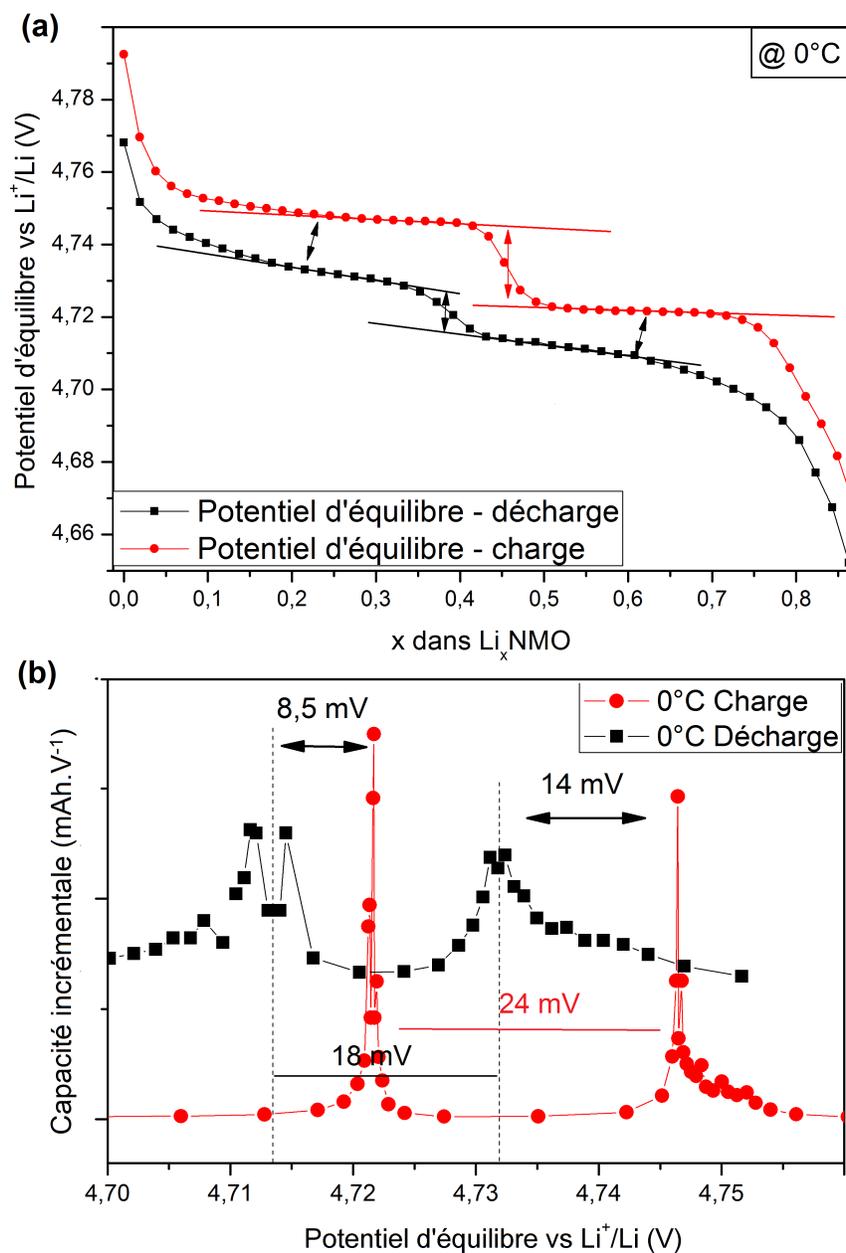


FIGURE 3.16 – (a) Évolution du potentiel d'équilibre en fonction du degré de lithiation lors de la charge et de la décharge effectuées en GITT à  $0^\circ\text{C}$  et (b) capacité incrémentale correspondante.

de chaque particule constituant l'électrode composite [267], ou à des contraintes mécaniques liées à la coexistence de phase riche et pauvre en lithium au sein d'une même particule, comme le proposent Zhu et al. [268].

Nous avons vu dans le chapitre bibliographique que la délithiation du LNMO désordonné procède par solution solide pour le couple  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$  et en biphasé pour le couple  $\text{Ni}^{\text{IV}}/\text{Ni}^{\text{III}}$  [102, 108]. Il est intéressant de noter qu'ici, l'hystérésis semble plus marqué sur le plateau lié au comportement biphasé (14 mV) que

sur celui de la solution solide (8,5 mV), ce qui pourrait appuyer le mécanisme proposé par Zhu et al [268]. Il nous faut toutefois rester prudents car l'importance de l'hystérésis est probablement accentuée par un temps de relaxation en potentiel relativement court (45 min), qui ne permet pas au système d'atteindre un parfait équilibre thermodynamique. Cependant, du fait de l'existence de ces deux mécanismes pour un même matériau, apparaissant successivement en charge (solution solide puis biphasé) et en décharge (biphasé puis solution solide), cela doit favoriser l'apparition d'un hystérésis dû probablement à des micro-contraintes différentes.

On remarque également, sur la figure 3.16-a, une différence importante sur le saut de potentiel lié au composé intermédiaire  $\text{Li}_{0.5}\text{NMO}$ , lors de la transition entre les deux couples redox du nickel. Grâce à la représentation différentielle (3.16-b), on peut estimer cette différence. En charge, une barrière de potentiel de 24 mV correspond à cette évolution structurale de solution solide à biphasé, tandis qu'elle n'est que de 18 mV lors de la décharge (biphasé vers solution solide). Cela pourrait également être lié à des distributions de micro-contraintes différentes pour le passage par ce composé intermédiaire selon qu'il s'agisse de la charge ou de la décharge. Toutes ces observations confirment la complexité des mécanismes mis en jeu lors du cyclage électrochimique du LNMO, et promettent de nombreuses études dépassant le cadre de nos travaux pour bien comprendre ces différents phénomènes.

### 3.2.6 Transfert de charge

Comme indiqué sur la figure 3.14, des analyses d'impédance ont été réalisées après chaque retour au potentiel d'équilibre lors de la charge en GITT pour les 3 températures étudiées. Pour cette partie de l'étude, le même circuit équivalent que celui présenté précédemment (figure 3.13), a permis de décomposer tous les diagrammes.

Les résistances associées aux SEI ont été sommées et présentées dans la figure 3.17. A 25°C, la somme des résistances de SEI augmente avec le potentiel. A 10°C, cette somme de résistances est globalement constante tandis qu'elle diminue assez fortement entre 4,7 et 4,76 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à 0°C. Globalement, ces contributions semblent affectées par le temps passé à un potentiel supérieur à celui de stabilité de l'électrolyte (phénomènes de dégradation/passivation à 25°C), et/ou par la modification de la texture de la négative de lithium (création de lithium frais et de dendrite, formation de nouvelles SEI). Comme précédemment, la valeur moyenne de résistance de SEI obtenue aux différentes températures ne suit pas un processus activé thermiquement, car les couches ne subissent pas les mêmes évolutions en température.

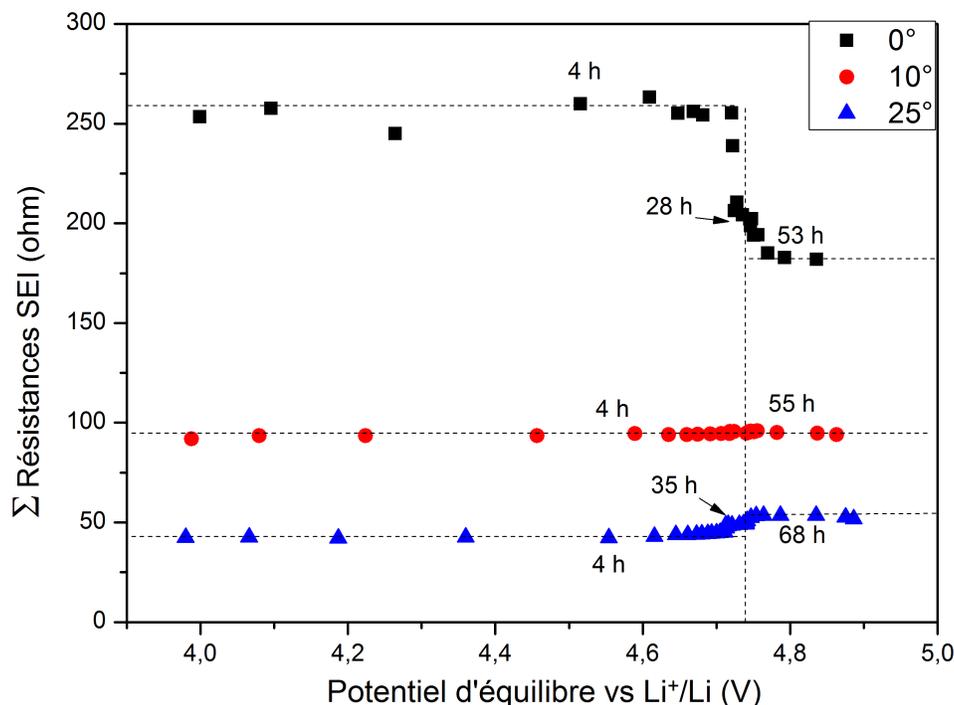


FIGURE 3.17 – Évolution des résistances de SEI au cours de la charge en GITT en fonction du potentiel à différentes températures : 0, 10 et 25°C.

L'évolution, lors de la charge, de la résistance de transfert de charge en fonction de la composition  $\text{Li}_x\text{NMO}$  aux trois températures testées est présentée sur la figure 3.18-a. D'abord complètement bloquante à bas potentiel, l'électrode devient passante dès que l'on atteint le potentiel du couple  $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$  (4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), avec une résistance de transfert de charge d'environ 1800 ohms à 0°C, et une énergie d'activation associée de l'ordre de 0,55 eV (fig. 3.18-b). Une fois tous les  $\text{Mn}^{\text{III}}$  convertis en  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ , l'électrode devient à nouveau bloquante jusqu'à atteindre le potentiel du couple  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$  (4,72 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), où elle chute d'un ordre de grandeur. La résistance de transfert de charge est minimale pour  $x = 0,75$  (125 ohms à 0°C), avec une énergie d'activation de 0,53 eV. La résistance augmente ensuite constamment avec la délithiation, alors que l'énergie d'activation du processus diminue jusqu'à 0,43 eV pour  $x = 0,1$ . On constate que l'énergie d'activation varie de façon linéaire de  $x=0,8$  (0,53 eV) à  $x=0,1$  (0,43 eV). Dans la littérature, des variations similaires de la résistance de transfert de charge ont été observées par différents groupes [116, 269, 165], mais l'énergie d'activation de ces processus n'a, à notre connaissance, jamais été mesurée.

On peut toutefois se demander si le transfert de charge n'est pas impacté, notamment à 25°C, par les produits de dégradation de l'électrolyte, par exemple la formation de composés qui gêneraient le transfert de charge. Afin de vérifier cette hypothèse, une électrode a été maintenue au potentiel de 4,74 V vs

$\text{Li}^+/\text{Li}$  pendant 120 heures à  $25^\circ\text{C}$ . Des spectres d'impédance ont été mesurés régulièrement au cours du temps. Les résultats sont présentés sur la figure 3.19. La somme des résistances de SEI augmente de façon globalement linéaire au cours du temps, avec une pente associée de  $0.37 \text{ ohm/h}$ . La résistance de transfert de charge augmente également, mais en suivant une loi en  $\sqrt{t}$ . Il y a donc bien un impact des produits de dégradation de l'électrolyte sur la résistance de transfert de charge à l'électrode positive, à  $25^\circ\text{C}$ . Cependant, les durées des GITT et notamment celles correspondant au temps passé à haut potentiel ne représente qu'un tiers du temps de cette dernière mesure (soit une variation de  $R_{TC}$  de  $15 \text{ ohms}$ ). De plus, les mesures ont d'abord été réalisées à  $25^\circ\text{C}$  puis  $10^\circ$  et  $0^\circ\text{C}$ . On peut donc considérer (effet de trempe) que les valeurs de  $R_{TC}$  n'ont pas été trop impactées par l'évolution ultérieure des SEI.

Pour aller plus loin, nous avons décidé de nous concentrer sur le GITT à  $0^\circ\text{C}$ , qui est moins perturbé par les réactions parasites de dégradation d'électrolyte à l'électrode positive. Le GITT a cette fois été effectué en décharge après une charge effectuée à  $C/5$ . Les variations des résistances de SEI et de transfert de charge à l'électrode positive sont présentées sur la figure 3.20. Les résistances associées aux SEI ne varient que peu dans la gamme de composition  $0 \leq x \leq 0.7$ ; ensuite, elles augmentent rapidement une fois passée la composition  $\text{Li}_{0.7}\text{NMO}$ . Cet impact très fort de la composition sur les résistances de SEI peut être dû, comme étudié en annexe D, à l'accessibilité du lithium. En effet, en nous appuyant sur l'analyse proposé par Wood et al. [270] sur des cellules symétriques  $\text{Li}/\text{Li}$ , lors de la charge précédente, une partie du lithium actif a été déposée sur le lithium originel sous forme de dendrite, et une certaine quantité a été consommée par les réactions parasites. Ainsi, lors de la décharge, la quantité de lithium dendritique facilement accessible ne serait plus que d'environ  $70\%$ . Afin de compléter la décharge, il faut extraire de la négative du lithium protégé par les couches natives de SEI, ce qui induirait une polarisation supplémentaire.

La résistance associée au transfert de charge à l'électrode positive suit le même comportement que celui obtenu dans le cas des couches minces, c'est à dire une valeur plus élevée pour le couple redox  $\text{Ni}^{\text{IV}}/\text{Ni}^{\text{III}}$  ( $200 \text{ ohms}$ ) que pour le couple  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$  ( $140 \text{ ohms}$ ). Passé la composition  $\text{Li}_{0.7}\text{NMO}$ , la détermination précise de  $R_{TC}$  devient très délicate à cause du recouvrement avec les  $R_{SEI}$ . On peut de nouveau la mesurer pour le couple redox du manganèse notamment, car la constante de temps associée au processus  $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$  est plus basse que pour le nickel. La valeur alors associée à ce processus est d'environ  $1800 \text{ ohms}$ . On peut noter de façon très satisfaisante que les valeurs de résistance de transfert de charge obtenues en décharge sont bien cohérentes avec celles obtenues lors de la charge à  $0^\circ\text{C}$ , dans la gamme de composition où il n'y a pas de recouvrement avec la SEI. Cela implique une très faible modification des interfaces à cette température, notamment de celle de l'électrode positive, due à la dégradation de

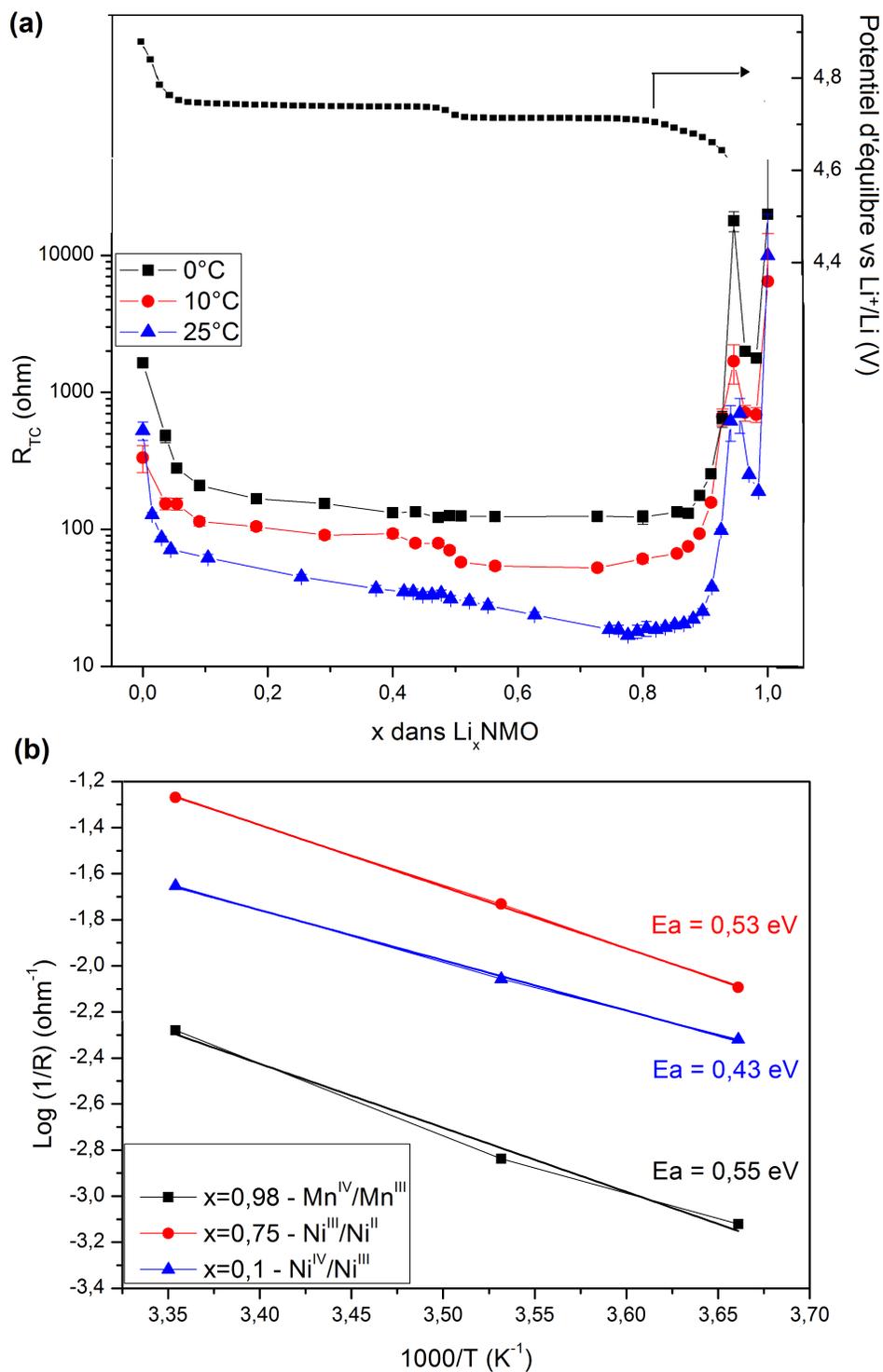


FIGURE 3.18 – Évolution (a) des résistances de transfert de charge, obtenues au cours de la charge en GITT, en fonction de  $x$  ( $\delta$ ) à différentes températures 0, 10 et 25°C, et (b) variations des résistances de transfert de charge à  $x=0,1$ ; 0,75 et 0,98 en coordonnées d'Arrhenius.

l'électrolyte à haut potentiel. Nous reviendrons sur ce point dans la partie 3.2.8.2.

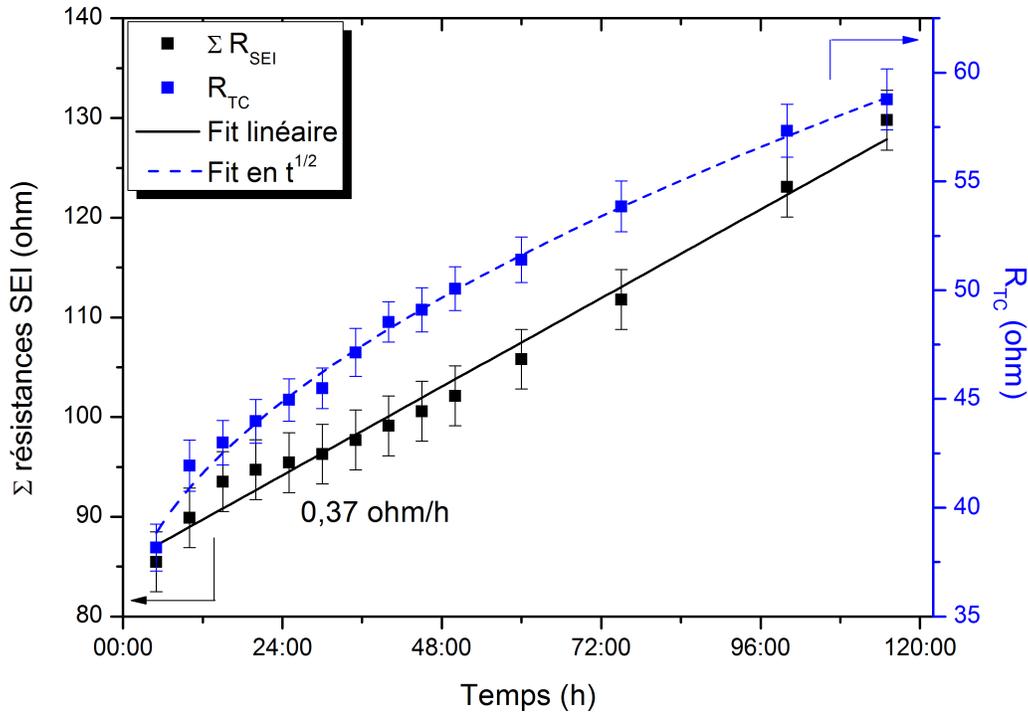


FIGURE 3.19 – Évolution au cours du temps et à 25°C des résistances de transfert de charge et de SEI, lors de maintien en potentiel à 4,72 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

Enfin, la densité de courant d'échange  $j_0$  peut être calculée grâce aux valeurs mesurées de  $R_{TC}$ , en linéarisant la formule de Butler-Volmer [271] en considérant les potentiels à l'équilibre :

$$j_0 = \frac{RT}{nFA R_{TC}} \quad (3.4)$$

avec  $A$  l'aire de l'électrode et  $n=1$ . Dans la littérature [230], on peut trouver des valeurs de  $j_0$  ainsi calculées à partir d'électrode composite, mais ces derniers utilisent l'aire géométrique de l'électrode (env.  $1,5 \text{ cm}^2$  pour des électrodes en pile bouton). Les valeurs ainsi obtenues sont de l'ordre du  $\text{mA.cm}^{-2}$ . Il semble plus approprié de définir l'aire de l'électrode comme la surface totale électro-active de l'électrode composite, comme proposé par Heubner et al. [229]. Pour la poudre LNMOso, cette surface est de  $0,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (déterminée en partie 3.2.3). Sachant que l'électrode composite (diamètre 12 mm) contient 2 mg de matériau actif, on obtient une surface électro-active de  $16 \text{ cm}^2$ , soit 14 fois la surface géométrique. Les valeurs de densité de courant d'échange ont été calculées à 25°C afin de comparer ces valeurs à la littérature et aux valeurs obtenues sur couches minces. Le courant d'échange est maximum pour  $\text{Li}_{0.76}\text{NMO}$ , correspondant au couple  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ , et vaut  $0,16 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Pour le couple redox  $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ , il tombe à  $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mA.cm}^{-2}$ . Ces valeurs sont comparables avec celles obtenues par Heubner et al. [229] sur le  $\text{LiCoO}_2$  ( $j_0$  compris entre  $0.025$  et  $0.11 \text{ mA.cm}^{-2}$ ). Elles sont cependant plus faibles que les valeurs de courant d'échange obtenues par Amin et al. [165], qui varient de  $0.2$  à  $7 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour une stoechiométrie

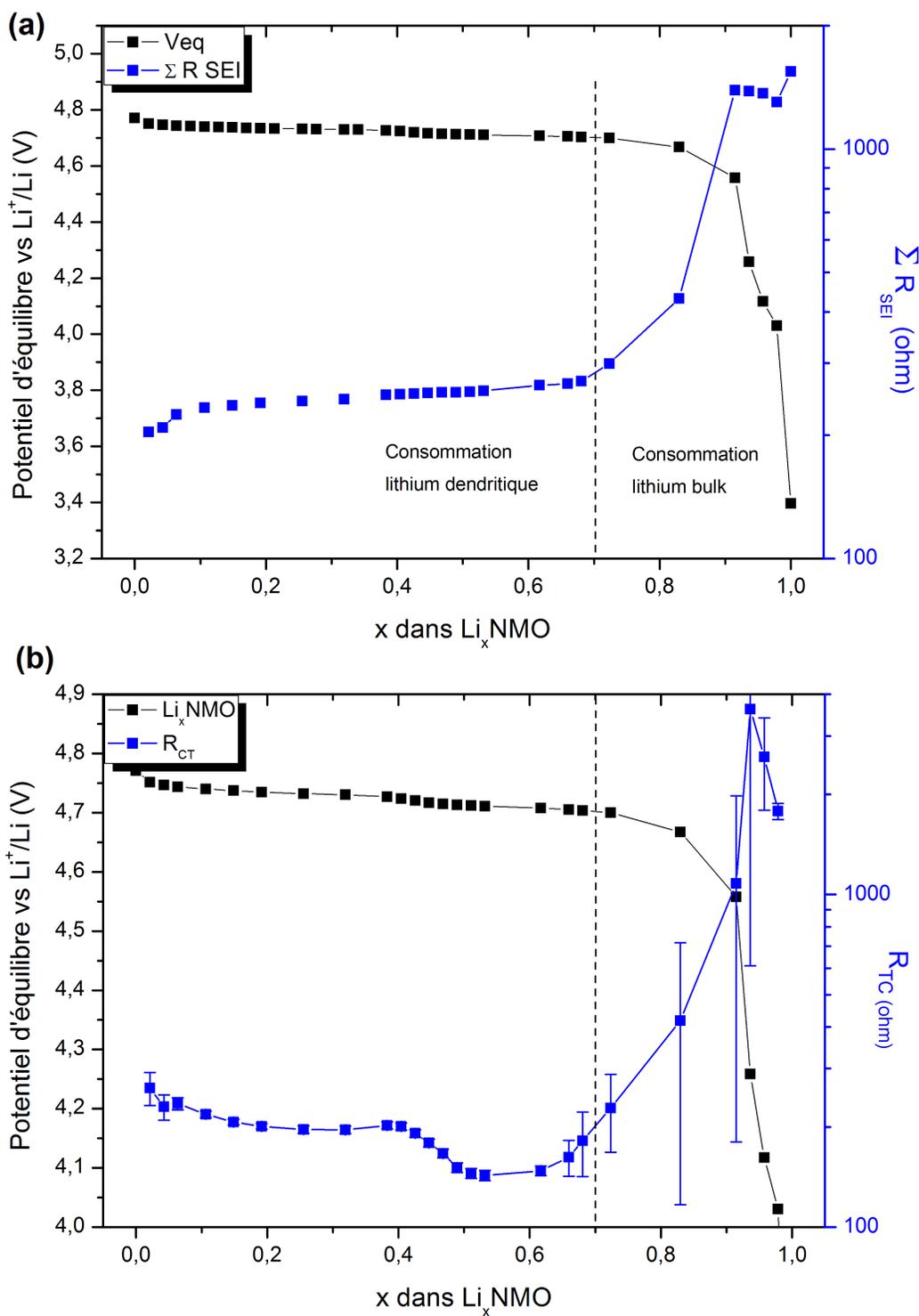


FIGURE 3.20 – Évolution des résistances (a) de SEI et (b) de transfert de charge en fonction de la fraction de lithium  $x$  lors de la décharge en GITT à  $0^\circ\text{C}$ .

Couple redox - stoechiométrie $\delta$ dans $\text{Li}_\delta\text{NMO}$	$i_0/S_{BET}$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )	$i_0/S_{geo}$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )	$j_0$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ ) selon [165]	$j_0$ sur $\text{LiCoO}_2$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ ) selon [229]
$\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ - 0.98	0.013	0.19	0.2	0.025
$\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ - 0.76	0.16	2.23	3.8 ( $\text{Li}_{0.7}\text{NMO}$ )	0.055 ( $\text{Li}_{0.7}\text{CoO}_2$ )
Composé intermédiaire - 0.47	0.09	1.28	7 ( $\text{Li}_{0.5}\text{NMO}$ )	0.11 ( $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ )
$\text{Ni}^{\text{IV}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ - 0.26	0.06	0.9	7 ( $\text{Li}_{0.4}\text{NMO}$ )	-

TABLEAU 3.5 – Comparaisons des valeurs de densité de courant obtenues en prenant la surface géométrique ou la surface électro-active totale, et comparées aux valeurs obtenues par Amin et al.[165] selon la stoechiométrie du LNMO. Les valeurs obtenues sur  $\text{LiCoO}_2$  d'après [229] sont également présentées.

variant de  $\text{Li}_1\text{NMO}$  à  $\text{Li}_{0.4}\text{NMO}$ . Il faut cependant noter qu'Amin et al. ont effectué leurs mesures sur des pastilles de poudre frittée de LNMO, et ont donc utilisé l'aire géométrique. Cependant leurs pastilles présentent une porosité de 15 à 20 %, avec certainement une partie de cette porosité ouverte, ce qui rend probablement la surface active bien supérieure à celle estimée. A l'inverse, il est possible que notre méthode surestime la surface totale réellement disponible pour le transfert de charge. Cela pourrait expliquer en partie la différence entre nos valeurs et celles d'Amin et al. Pour une meilleure représentation, le tableau 3.5 compare les valeurs de densités de courant d'échange obtenues à différentes stoechiométries, en prenant la surface géométrique et la surface électro-active totale. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues par Amin et al.

En résumé, l'analyse d'impédance à différents états de charge et différentes températures nous a permis :

- De montrer une forte dépendance de la résistance de transfert de charge avec la composition en lithium et donc avec le degré d'oxydation des métaux de transition du LNMO et ainsi d'extraire des valeurs de densité de courant d'échange pour les différents couples redox du matériau LNMO, ainsi que les énergies d'activation associées à ces différents processus.
- De déterminer l'impact de la dégradation de l'électrolyte sur le transfert de charge à la positive et sur les résistances de SEI à 25°C. Nous reviendrons sur ce dernier point à la fin du chapitre.

- De confirmer le fort impact de l'interface lithium/électrolyte sur les résistances de SEI, selon qu'il s'agit de lithium frais ou passivé.

### 3.2.7 Estimation du coefficient de diffusion dans la phase LNMO sonic-optimisé

De façon similaire au travail réalisé sur les couches minces (chap. 2), le coefficient de diffusion du lithium dans la phase LNMO a été déterminé, au moyen du GITT et de l'analyse des courbes de puissance, pour des électrodes composites. Dans la littérature, plusieurs études [272, 273, 274] utilisent directement les équations de la diffusion dérivées par Weppner et Huggins [233] pour une géométrie plane, sur des électrodes composites. Nous avons également appliqué directement ces équations au GITT effectué sur une cellule électrochimique constituée d'une électrode composite de LNMOso à la positive et d'une électrode négative de lithium. La dérivation de Sand [241] a également été appliquée aux mesures en puissance, comme pour la partie couche mince.

#### 3.2.7.1 Traitement du GITT par le modèle plan

La courbe de GITT obtenue à 25°C est à nouveau présentée sur la figure 3.21, avec des zooms sur différentes impulsions caractéristiques. De façon équivalente aux résultats obtenus sur couches minces, le traitement des impulsions ( $\Delta E$  en fonction de  $\sqrt{t}$ ) n'est pas linéaire en tout point du GITT. Trois zones (1, 2, 3) peuvent être définies et sont présentées sur la figure 3.21. La zone n°1 correspond à un temps compris entre 5 et 14h, au début du premier plateau, avec une évolution moyenne de potentiel d'équilibre entre chaque pulse de courant. La zone n°2, correspondant à un temps compris entre 14 et 62 heures, présente de très faibles variations de potentiel d'équilibre entre chaque impulsion tandis que la zone n°3 correspond aux domaines où la variation de potentiel  $\Delta E$  est très importante par rapport au temps  $t$ . La courbe caractéristique de variation de  $\Delta E$  en fonction de  $\sqrt{t}$  (n°3) présente plusieurs domaines de linéarité. Dans ces cas, la pente retenue est mesurée en début d'impulsion ( $10 \leq t \leq 150$ ). Dans la zone n°1, la courbe  $\Delta E=f(\sqrt{t})$  devient linéaire après un temps  $t \approx 100$  secondes. La pente est obtenue à partir de ce temps. Dans la zone n°2 qui correspond à la majeure partie de la délithiation, la courbe  $\Delta E=f(\sqrt{t})$  ne présente pas de domaine vraiment linéaire. Les équations de la diffusion dérivées pour une géométrie d'électrode plane ne sont donc pas, à priori, parfaitement applicables ici. Néanmoins, le but de cette partie étant de comparer la pertinence de ce modèle pour des électrodes composites, les différentes courbes  $\Delta E=f(\sqrt{t})$  ont toutes été fittées de façon linéaire, comme présentées sur la figure 3.21.

Avant de discuter des résultats, il est important de préciser qu'il existe, comme discuté dans la partie

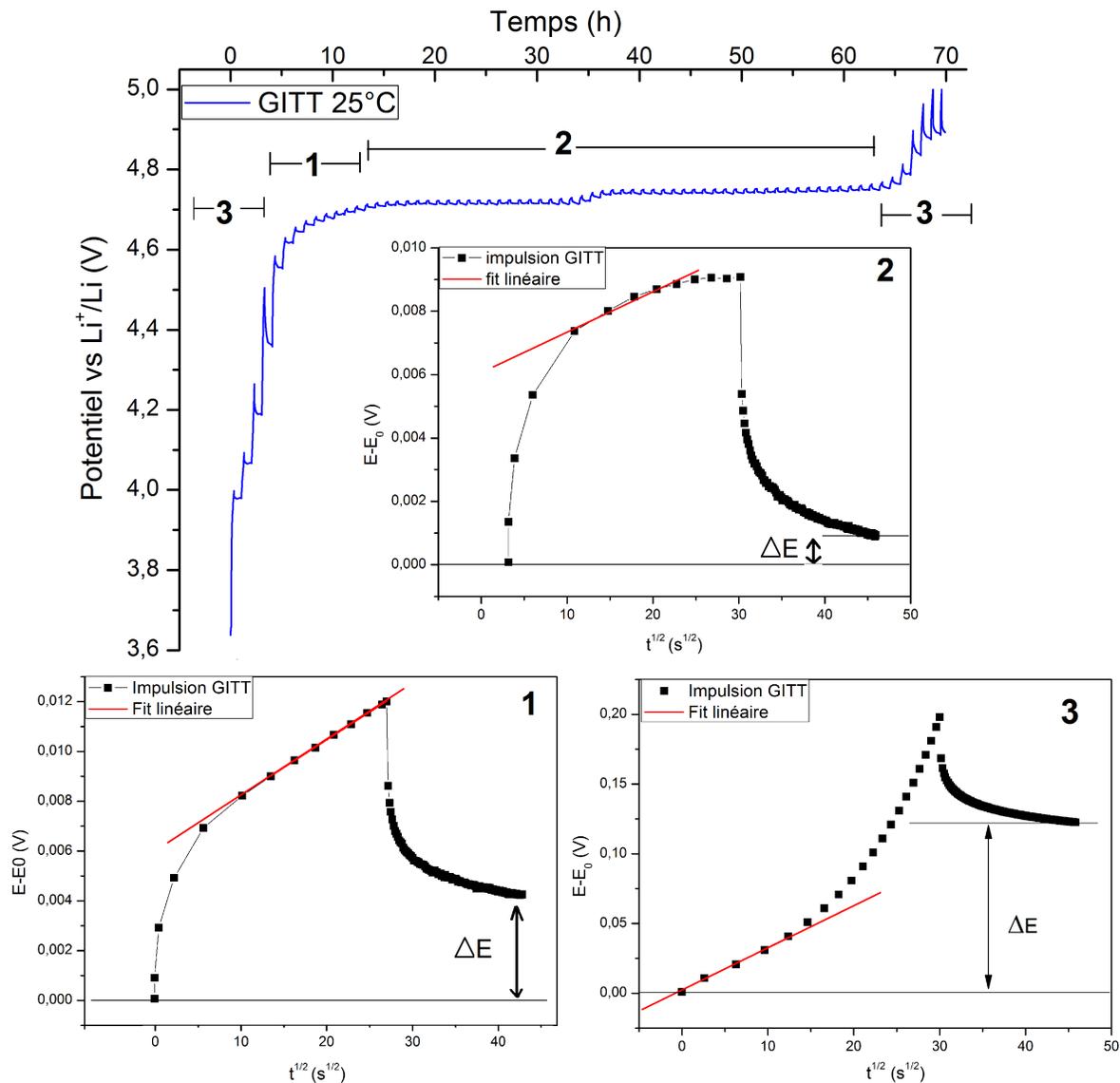


FIGURE 3.21 – Résultats caractéristiques de l’expérience de GITT obtenus sur électrode composite et exemples de différents traitements de l’impulsion.

couche mince, une dépendance importante du coefficient de diffusion à la mesure de  $\Delta E$ . A nouveau, la valeur mesurée va être dépendante du temps de relaxation, fixé ici à 45 min. Les valeurs mesurées sont donc approximatives lorsqu’il y a eu une variation importante du potentiel pendant le cycle galvanostatique précédent. La mesure de  $\Delta E$  pose également problème lorsque le potentiel évolue très peu entre deux pulses. Par exemple, au milieu des plateaux, le  $\Delta E$  mesuré peut être inférieur à  $100 \mu\text{V}$ , dans les limites de résolution de l’appareil de mesure. Une erreur importante peut donc être commise dans ces différentes zones. En revanche, la mesure de  $\Delta E/\sqrt{t}$ , qui varie globalement entre  $0.03$  et  $1 \cdot 10^{-4}$ , apporte peu d’incertitude sur le calcul de diffusion. Il nous a semblé pertinent de prendre les valeurs de pentes à partir de 60 secondes pour que le gradient de concentration mesuré soit bien celui du grain de matière active, et

non des effets liés à la diffusion dans les pores et dans la SEI. Les derniers points ( $t > 400$  secondes) ont également été exclus des fits car la condition de linéarité ( $t < L^2/\tilde{D}$ ) devient discutable, notamment dans les plus petits grains. En effet, en considérant un coefficient de diffusion de  $10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ , les premiers lithium atteignent le centre d'un grain de 400 nm de rayon en 400 secondes.

La formule utilisée pour calculer le coefficient de diffusion, d'après Weppner et Huggins [233], est rappelée :

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi} \left( \frac{V_M}{SF} \right)^2 \left[ I \frac{(\Delta E/\Delta \delta)}{(\Delta E/\sqrt{t})} \right]^2 \quad (3.5)$$

Un des paramètres qui diffère de l'expérience GITT en couche mince est la valeur de surface utilisée. Dans le cas des couches minces, la surface électro-active correspond à la surface géométrique si l'on s'affranchit de toute rugosité et/ou courbure de l'échantillon. Dans le cas d'électrodes composites, composées de grains de matériau actif, la surface développée est bien plus importante que dans le cas de couches minces. Il paraît donc raisonnable d'utiliser la valeur de surface électro-active [272], comme cela a été fait précédemment ( $S=16 \text{ cm}^2$ ).

La figure 3.22-a présente les potentiels d'équilibre extraits du GITT en fonction de la composition du LNMO, ainsi que les coefficients de diffusion calculés pour ces différentes stoechiométries. Ce dernier varie sur 3 ordres de grandeurs. Il est maximal pour la composition  $\text{Li}_1\text{NMO}$  ( $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) et minimal pour la composition  $\text{Li}_{0.68}\text{NMO}$  ( $3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ). La valeur moyenne est d'environ  $5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ , en bon accord avec les résultats obtenus en couches minces (cf. partie 2.3.7).

La variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration en lithium a été reportée par différentes études [116, 276, 114, 124] et *via* différentes techniques électrochimiques (GITT, PITT, EIS, CV). Les résultats de la littérature présentent généralement une variation d'un à deux ordres de grandeur. En revanche, l'équipe d'Ito et al. [277] observe une variation du coefficient de diffusion de 3 ordres de grandeur, de  $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à  $3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour respectivement  $\text{Li}_1\text{NMO}$  et  $\text{Li}_{0.72}\text{NMO}$ , avec une forme de courbe très proche de celle que nous avons obtenue (cf. figure 3.22-a).

Comme ce qui a été fait sur les couches minces (cf. partie 2.3.7), le facteur thermodynamique est calculé grâce à la courbe de potentiel à l'équilibre. Son évolution, selon la composition, est présentée sur la figure 3.22-b. Ce dernier évolue sur 4 ordres de grandeur si on tient compte des valeurs en début de charge. Il est maximal pour la composition  $\text{Li}_1\text{NMO}$  (= 836) et minimal pour  $\text{Li}_{0.4}\text{NMO}$  (= 0,064). Le coefficient d'activité du lithium dans la phase LNMO a été simulé par Seyyedhosseinzadeh et al. [275] grâce aux équations de Henry. Le résultat, présenté en figure 3.22-d, est en excellent accord avec nos

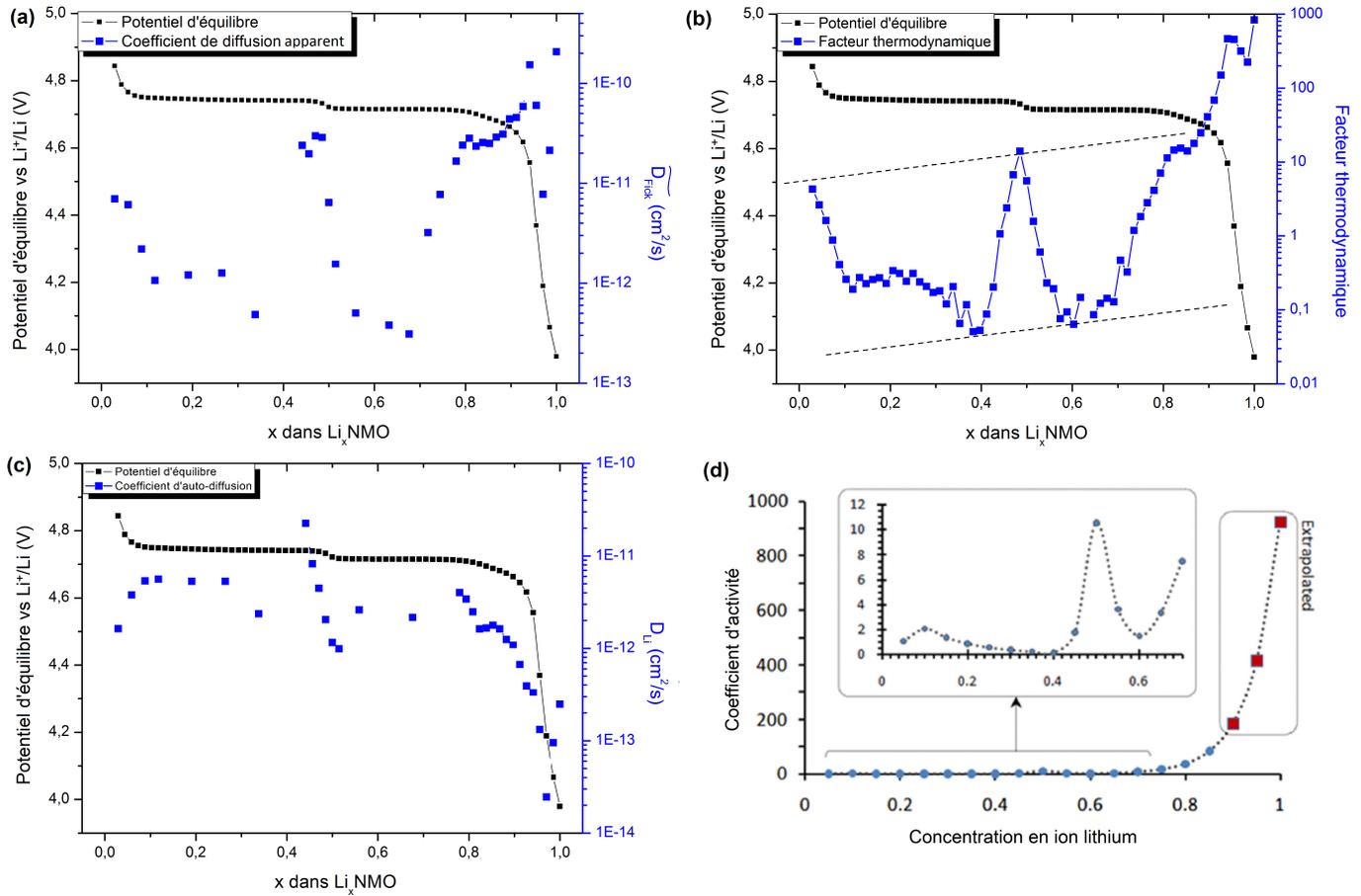


FIGURE 3.22 – (a) Évolution du coefficient de diffusion apparent  $\tilde{D}$ , (b) du facteur thermodynamique et (c) du coefficient d'auto-diffusion  $D_{\text{Li}}$  en fonction de la composition de l'électrode composite de  $\text{Li}_x\text{NMO}$ . (d) Coefficient d'activité en fonction de la concentration de lithium dans la phase LNMO, selon [275].

données (figure 3.22-b), avec une valeur maximale de 900 pour  $x=1$ , deux minimums locaux à  $\text{Li}_{0.4}\text{NMO}$  et  $\text{Li}_{0.6}\text{NMO}$  et un maximum local  $\approx 10$  pour  $\text{Li}_{0.5}\text{NMO}$ . Comme pour les couches minces, lorsque l'on calcule le coefficient d'auto-diffusion du lithium  $D_{\text{Li}}$ , ce dernier est relativement constant sur l'intervalle de composition  $0,1 \leq x \leq 0,8$  avec une valeur moyenne  $D_{\text{Li}} \approx 3 \cdot 10^{-12}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (figure 3.22-c). On remarque également que ce coefficient fluctue dans la zone correspondant à la transition de phase.

Le coefficient de diffusion apparent a été évalué pour les 3 températures (figure 3.23-a) et pour la charge et la décharge à  $0^\circ\text{C}$  (figure 3.23-b). Les zones en début et fin de charge sont très impactées par l'erreur commise sur le  $\Delta E$  et par la condition de linéarité. En revanche, pour une stoechiométrie comprise entre 0.2 et 0.9 et même si ces mesures devraient présenter des barres d'erreurs importantes, une tendance se dégage avec une diminution importante du coefficient de diffusion apparent avec l'abaissement de la température, et ce aux stoechiométries correspondant au milieu des plateaux. Lors de la décharge à  $0^\circ\text{C}$ ,

le coefficient de diffusion apparent garde une évolution en  $W$  mais avec beaucoup moins d'amplitude. Ce résultat est logique car, comme observé sur la figure 3.16, la variation de potentiel d'équilibre est plus importante lors d'une impulsion GITT de décharge, ce qui a pour effet de "lisser" les valeurs de coefficient de diffusion obtenues. Vu les disparités dans les valeurs obtenues de coefficient de diffusion entre la charge et la décharge d'une même électrode, on comprend qu'il faut être prudent sur les valeurs annoncés et conscient de la barre d'erreur importante que présente ces mesures. Néanmoins, la tendance générale montre une diminution du coefficient de diffusion avec la délithiation, ainsi qu'avec la température.

Enfin, l'utilisation du modèle plan pour calculer le coefficient de diffusion du lithium dans le LNMO au sein d'une électrode composite semble relativement cohérente si l'on compare les valeurs obtenues ici à celles de la littérature [277, 124] et en particulier celles obtenues sur couches minces [116, 114], où le modèle est plus adapté. Une valeur moyenne de  $5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a été obtenue par GITT sur couche mince (en considérant la texture de la surface) et électrode composite, et de  $3.4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  grâce à la méthode du temps de Sand sur couche mince (à nouveau en considérant la texture de l'électrode). Ces valeurs sont donc plutôt cohérentes entre elles. L'utilisation d'un modèle de diffusion sphérique, plus conforme à la géométrie de nos systèmes, pour fitter les impulsions du GITT et les décharges en puissance a été initié, dans le but de comparer la pertinence des deux modèles. Nous nous sommes basés sur les travaux réalisés par Delacourt et al. [278] pour le traitement du GITT en sphérique, de White et al. [279] qui proposent une solution approximée pour la diffusion dans une particule sphérique, et enfin d'Atlung et al. [280, 225], pour le traitement des courbes de puissance. Malheureusement ce travail n'est pas encore assez abouti pour être présenté ici.

### 3.2.7.2 Détermination d'un coefficient de diffusion moyen par traitement de données en puissance

La même approche que celle réalisée sur les couches minces de LNMO est appliquée sur les données obtenues sur des électrodes composites. On rappelle l'expression du temps de Sand [241] :

$$\tau_s = \left( \frac{\pi \widetilde{D}_m C_{max}^2 F^2 S^2}{4} \right) \cdot \frac{1}{I^2} \quad (3.6)$$

Les données utilisées pour le calcul du coefficient de diffusion dans une électrode LNMOso sont présentées dans le tableau 3.6.

La figure 3.24 présente l'évolution du temps de Sand en fonction de l'inverse du carré du courant

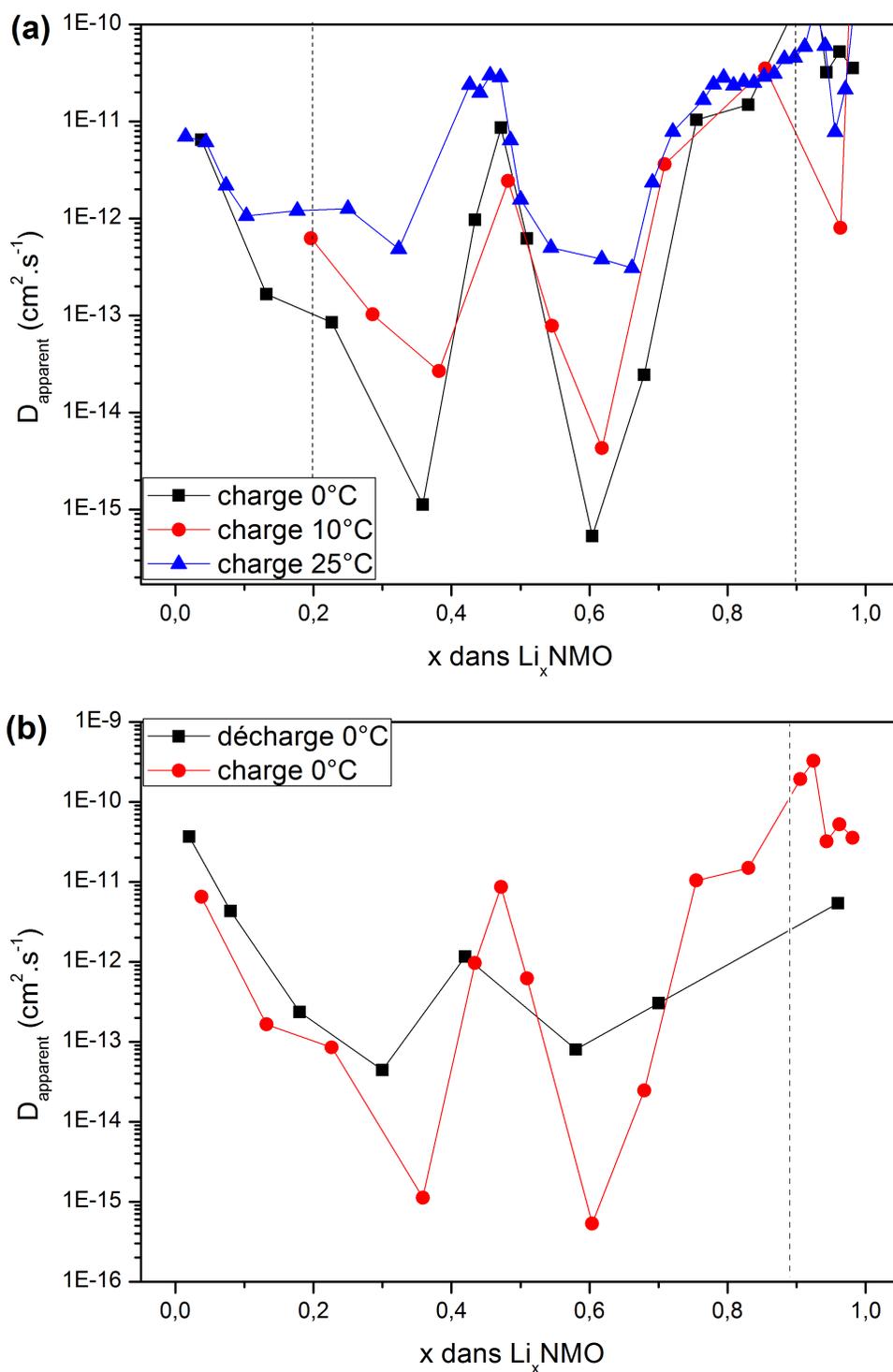


FIGURE 3.23 – Évolution du coefficient de diffusion apparent  $\tilde{D}$  (a) en fonction de la température en charge et (b) en fonction de la charge ou de la décharge, à  $0^\circ\text{C}$ .

imposé. Celle-ci n'évolue pas de façon linéaire sur l'ensemble de la gamme de courant. La pente est mesurée entre les 3 points à plus forts régimes car ce sont pour ces mesures que l'hypothèse du modèle, à savoir la saturation en lithium de la surface, est vérifiée. La valeur de la pente obtenue à ces courants est

Régime	Pourcentage de capacité restituée $\eta$ (%)	$ I $ appliqué (A)	$\tau_s$ (s)
D	99.7	$294 \cdot 10^{-6}$	3590
2D	98.7	$588 \cdot 10^{-6}$	1777
5D	93.8	$1,47 \cdot 10^{-3}$	675
10D	78.2	$2,94 \cdot 10^{-3}$	281
20D	23.68	$5,88 \cdot 10^{-3}$	43

TABLEAU 3.6 – Valeurs utilisées pour le calcul du coefficient de diffusion apparent moyen.

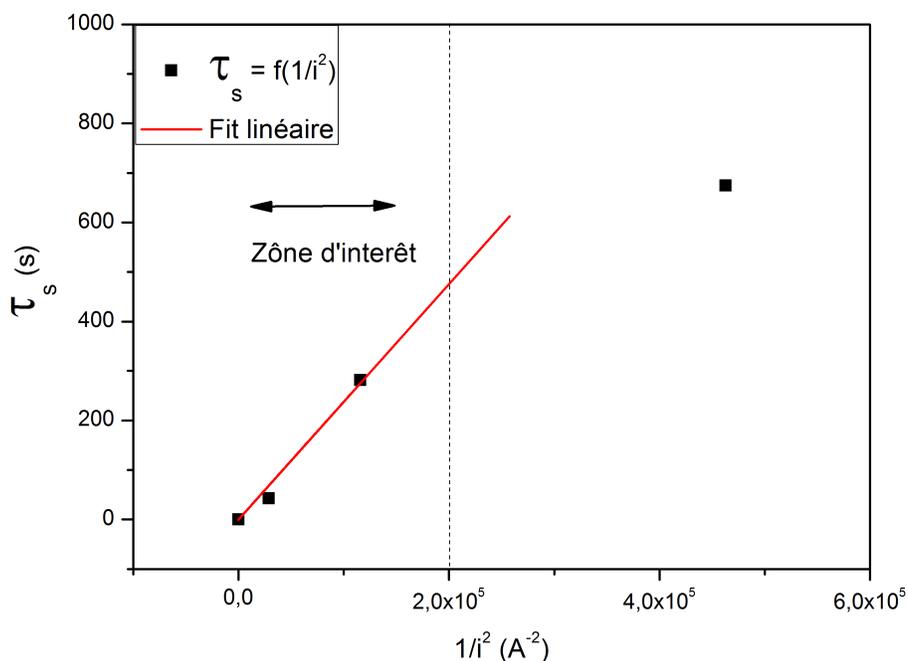


FIGURE 3.24 – Évolution du temps de Sand en fonction du courant imposé (LNMOso, 25°C).

de  $2,38 \cdot 10^{-3} A^2.s$ .  $C_{max}$  vaut  $24429 \text{ mol.m}^{-3}$  et  $S$  est considérée comme la surface électro-active totale soit  $16 \text{ cm}^2$ . En utilisant l'équation 3.6, on obtient un coefficient de diffusion  $\widetilde{D_{moy}}$  égal à  $2,13 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2.s^{-1}$ . Cette valeur, qui reflète un coefficient de diffusion moyen sur l'ensemble de la décharge, est en très bon accord avec les valeurs de coefficient de diffusion obtenues par GITT. Elle est également en bon

accord avec les valeurs obtenues sur couches minces lorsque la texture de surface est prise en compte, et avec celles de la littérature [115, 116, 114, 124]. Cette approche nous a permis à nouveau d'extraire rapidement un coefficient de diffusion moyen à partir de données en puissance, en assez bon accord avec la valeur attendue. Une fois encore, le modèle de diffusion plan semble adapté pour estimer la diffusion dans une électrode composite. Il serait intéressant d'étendre ce modèle à d'autres composés d'insertion pour en vérifier la robustesse.

### 3.2.8 Étude de la perte de capacité en cyclage

Après avoir analysé les propriétés cinétiques et thermodynamiques de la phase LNMO, nous avons tenté de comprendre les phénomènes menant à la perte de capacité observée en cyclage. Pour cela, l'influence de différents électrolytes et de la température a été étudiée.

#### 3.2.8.1 Influence de la nature de l'électrolyte

Afin de confirmer les résultats obtenus sur couches minces, nous avons monté deux électrodes provenant de la même induction LNMO sonic, l'une avec le sel  $\text{LiPF}_6$  (dénommée LNMOpf) et l'autre avec le  $\text{LiClO}_4$  (dénommée LNMOcl). Les batteries ont été cyclées à C/5, D/5. Les bornes de potentiel basses ont été fixées à 3,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  tandis que les bornes hautes ont été fixées à 4,9 et 4,85 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  pour les cellules à base de  $\text{LiPF}_6$  et de  $\text{LiClO}_4$ , respectivement. Ce choix a été dicté par l'oxydation irréversible subit à plus haut potentiel par le  $\text{LiClO}_4$  [245] (cf. annexe C.1.3.1). Les tests d'impédance des deux systèmes après montage et après 80 cycles sont présentés sur la figure 3.25.

Tout d'abord, on remarque que l'impédance initiale du système LNMOcl est beaucoup moins élevée. On a un décalage important de la résistance haute fréquence qui traduit vraisemblablement une meilleure imprégnation de l'électrolyte dans le séparateur et la cathode. Cette observation est tout à fait analogue à celle faite sur les couches minces. La résistance attribuée à la formation de SEI est également drastiquement inférieure (environ 60 ohms contre 600 ohms pour  $\text{LiPF}_6$ ). Cette différence se traduit par une polarisation bien plus importante lors du premier cycle pour la cellule LNMOpf. Cependant, au cours des cycles suivants l'impédance de SEI s'effondre avec l'électrolyte contenant le  $\text{LiPF}_6$  et les impédances à moyennes fréquences deviennent du même ordre de grandeur.

La figure 3.26 représente le 30ème et le 80ème cycle de charge-décharge des deux systèmes. On peut voir que la borne de potentiel supérieure de la cellule LNMOpf permet d'obtenir plus de capacité de

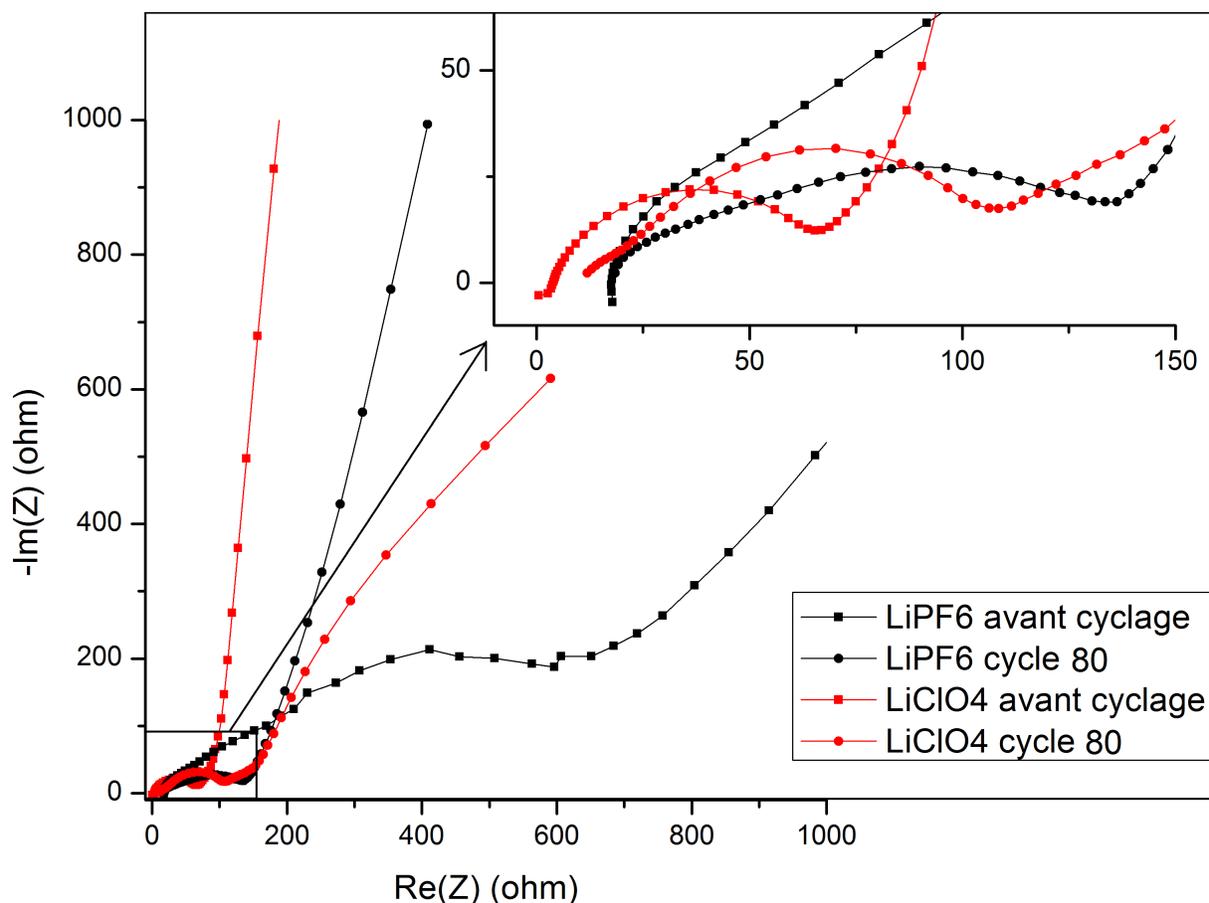


FIGURE 3.25 – Comparaison de l'impédance de cellules LNMO vs Li assemblées avec un électrolyte à base de LiPF<sub>6</sub> (noir) ou à base de LiClO<sub>4</sub> (rouge) avant cyclage (carrés) et après 80 cycles (disques).

décharge. La perte de capacité est plus marquée sur la cellule LNMOcl. Elle est de 0,2%/cycle pour LNMOcl contre 0,07%/cycle pour LNMOpf. Cette dernière valeur est cohérente avec la perte de capacité de 0,05%/cycle observée sur le LNMO sonic à un régime de cyclage de C/3 D/2 (cf. partie 3.2.4). En revanche, la perte de capacité de l'échantillon LNMOcl est bien supérieure, même à celle observée sur couches minces ( $\approx 0.15\%/cycle$ ). Il est possible que, comme discuté par He et al. [245], la décomposition à haut potentiel de l'électrolyte contenant le LiClO<sub>4</sub> induise des fissures dans l'électrode composite et de la perte de matière active. Nous n'avons malheureusement pas fait de microscopie post mortem pour confirmer cette hypothèse, mais les deux électrodes démontées après cyclage ont été photographiées (fig. 3.27). Alors que l'électrode contenant le LiPF<sub>6</sub> semble relativement peu endommagée, l'électrode contenant le LiClO<sub>4</sub> semble beaucoup plus déstructurée, avec notamment de la matière active présente sur le Celgard. Ce dernier présente également une couleur bleutée qui témoigne vraisemblablement de modifications chimiques importantes. Cette couleur bleutée a également été observée en démontant la cellule couche mince avec le LiClO<sub>4</sub>. En revanche, il ne semblait pas y avoir de matériau présent sur le Celgard.

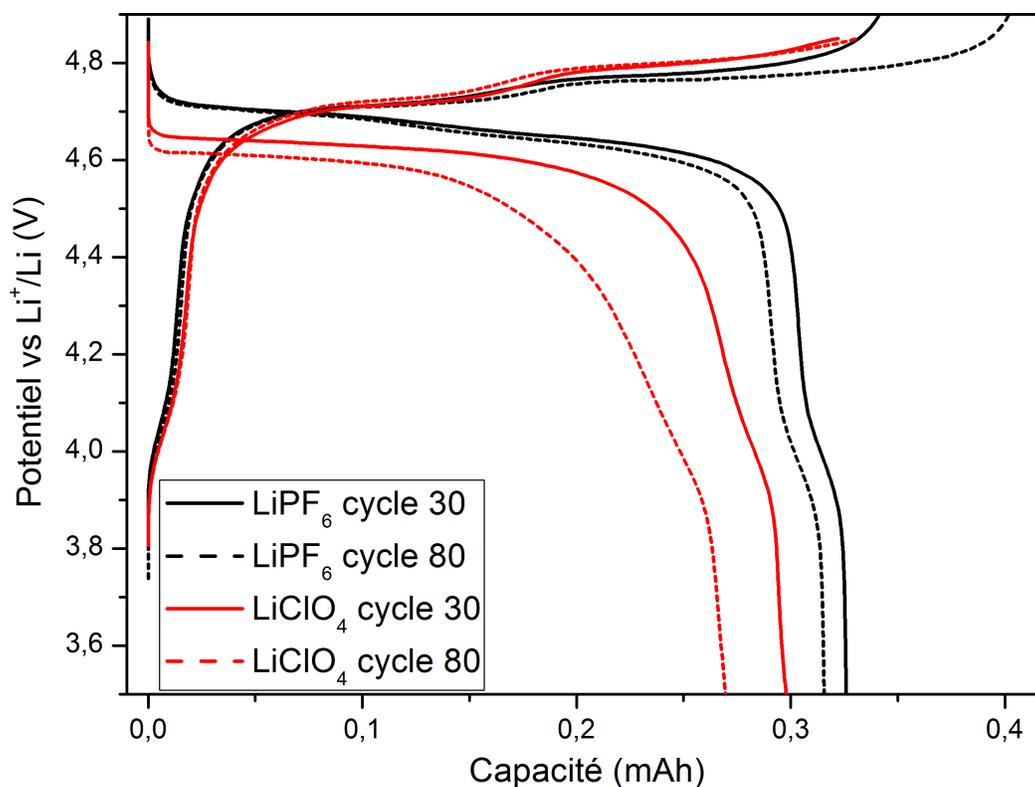


FIGURE 3.26 – 30<sup>ème</sup> (trait plein) et 80<sup>ème</sup> (pointillé) cycle de charge/décharge pour les cellules assemblées avec l'électrolyte contenant LiPF<sub>6</sub> (noir) ou LiClO<sub>4</sub> (rouge) (C/5, D/5)

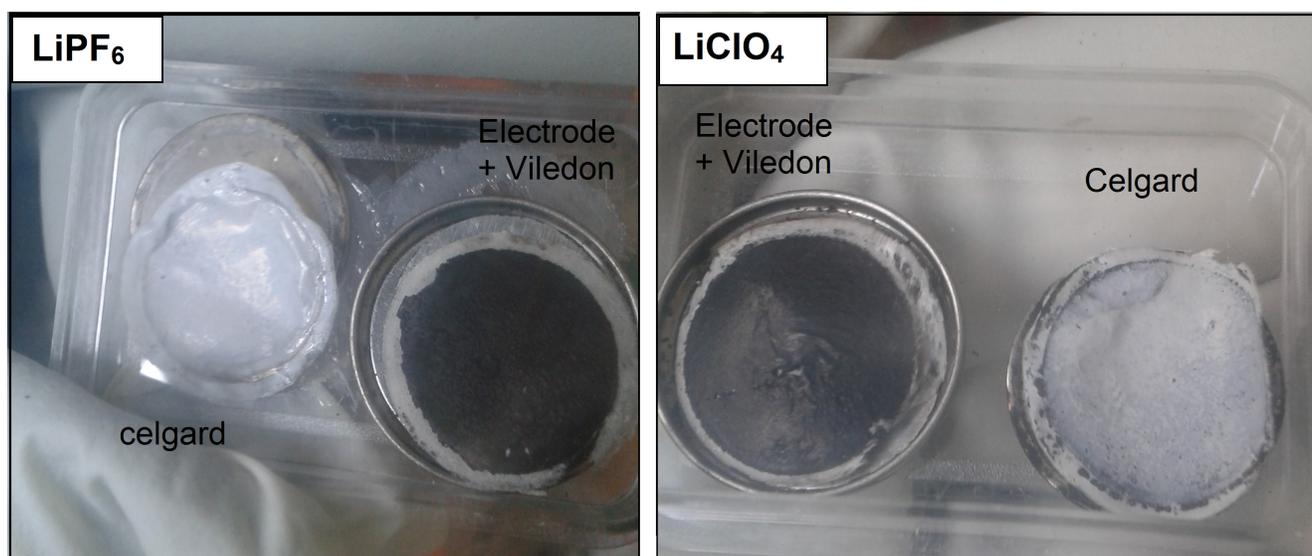


FIGURE 3.27 – Photos des électrodes contenant soit le sel LiPF<sub>6</sub> (gauche), soit LiClO<sub>4</sub> (droite), démontées après 80 cycles de charge/décharge.

Afin de confirmer que la possible formation de HF avec les sels fluorés n'est pas la raison principale de la perte de capacité, nous avons effectué un dosage par ICP-MS (Spectroscopie de masse à plasma à

couplage inductif, cf. annexe B.3) du manganèse réduit sur le lithium après 80 cycles de charge/décharge. La quantité de manganèse observée est trois fois supérieure pour le système contenant le  $\text{LiClO}_4$ . Cette approche confirme donc les premiers résultats obtenus sur couches minces, et remet en cause un phénomène couramment admis dans la littérature [194, 130], à savoir que le HF est le principal responsable de la dissolution des métaux de transition. En revanche, nos résultats démontrent l'existence d'une forte corrélation entre l'oxydation de l'électrolyte et la perte de capacité du matériau actif LNMO. Les produits de décomposition de l'électrolyte, et pas que le HF, seraient donc les moteurs de la déstructuration de surface et de la dissolution des métaux de transition du LNMO. Pour aller plus loin dans cette analyse, nous avons étudié ces processus à plus basse température.

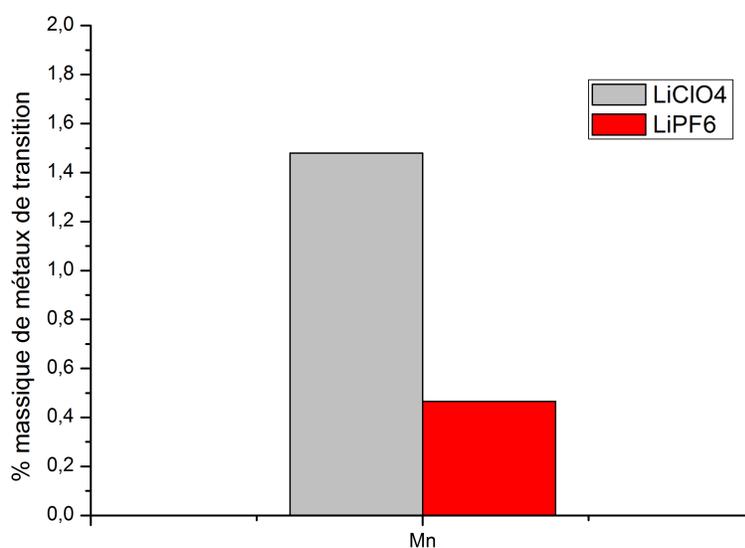


FIGURE 3.28 – Pourcentage massique de Mn réduit sur le lithium avec le  $\text{LiClO}_4$  (gris) et avec le  $\text{LiPF}_6$  (rouge) après 80 cycles de charge-décharge.

### 3.2.8.2 Influence de la température

D'après les observations réalisées dans la section 3.2.5, il semblerait qu'une température de travail comprise entre 0 et 10°C permette de limiter fortement la dégradation de l'électrolyte. Dans la littérature [183, 144, 281, 130], de nombreux travaux décrivent l'impact d'une élévation de la température (généralement comprise entre 40 et 60°C) sur la dégradation de l'électrolyte et du matériau actif, mais aucune, à notre connaissance, n'étudie l'impact d'une faible température sur la dégradation de l'électrolyte et la cyclabilité du matériau LNMO. On peut cependant noter les travaux menés par Xia et al. [282] en 1997,

qui ont montré une meilleure rétention de capacité du  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cyclé à  $0^\circ\text{C}$ . C'est pourquoi, de façon complémentaire aux mesures effectuées à 0 et  $10^\circ\text{C}$  dans la partie 3.2.5, nous avons comparé la cyclabilité, l'auto-décharge et les performances en puissance d'électrodes LNMOso à  $5^\circ\text{C}$ .

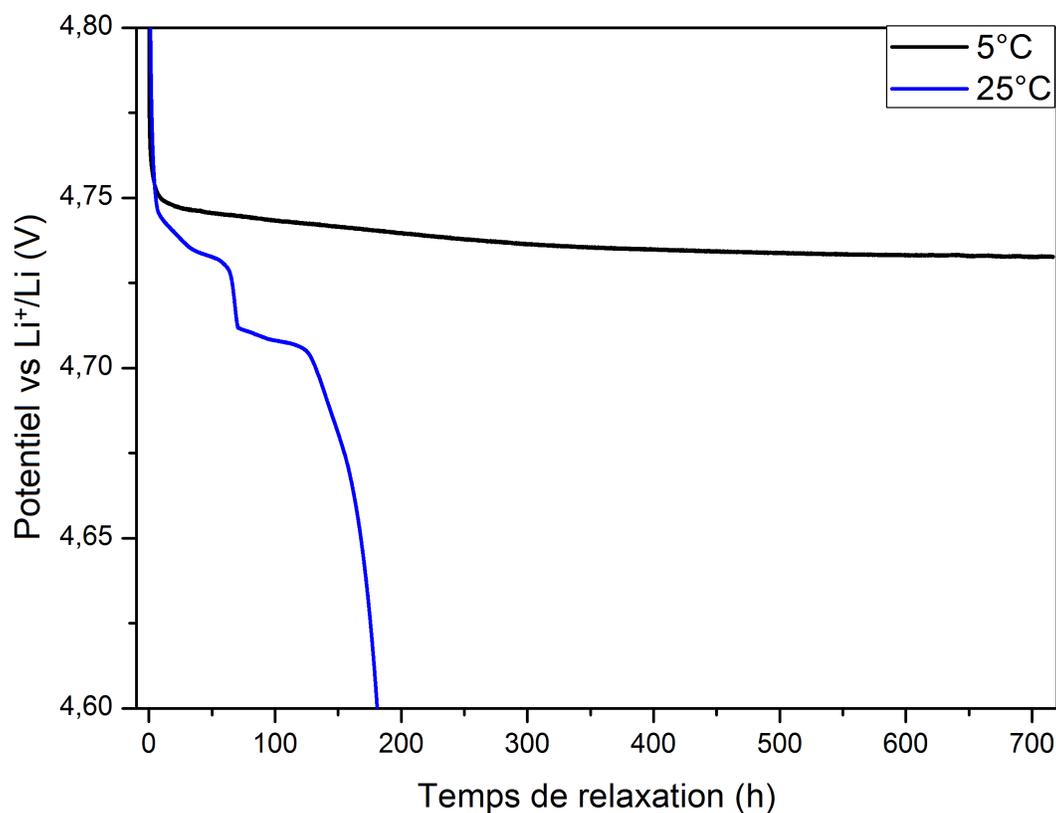


FIGURE 3.29 – Courbes d'auto-décharge d'électrodes de LNMO vs Li à  $5^\circ\text{C}$  (noir) et  $25^\circ\text{C}$  (bleu).

Pour comparer l'auto-décharge du matériau, deux électrodes, l'une à  $5^\circ\text{C}$  et l'autre à  $25^\circ\text{C}$ , ont été complètement chargées et amenées à  $4,9\text{ V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  puis laissées à l'OCV avec un suivi du potentiel. Les résultats de cette expérience sont présentés sur la figure 3.29. L'électrode à  $25^\circ\text{C}$  subit une auto-décharge relativement rapide puisqu'en 70 heures l'électrode atteint la fin du premier plateau, correspondant à une stoechiométrie  $\text{Li}_{0.5}\text{NMO}$ . On peut donc estimer le courant d'auto-décharge pour ce plateau à du C/140 soit  $1,7\ \mu\text{A}$ . Cette valeur est tout à fait concordante avec notre estimation du courant de corrosion (cf. partie 3.2.4). L'électrode est complètement déchargée en 193 heures, soit 127 heures pour l'auto-décharge du deuxième plateau. Cela confirme au passage notre hypothèse que les courants de corrosion sont fortement impactés par le potentiel puisqu'il passe de  $1,7\ \mu\text{A}$  à  $4,73\text{ V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , à  $0,8\ \mu\text{A}$  à  $4,71\text{ V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

En parallèle, l'électrode maintenue à  $5^\circ\text{C}$  ne subit qu'une auto-décharge minime puisque le potentiel est toujours de  $4,733\text{ V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  après 716 heures d'OCV. La stoechiométrie correspondante a pu être

estimée grâce à la courbe de potentiel d'équilibre en décharge à 0°C (figure 3.16), et correspondrait à environ  $\text{Li}_{0.25}\text{NMO}$ , soit un courant de l'ordre de  $0.08 \mu\text{A}$ . Cette expérience et celles réalisées sur le GITT en partie 3.2.5 prouvent qu'il y a une augmentation de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte LP30 lors de son utilisation à basse température.

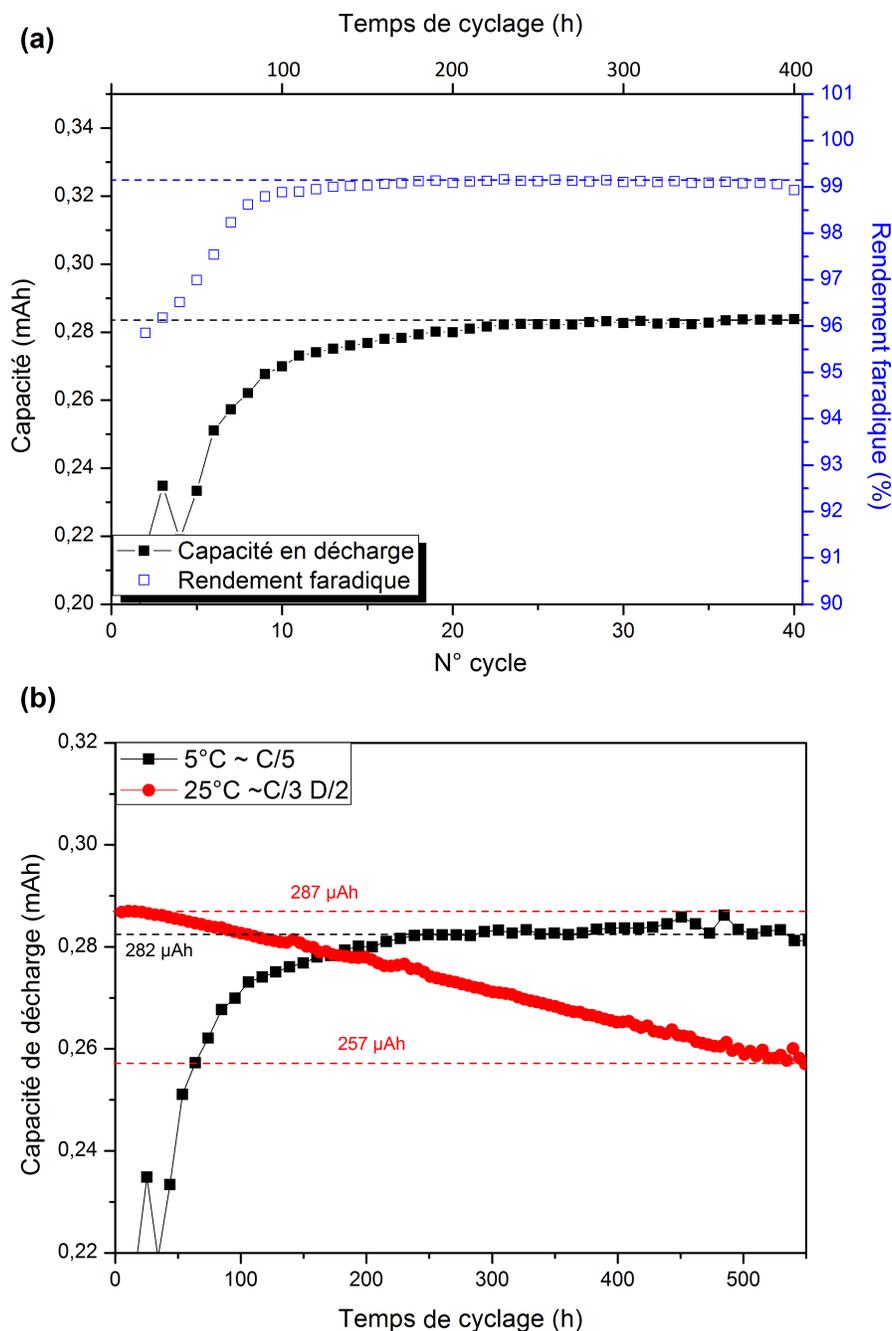


FIGURE 3.30 – (a) Cyclabilité et rendement faradique d'une cellule LNMO vs Li à 5°C ( $\approx C/5$ ; entre 3.5 et 4.9 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) et (b) comparaison avec la cyclabilité d'une cellule identique à 25°C.

Une autre électrode LNMOso a été cyclée à 5°C à régime constant ( $\approx C/5$ ), entre 4,9 et 3,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

La capacité de décharge et le rendement faradique associé sont présentés sur la figure 3.30-(a). Sur les 10 premiers cycles, la capacité de décharge ainsi que le rendement faradique sont faibles mais s'améliorent rapidement. Cela peut être dû à un moins bon mouillage de l'électrolyte à 5°C qu'à 25°C, qui prend un certain temps pour atteindre toutes les porosités. Passé le dixième cycle jusqu'au vingtième, la capacité et le rendement faradique s'améliorent encore pour atteindre 0,28 mAh et 99,2%, respectivement. Aucune perte de capacité n'est observée sur les cycles suivants. Cette cyclabilité a été comparée à une électrode cyclée à 25°C, à un régime de C/3 et D/2 (figure 3.30-b). On peut voir qu'en 550 heures de cyclage la batterie à 25°C a perdu 10 % de sa capacité de décharge alors que la batterie à 5°C n'a rien perdu. Ainsi, il apparaît clairement que l'amélioration du rendement faradique et la cyclabilité sont directement liées à la diminution de l'oxydation de l'électrolyte. On peut donc conclure clairement que la perte de capacité est directement corrélée à la réactivité de l'électrolyte à la surface du matériau actif. Cette réaction étant fortement ralentie à 5°C, le matériau d'électrode ne subit presque pas de corrosion et donc ne perd pas de capacité en cyclage.

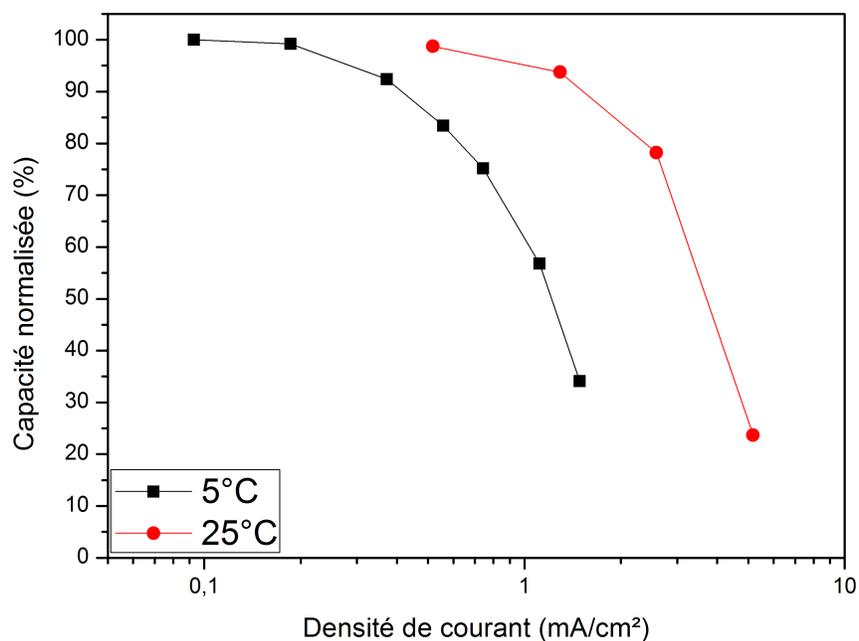
Par analogie à ce qui a été fait sur le  $\text{LiCoPO}_4$ , des courants de corrosion et d'auto-décharge ont pu être calculés. Le tableau 3.7 répertorie les principales différences de fonctionnement à 5°C et 25°C. On peut voir qu'à 5°C, le rendement est de 99,2 % à C/5 ce qui implique la présence d'un faible courant de corrosion. Entre 25 et 5°C, ce courant de corrosion est diminué d'un facteur 7, tandis que le courant d'auto-décharge est diminué d'un facteur supérieur à 12. Il aurait été particulièrement intéressant de quantifier la dissolution des métaux de transition après cyclage long à 5°C. Malheureusement, cela n'a pu être fait par manque de temps. Il serait également intéressant d'observer les effets de faible température sur des batteries complètes LNMO/graphite, en espérant obtenir une plus faible consommation de lithium actif et donc un gain de cyclabilité.

Au cours du cyclage long, on peut voir que la capacité maximum de décharge de la batterie à 5°C est presque égale à la capacité initiale de décharge à 25°C. Cependant, la batterie à 5°C est cyclée à plus faible régime (C/5 contre C/3, D/2). Afin d'étudier l'influence de la température sur les performances de la batterie, des tests en puissance ont été menés (figure 3.31). Une plus faible température affecte négativement les performances en puissance de la batterie, comme on pouvait s'y attendre. A  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , soit environ 4D, la capacité restituée est de 95 % à 25°C contre seulement 60 % à 5°C. A  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (env. 8D), la batterie à 5°C ne peut pas restituer de capacité tandis qu'à 25°C, celle-ci est toujours de 85 %.

Grâce à ce jeu de données en puissance, la méthode du temps de Sand a de nouveau été appliquée pour calculer le coefficient de diffusion. La figure 3.32 présente l'évolution du temps de Sand en fonction

Température	25°C	5°C
Rendement faradique moyen (%)	95.3 (C/5)	99.2 (C/5)
Courant de corrosion ( $\mu\text{A}$ )	2.35	0.47
Courant d'auto-décharge ( $\mu\text{A}$ )	1.25	$\leq 0.1$
Rapport du courant d'auto-décharge sur courant de corrosion	$\approx 0.5$	$\approx 0.2$

TABLEAU 3.7 – Comparaison des réactions parasites à 5 et 25°C sur des cellules LNMO vs Li.

FIGURE 3.31 – Performances en puissance de cellules LNMO vs Li à 5°C (noir) et 25°C (rouge) entre 3.5 et 4.9 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , charge en  $\approx C/5$ .

de l'inverse du carré du courant. Le fit linéaire réalisé pour des rendements inférieurs à 75 % est très satisfaisant. La pente obtenue est de  $5,66 \cdot 10^{-4} \text{ A}^2 \cdot \text{s}$ , ce qui conduit, grâce à l'équation 3.6, à une valeur de  $\widetilde{D}_{\text{moy}}$  égale à  $5,06 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette valeur est 4 fois inférieure à celle obtenue à 25°C ( $2,13 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). La température affecte donc les propriétés de transport en abaissant notamment le coefficient de

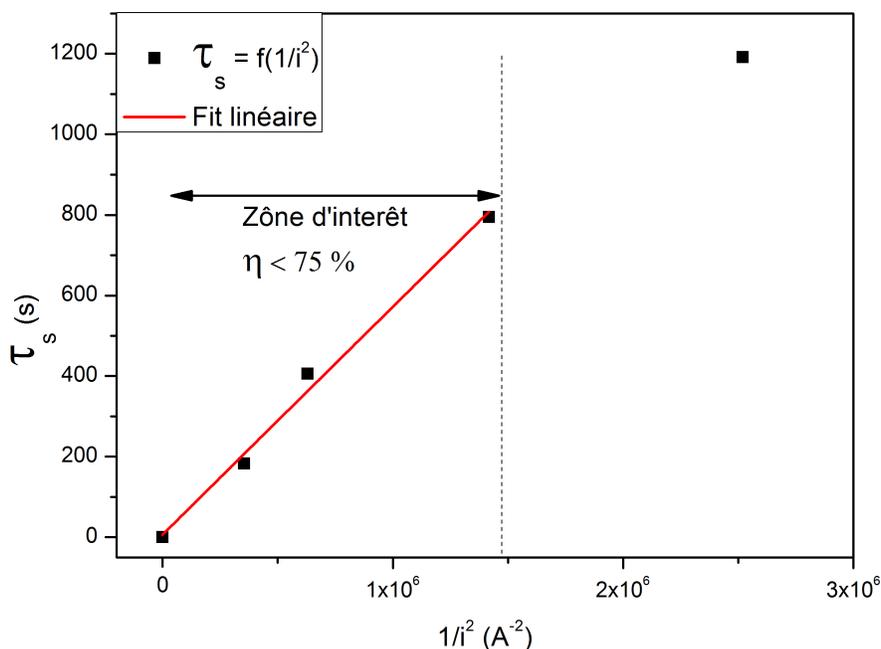


FIGURE 3.32 – Évolution du temps de Sand en fonction du courant imposé (LNMOso, 5°C).

diffusion du lithium dans la phase solide, cependant les performances remarquables du matériau LNMO à 25°C permettent de restituer une capacité acceptable lors d'utilisation en puissance à 5°C.

### 3.3 Conclusion

En conclusion, nous pouvons confirmer que le matériau  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  est un excellent candidat pour mettre au point des batteries à haute densité d'énergie. Ses très bonnes propriétés intrinsèques de conduction ionique et électronique lui valent un attrait tout particulier pour des applications en puissance. Dans le cas d'électrode composite, le courant d'échange à la surface du matériau avec un électrolyte type LP30 semble suffisamment élevé pour ne pas être limitant, sauf peut-être avec l'utilisation d'un matériau de taille de grain nanométrique. En revanche, l'utilisation d'électrolyte à un potentiel supérieur à leur fenêtre de stabilité génère une réactivité interfaciale nocive pour le matériau et la cyclabilité de la batterie.

Nous avons pu montrer que la perte de capacité du matériau en cyclage est entièrement due à la réactivité de l'électrolyte et à la génération de produits de dégradation. L'acide fluorhydrique souvent cité comme responsable de cette perte de capacité ne semble pas avoir un effet particulièrement marqué. La fenêtre de stabilité de l'électrolyte peut être augmentée en abaissant la température de fonctionnement de la batterie. Lorsque la dégradation de l'électrolyte est limitée, celle du matériau aussi, ce qui prouve que

la structure du matériau LNMO ne présente pas d'instabilité particulière en cyclage. Cette diminution de la température affecte les propriétés de transport du matériau, mais elles restent acceptable même à 5°C. D'un point de vue pratique, les résultats montrent que pour des applications en conditions relativement froides, le couple LNMO/LP30 serait pertinent.

# Conclusion générale

Le développement des travaux présentés dans ce mémoire s'est articulé en deux parties principales :

- L'étude systématique de couches minces de matériaux à haut potentiel, le  $\text{LiCoPO}_4$  et le  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , fabriquées par pulvérisation électrostatique
- L'étude systématique d'électrodes composites fonctionnelles de  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ .

Les matériaux  $\text{LiCoPO}_4$  et  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  exempts d'additifs ont été déposés avec succès par pulvérisation électrostatique. La structure et la morphologie des couches minces obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X, microscopie à balayage et spectroscopie Raman. La présence d'interphase entre les couches minces et le substrat d'acier inox, survenant lors des recuits à haute température, a été observée et évaluée par microscopie STEM-EDX. Les électrodes ont ensuite été assemblées en pile bouton avec un électrolyte composé de LP30 ( $\text{LiPF}_6$  1M dans EC/DMC 1 :1), et l'activité électrochimique par rapport au lithium des différents matériaux a été caractérisée par spectroscopie d'impédance et cyclage galvanostatique.

Une approche très simple basée sur la séparation des courants faradiques et des courants parasites nous a permis d'extraire, à partir des rendements faradiques lors de cyclage à différents régimes, un courant de corrosion. Ce courant s'avère être non négligeable lorsque le potentiel de la cellule atteint 4.7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  dans un électrolyte type LP30, et semble peu dépendant de la nature chimique de l'électrode positive. En revanche, il semble directement proportionnel à la surface électro-active du matériau. Cette corrosion a également été mise en lien avec la perte de capacité observée lors de cyclage long du matériau actif. Cette dernière semble représenter entre 2 et 8 % du courant de corrosion dans le cas d'électrodes composites de LNMO. Le rendement faradique comprend donc deux composantes. La première, majoritaire, est liée à l'oxydation de l'électrolyte et la deuxième, minoritaire, à la corrosion du matériau actif. Il a également pu être démontré par l'utilisation d'un électrolyte sans fluor, que la formation de HF dans le LP30, souvent cité comme responsable de la perte de capacité, n'est pas le phénomène prédominant menant à la

dégradation des performances. Cette dernière résulte plus vraisemblablement de la corrosion du solvant qui entraîne une déstabilisation de l'interface du matériau actif. Nous avons enfin pu montrer qu'en diminuant la température de fonctionnement, l'électrolyte ne subit presque plus de corrosion à haut potentiel, ce qui résulte dans un gain de cyclabilité du matériau actif, avec un rendement de 99,3 % sur 50 cycles.

Les résultats obtenus sur couches minces et électrodes composites sont globalement bien corrélés, et notamment les processus de dégradation qui sont clairement attribuables à l'instabilité de l'électrolyte et non intrinsèques à la structure du LNMO. D'après ces résultats, nous pouvons proposer une nouvelle interprétation quand à la différence de cyclabilité entre les structures spinelle désordonnées et ordonnées. Il est possible que la déstructuration de la surface de l'électrode soit plus néfaste et/ou prononcée lorsque la structure présente des domaines ordonnées (chemins de diffusion rendus moins accessibles et/ou changements structuraux facilités avec le spinelle ordonné.)

Afin de protéger les interfaces des matériaux actifs, nous avons tenté de produire des SEI artificielles par dépôt de couches nanométriques d'oxydes par Atomic Layer Deposition. Cette stratégie a montré des résultats encourageants sur le  $\text{LiCoPO}_4$ . En effet, le dépôt d'alumine ou de  $\text{TiO}_2$  a permis d'améliorer le rendement, donc de limiter la corrosion de l'électrolyte, ce qui a permis de gagner en cyclabilité. En revanche cette stratégie a été appliquée sans succès sur le LNMO. En effet, malgré différentes chimies et épaisseurs déposées, la protection de l'interface n'a permis ni d'améliorer le rendement, ni de changer la cyclabilité du matériau actif. Il est possible que la nature chimique de la couche déposée sur LCP ou sur LNMO ne soit pas identique et conduise donc à ces résultats différents.

Une étude détaillée de l'impédance des cellules à différents états de charge a été réalisée. Afin d'attribuer de manière univoque les différentes contributions des éléments de la cellule à l'impédance totale, des cellules symétriques d'électrodes Li/Li et positive/positive ont d'abord été caractérisées. A partir de ces données, un circuit électrique a pu être proposé, et nous a permis d'analyser tous les spectres d'impédance obtenus. Grâce à cela, une étude approfondie des cinétiques interfaciales du matériau LNMO a été menée à différentes températures, et à différents degrés de lithiation. Cette étude a permis de montrer une forte dépendance de la résistance de transfert de charge avec la composition en lithium, et ainsi d'extraire des valeurs de densité de courant d'échange pour les différents couples redox du matériau LNMO, ainsi que les énergies d'activation associées à ces différents processus, mais également de déterminer l'impact de la dégradation de l'électrolyte sur le transfert de charge à la positive et sur les résistances de SEI à 25°C.

Les processus diffusionnels ont pu être estimés grâce aux techniques de titration intermittente galvano-

statique. Le modèle couramment utilisé est explicité en détail, et notamment les limites de son application sont discutées, dans le cas d'électrodes composites. Il s'avère que la robustesse du modèle permet de prédire assez justement les différentes valeurs thermodynamiques, même lorsqu'il est appliqué sur des systèmes dont la géométrie n'est pas celle pour laquelle il a été conçu. Nous avons pu montrer que les phénomènes d'attraction/répulsion électrostatique, traduits par le coefficient d'activité thermodynamique, influent sur la dynamique de mobilité du lithium, selon l'état de charge globale du matériau (nombres de lithium dans la phase). Une fois ces effets soustraits, le coefficient de diffusion thermodynamique a pu être estimé. Il semble globalement constant sur la majorité de la délithiation ( $0.2 \leq \delta \leq 0.8$ ), avec comme valeur moyenne  $5 \pm 3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , déterminée à la fois sur couche mince et composite.

Enfin, une approche très simple, basée sur le temps de Sand et les décharges en puissance, est proposée pour déterminer un coefficient de diffusion apparent moyenné sur l'ensemble de la délithiation. Ce modèle prédit assez justement un coefficient de diffusion qui reflète l'ensemble des processus limitants de la cellule.

Les perspectives qu'offre ce travail de thèse sont nombreuses, autant en terme d'études fondamentales que d'amélioration des performances, avec notamment :

- Calculer un coefficient de symétrie et une constante réactionnelle associés au courant d'échange dans le cas des couches minces et des électrodes composites.
- Appliquer le modèle du temps de Sand à d'autres matériaux actifs, différents grammages et différentes tailles de grain afin d'en vérifier la robustesse.
- Appliquer un modèle de diffusion sphérique aux mesures de GITT sur électrodes composites pour comparer avec les valeurs obtenues ici en géométrie plane.
- Caractériser la stabilité interfaciale apportée par une diminution de la température de fonctionnement de la cellule, et déterminer la température critique où la dégradation de l'électrolyte, et par conséquent du matériau actif, devient notable.
- Tester une cellule haut potentiel complète (LNMO vs graphite) à basse température pour voir si cette stratégie permet également de limiter la consommation de lithium actif.
- Développer de nouveaux électrolytes/additifs pour augmenter la fenêtre électrochimique et/ou limiter la corrosion de ces derniers.
- Tester d'autres matériaux de SEI artificielle que  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  afin de stabiliser les interfaces.



# Annexe A

## Techniques de dépôts

### A.1 Dépôt de couche mince par pulvérisation électrostatique (Electrostatic Spray Deposition ou ESD)

Le principe de base du spray électrostatique consiste en la génération d'un aérosol à partir d'une solution de précurseurs partant d'une aiguille vers un substrat chauffé, quand une haute tension est appliquée entre ces deux derniers. La solution est constituée d'un mélange de sels inorganiques dissous dans un mélange de solvants organiques. A cause de la différence de potentiel appliquée, l'aérosol, composé de gouttelettes électriquement chargées, est attiré par le substrat chauffé et relié à la masse. Ensuite, plusieurs étapes se succèdent telles que le transport, l'étalement, le séchage et la décomposition des gouttelettes sur le substrat chauffé. Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la figure A.1

#### A.1.1 Description de la technique ESD

La formation d'un aérosol par un champ électrique est appelée l'électro-nébulisation. Ce processus est gouverné par les propriétés physiques du liquide telles que la tension de surface, la viscosité, la densité et la conductivité électrique. Il dépend aussi du diamètre de l'aiguille, de la force électrostatique, et du débit de la solution. Ainsi, lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre le substrat métallique et la pointe de l'aiguille métallique, le champ électrique  $E_c$  à la pointe de l'aiguille peut être calculé grâce à l'équation A.1 :

$$E_c = \frac{V_c}{r_c \ln \frac{4d}{r_c}} \quad (\text{A.1})$$

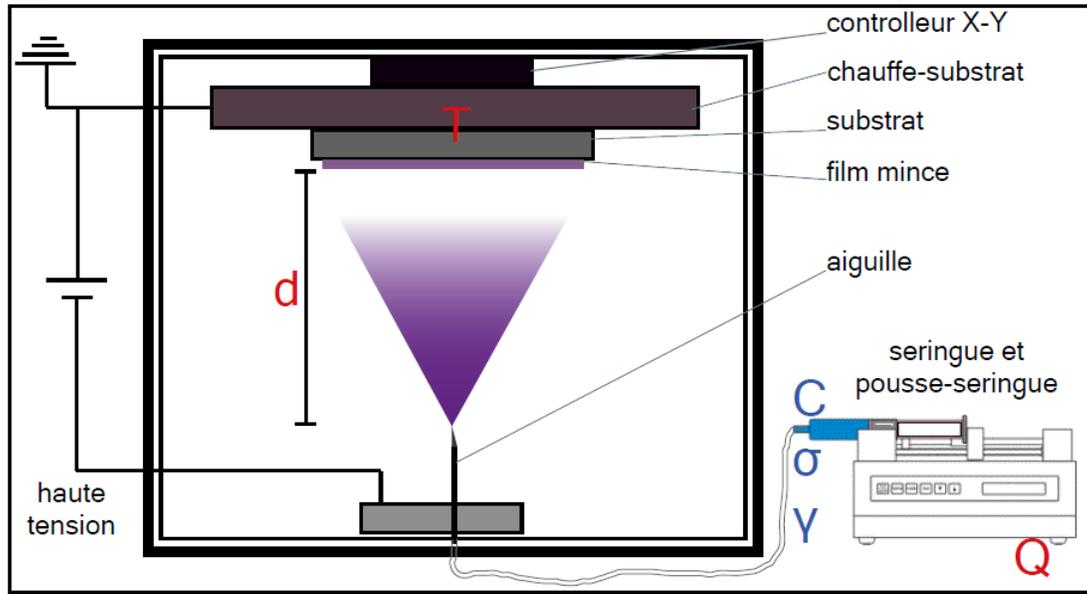


FIGURE A.1 – Schéma de la technique de spray électrostatique avec en rouge les paramètres de dépôt tels que débit ( $Q$ ), température ( $T$ ), distance aiguille-substrat ( $d$ ) et en bleu les paramètres physico-chimiques de la solution avec la concentration ( $C$ ), la conductivité ( $\sigma$ ) et la tension superficielle ( $\gamma$ ).

où  $V_c$  est la différence de potentiel appliquée entre l'aiguille et le substrat,  $r_c$  est le rayon de l'aiguille et  $d$  la distance entre l'aiguille et le substrat. Cette tension fournit le gradient électrique nécessaire pour produire une séparation de charges à la surface du liquide.

Lorsque les espèces ioniques dans la solution émergent de la pointe de l'aiguille, elles suivent un mouvement électrophorétique en réponse au champ électrique imposé. Les ions de polarité opposée au champ électrique migrent vers l'intérieur de l'aiguille, tandis que les ions de même polarité que le champ s'éloignent de la pointe de l'aiguille, i.e., vers le substrat. Par conséquent les ions de même polarité sont enrichis à la surface du liquide sortant de l'émetteur. Le champ électrique qui pousse les ions est contrebalancé par la tension superficielle du liquide ( $\gamma$ ). Lorsque le champ électrique est suffisamment fort, la solution liquide fait saillie à la pointe de l'aiguille pour former un cône dynamique, appelé « cône de Taylor ». Le cône de Taylor idéal présente un angle de  $49,3^\circ$  (figure A.2).

Le champ électrique  $E_0$  nécessaire pour débiter l'électro-nébulisation est donné par l'équation A.2 :

$$E_0 = \frac{2\gamma \cos(49,3)}{\epsilon_0 r_c}^{1/2} \quad (\text{A.2})$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

A l'apex du cône de Taylor, le potentiel tend vers l'infini ce qui à pour conséquence l'allongement du

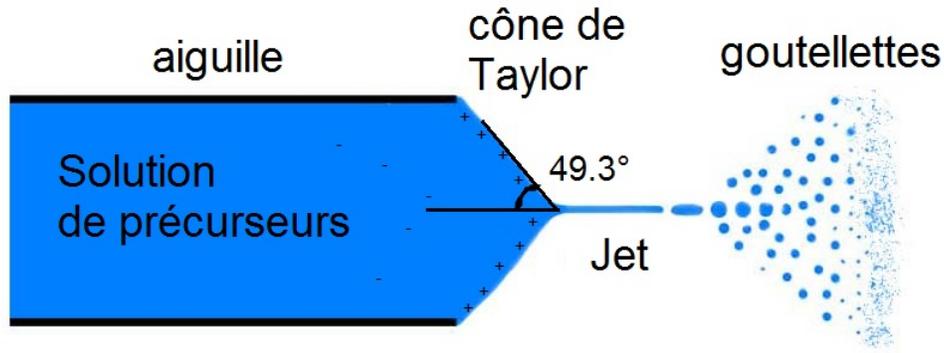


FIGURE A.2 – Schéma du phénomène de nébulisation électrostatique.

cône et la formation d'un fin jet. Celui-ci finit par se détacher et se disperse sous forme des gouttelettes primaires. Ganan-Calvo et al. [283] ont mesuré le diamètre  $d$  de ces gouttelettes primaires en fonction de la solution de précurseur. Elles sont généralement comprises entre 1 et 2  $\mu\text{m}$  et leur taille est proportionnelle au débit ( $Q$ ), à la conductivité ( $\sigma$ ) et à la permittivité de la solution ( $\epsilon_r$ ), selon la loi de proportionnalité A.3 :

$$d \propto \epsilon_r^{1/6} \frac{Q^{(1/3)}}{\sigma} \quad (\text{A.3})$$

Durant leur transport à travers les gaz à pression atmosphérique, les gouttelettes subissent une réduction de taille par évaporation du solvant, par conséquent la densité de charge par unité de volume augmente. Une gouttelette peut alors atteindre la valeur limite de Rayleigh et se briser alors en une multitude de nano-gouttes. La limite de Rayleigh est le point où les répulsions coulombiennes entre les charges égalent les forces cohésives de la tension de surface du liquide, définie par l'équation A.4.

$$q_{\text{Rayleigh}} = 8\pi(\gamma\epsilon_0 r_g^3)^{1/2} \quad (\text{A.4})$$

où  $r_g$  est le rayon de la goutte et  $q_{\text{Rayleigh}}$  le nombre de charges limite dans la goutte.

Quand une gouttelette chargée arrive en contact avec le substrat ou avec le début de formation de la couche mince, la gouttelette se décharge, la charge étant transférée au substrat mis à la masse. Ce processus est très rapide si le substrat est métallique, et donc avec une conductivité élevée. Dans ce cas, la morphologie de la couche n'est pas influencée par la décharge des gouttelettes. L'utilisation de substrat moins conducteur peut en revanche influencer la morphologie. Si l'évaporation du solvant n'est pas terminée quand l'aérosol atteint le substrat chauffé, la solution humidifie la surface du substrat ou de la couche déjà formée. La dissémination de la goutte va dépendre des coefficients interfaciaux de tension entre le substrat, l'atmosphère ambiante et la gouttelette liquide. Le type de substrat va donc également influencer ce processus, et donc la morphologie de la couche mince.

Une décomposition du soluté peut se produire avant le dépôt sur le substrat (quand la température est assez haute pour évaporer le solvant); dans ce cas des particules sèches arrivent sur le substrat et on obtient des structures granuleuses. Quand les gouttelettes arrivent sur le substrat sous forme liquide (à plus basse température) le processus d'étalement conduit à différentes morphologies, dépendantes de la vitesse de séchage.

### A.1.2 Contrôle des morphologies

Une grande variété de morphologies peut être obtenue [284, 285, 286], compte tenu du grand nombre de paramètres en jeu dans cette méthode de dépôt. On peut les regrouper en 3 familles principales : couches denses, couches poreuses en surface avec un fond dense et couches poreuses de type fractal. L'influence des propriétés physico-chimiques de la solution de précurseurs et des différents paramètres expérimentaux du procédé dans l'obtention de ces familles de morphologie a été caractérisée par Chen et al. [285] :

- La température est le paramètre principal qui influence la morphologie finale de la couche mince. Quand la température de dépôt augmente, la morphologie des couches déposées varie de dense à hautement poreuse.
- la température d'ébullition de la solution impacte également fortement la morphologie : des températures inférieures au point d'ébullition vont plutôt conduire à des morphologies denses tandis que des températures largement supérieures au point d'ébullition vont conduire à des morphologies très texturées.
- L'augmentation de la distance aiguille-substrat permet d'obtenir des morphologies plus poreuses car les gouttelettes ont le temps de sécher durant leur vol.
- Le temps de dépôt influe sur la porosité qui s'accroît pour des temps longs. La morphologie de la couche mince passe de relativement dense à poreuse car la dissémination des gouttelettes diminue à cause de la plus petite tension de surface de la couche déjà déposée. Ceci conduit au dépôt de petites particules, qui induit une augmentation de la rugosité de la surface, conduisant à un recouvrement préférentiel.
- La diminution de concentration de la solution de précurseur permet d'obtenir des morphologies plus denses.
- L'influence du champ électrique n'est pas très importante, cependant on peut légèrement augmenter la densité en augmentant le champ électrique.

Les avantages de cette technique sont :

- Un équipement simple et peu coûteux.
- Des dépôts réalisables sous atmosphère contrôlée ou non.

- Un contrôle facile de la morphologie des couches déposées.
- Une vitesse importante de dépôt, de la centaine de nm jusqu'à plusieurs  $\mu\text{m}$  par heure.
- Un large choix de précurseurs permettant la fabrication de nombreux composés.

Par exemple, durant cette thèse, cette technique a été utilisée pour déposer divers matériaux d'électrode tels que  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , mais également un conducteur ionique ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) ou encore des barrières de diffusion à base de Pt.

## A.2 Dépôt de couche mince par Atomic Layer Deposition (ALD)

L'ALD est une technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui repose sur une réaction solide/gaz irréversible, avec au moins deux composés gazeux injectés de façon séquentielle. Cette réaction est répétée de façon cyclique. Un cycle ALD consiste généralement en quatre étapes, comme l'illustre schématiquement la figure A.3-a : La première étape consiste en une réaction gaz-solide, c'est-à-dire la réaction de chimie-sorption du premier réactif (réactif A), typiquement un organo-métallique (étape 1). Cette étape est suivie d'un temps de purge pour éliminer le précurseur n'ayant pas réagi et les sous-produits gazeux (purge 2). L'étape suivante constitue la deuxième réaction gaz-solide, c'est-à-dire la réaction de chimie-sorption du second réactif (réactif B), généralement un réactif non métallique, tel qu'un oxydant pour former des oxydes ou un précurseur azoté pour viser la formation de nitrures (étape 2). Vient ensuite une nouvelle purge pour éliminer le précurseur n'ayant pas réagi et les sous-produits gazeux (purge 2b). Dans le cas d'une ALD idéale, les paramètres expérimentaux n'influencent pas sur la vitesse de dépôt, tant que les précurseurs sont injectés en excès, et que l'on se trouve dans la fenêtre ALD. Cette fenêtre, décrite dans la figure A.3-b, correspond à la gamme de température où la réaction est auto-limitante et conduit à une mono-couche de matériau par cycle. En réalité, ce cas est très rarement atteint et les vitesses de croissance obtenues sont généralement inférieures à une monocouche/cycle [207]. Plusieurs paramètres expérimentaux peuvent donc impacter la vitesse de croissance, tels que la pression dans le réacteur, la température des précurseurs et leur pression de vapeur saturante, la nature de la surface du substrat, les temps d'injection et de purge, etc. [206].

Un facteur qui dicte les propriétés des films ALD est la cristallinité du film déposé : selon qu'il soit amorphe ou cristallin, ou selon les phases présentes, les applications qui en découlent ne seront pas les mêmes. Des films amorphes sont souhaités, par exemple, comme barrières de diffusion, puisque les joints de grain fournissent généralement un chemin de diffusion préférentiel. Des films cristallins avec une phase bien spécifique sont souvent préférables pour leurs propriétés chimiques ou électriques. Il est difficile de

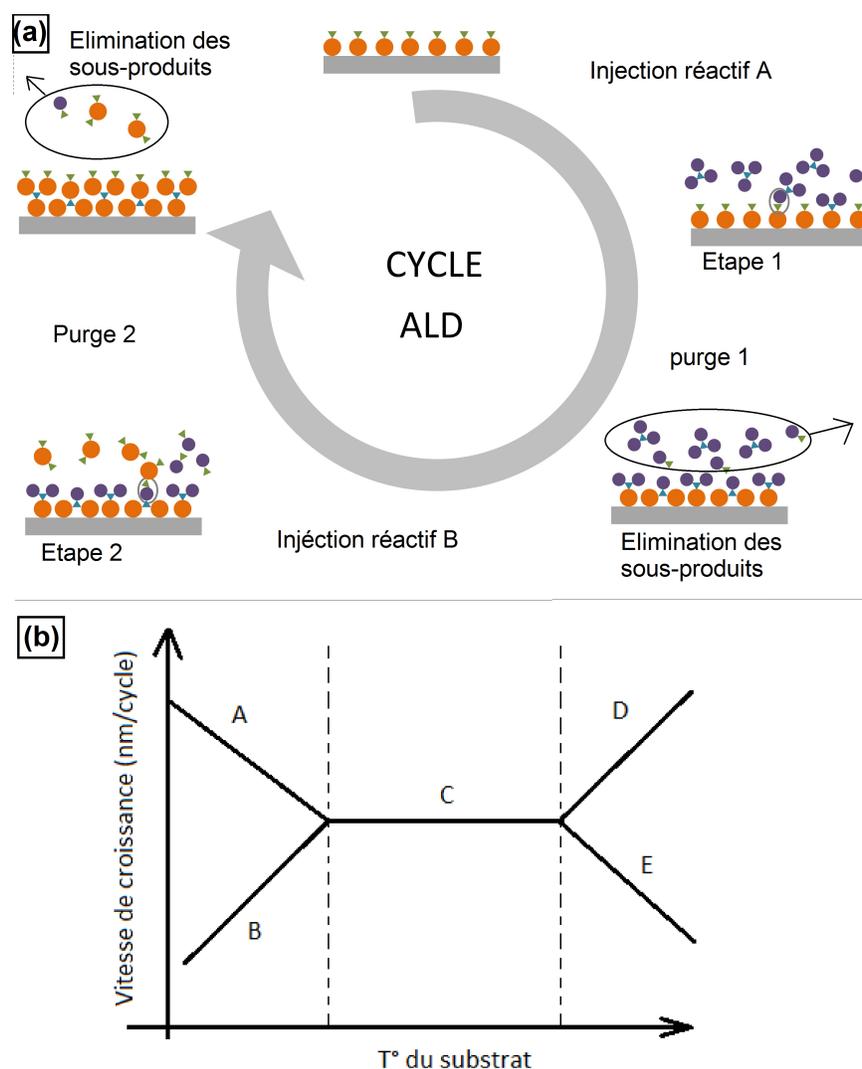


FIGURE A.3 – (a) Représentation schématique des différentes étapes constituant un cycle ALD et (b) Diagramme représentant les vitesses de croissance en fonction de la température. (A et B) Température de substrat trop faible menant à la condensation du précurseur (A) ou à une trop faible réactivité (B). (C) Gamme de température de dépôt ALD idéale (fenêtre ALD). (D et E) Température de substrat trop élevée entraînant un régime CVD (D) ou la décomposition du précurseur (E).

déterminer à l'avance si un processus ALD donné entraînera la formation d'un film amorphe ou cristallin, et dans le cas d'un film cristallin, quelles phase, orientation et taille de cristal seront obtenus.

### A.2.1 ALD thermique

Le bâti ALD thermique utilisé dans le cadre de cette thèse a entièrement été conçu au SIMaP. Les précurseurs utilisés sont le triméthylaluminium (TMA, Sigma-Aldrich,  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ , pureté 99.9+%) pour fabriquer l'alumine, l'isopropoxyde de titane(IV) (TTIP, Sigma-Aldrich,  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ , pureté 98% min.)

pour le  $\text{TiO}_2$  et l'isopropoxyde de vanadium(V) (VTIP, Strem chemicals, 98%+,  $\text{OV}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ) pour le  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Le  $\text{N}_2\text{O}$  est utilisé comme gaz oxydant, et l'argon comme gaz vecteur. Les précurseurs sont placés dans un bulleur thermostaté ou non. Les lignes amenant les précurseurs sont en général chauffées à  $70^\circ\text{C}$  afin d'éviter la condensation du précurseur. Les gaz réactifs arrivent par le dessus du réacteur, où une plaque chauffante placée au centre de ce dernier, permet de chauffer les échantillons à la température de réaction souhaitée, jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ . Les produits de réaction, vectorisés par les cycles de purges, sont amenés à un four de décomposition à  $500^\circ\text{C}$ . Le principal inconvénient de cette ALD thermique est le précurseur de  $\text{N}_2\text{O}$ , qui semble présenter une plus faible réactivité en dessous de  $200^\circ\text{C}$  que le processus TMA- $\text{H}_2\text{O}$  [287]. La température du substrat pour réaliser les films minces de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{TiO}_2$  a été fixée à 200 et  $250^\circ\text{C}$ , respectivement. La vitesse de croissance de ces films est de l'ordre de 0.08 et 0.07 nm/cycle ALD sur substrat de silicium, respectivement. Un exemple de détermination des paramètres de dépôt et de vitesse de croissance est présenté ci-après (partie A.2.4). En raison de la température élevée de réaction, cette ALD a uniquement été utilisée pour réaliser les dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{TiO}_2$  sur les couches minces de LCP et LNMO.

### A.2.2 ALD assistée par plasma (Plasma-Enhanced ou PE-ALD)

Le bâti PE-ALD du SIMAP est une ALD R200 Advanced Picosun System du fabricant finlandais Picosun. L'isopropoxyde de titane(IV) (TTIP, Sigma-Aldrich,  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ , pureté 98% min.) à été utilisé comme précurseur de titane et un plasma d'oxygène a été utilisé comme oxydant. Dans cette configuration le plasma est déporté et c'est la chute des ions et des radicaux oxygène sur le substrat qui permet l'oxydation de l'organométallique. Pour réaliser les dépôts de  $\text{TiO}_2$ , la température de substrat a été fixée à  $110^\circ\text{C}$  et la puissance du plasma oxygène à 2800 W. Le cycle ALD est composé de 2 secondes d'injection de TTIP, 6 secondes de purge, 6 secondes d'exposition au plasma  $\text{O}_2$  et à nouveau 6 secondes de purge. Ces paramètres de dépôt ont été optimisés sur substrat de silicium et sont censés conduire à une vitesse de croissance de 0.08 nm/cycle. Ces expériences d'optimisation sont explicitées en partie A.2.4. Ce résultat se retrouve sur électrode composite : la figures A.4-b présente la cyclabilité d'électrodes composites LNMO sonic protégées ou non par 50 cycles ALD de  $\text{TiO}_2$ . La perte de capacité est de nouveau identique pour les deux échantillons.

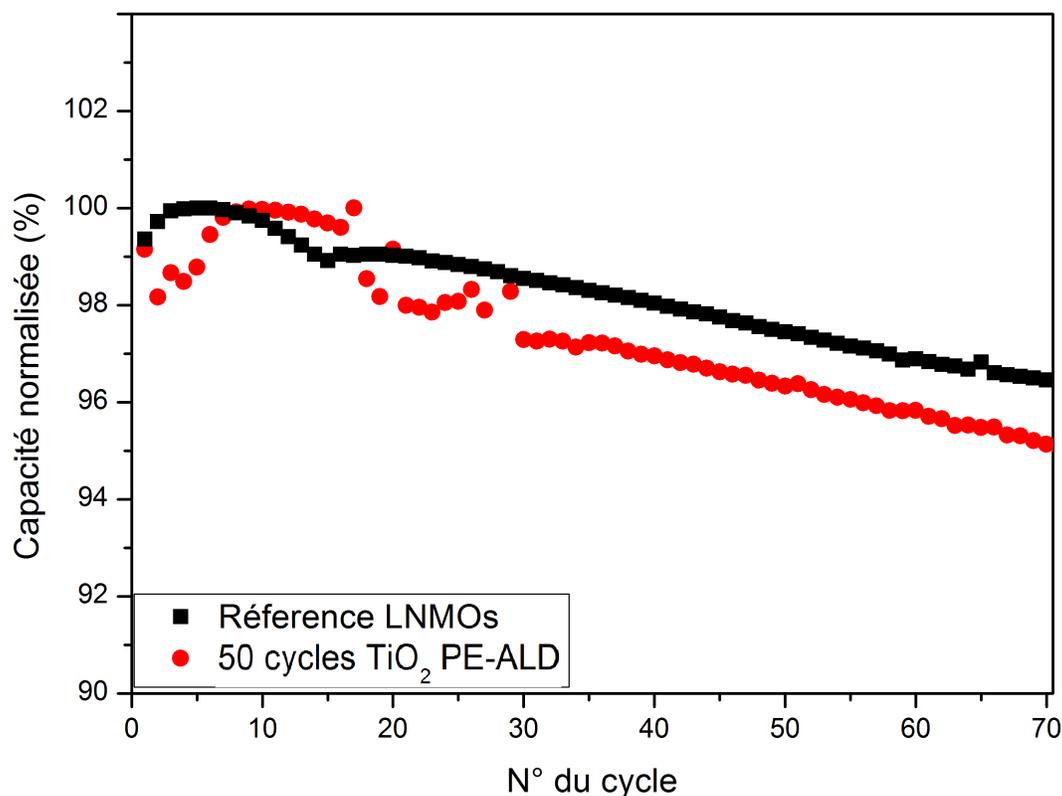


FIGURE A.4 – Tests de cyclage d'électrodes composites LNMOs, protégées par dépôt de TiO<sub>2</sub> par PEALD (régime C/3 D/2, 3-5 V vs Li<sup>+</sup>/Li)

### A.2.3 ALD spatiale

L'ALD spatiale (SALD) est une autre configuration de l'ALD, développée dans les années 1970 [288], où le dépôt n'est pas réalisé de façon séquentielle dans le temps mais dans l'espace. Pour cela, les différents gaz (précurseur A et B et gaz de purge) sont injectés en continu et c'est le substrat qui se déplace vers les différentes buses de gaz. Le schéma de ce type de bâti est présenté sur la figure A.5. Cette configuration permet d'obtenir des vitesses de croissance beaucoup plus élevées et ne requiert pas forcément l'utilisation d'un vide poussé, les dépôts pouvant même être réalisés à atmosphère ambiante. Cette technologie est promise à un avenir prometteur notamment en développement industriel pour les dépôts d'oxydes

Ce type d'ALD a été envisagé afin de réaliser des dépôts d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à basse température, compatible avec les électrodes composites. Les dépôts réalisés par SALD ont été effectués au LMGP grâce à David Munoz-Rojas. La configuration des buses de ce réacteur permet d'effectuer l'équivalent de 4 cycles ALD en un passage de substrat. Un cycle SALD correspond à un aller retour de substrat et donc à 8 cycles ALD classique. Des dépôts de 10 et 60 cycles SALD (correspondant donc à 80 et 500 cycles ALD) ont

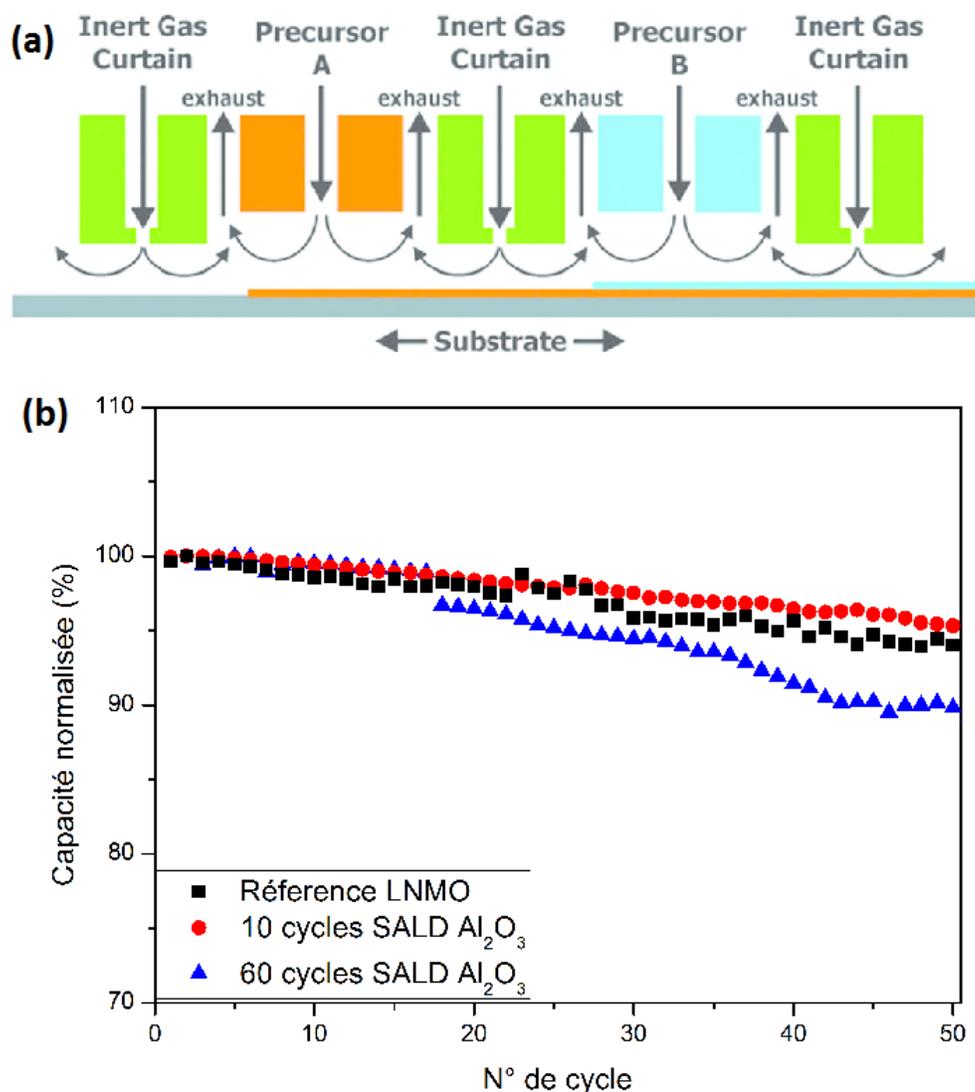


FIGURE A.5 – (a) Principe de fonctionnement d'un réacteur ALD spatial et (b) tests de cyclage d'électrodes LNMOso protégées par dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par SALD (régime C/3 D/2, 3-5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )

été effectués sur des électrodes composites de LNMOso, puis ces électrodes ont été testées par rapport au lithium. Une fois encore, comme indiqué sur la figure A.5-b, aucune amélioration significative n'a pu être observée, la perte de capacité étant très similaire pour les 3 échantillons.

#### A.2.4 Détermination de la vitesse de croissance

La vitesse de croissance moyenne (ou GPC pour growth per cycle) en fonction des conditions expérimentales peut-être déterminée en réalisant un dépôt suffisamment épais pour être caractérisé par microscopie à balayage, ellipsométrie ou réflectométrie. C'est cette dernière technique que nous avons appliquée pour déterminer les paramètres optimaux de dépôt dans le réacteur PE-ALD, ainsi que le GPC,

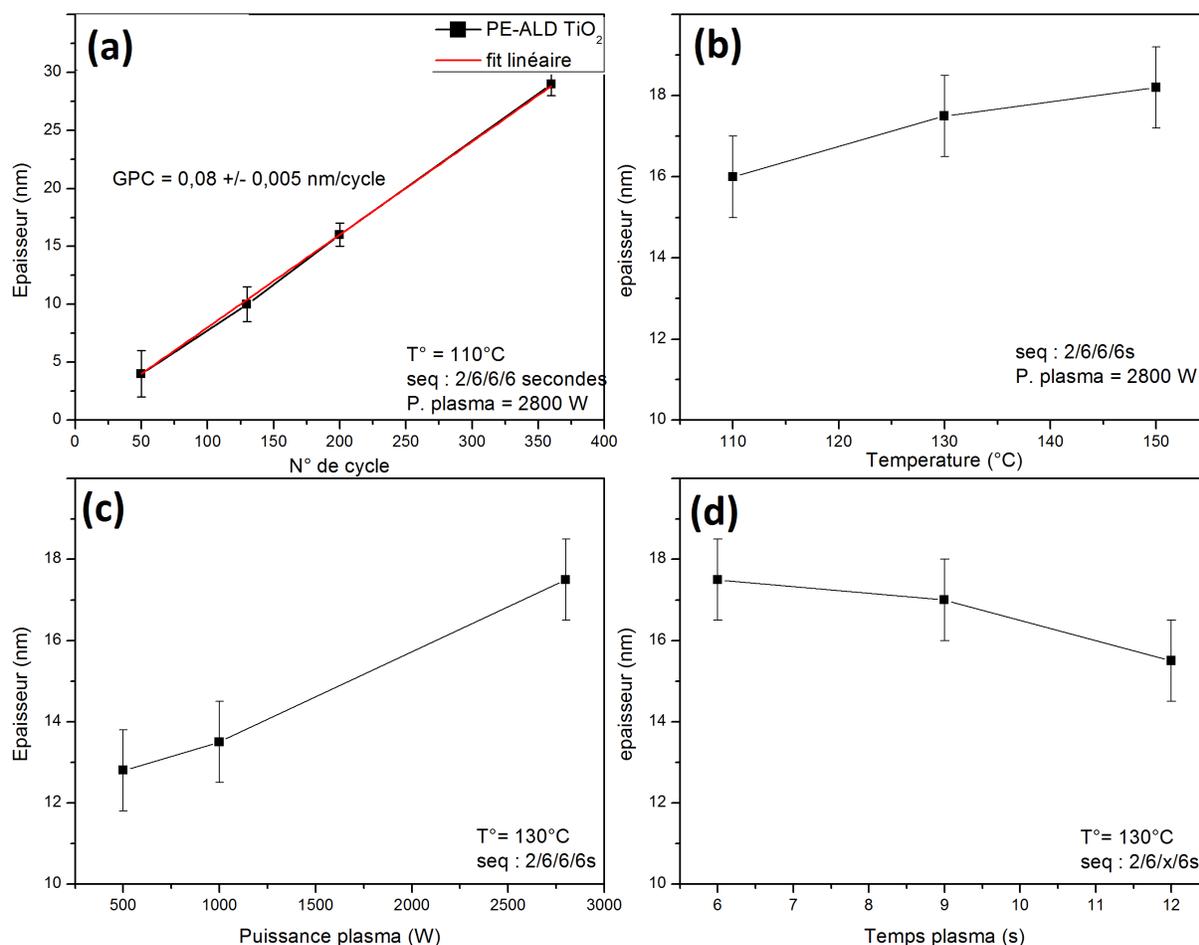


FIGURE A.6 – (a) Vitesse de croissance (GPC) en fonction du nombre de cycles de PE-ALD de TiO<sub>2</sub> sur substrat de silicium, et influence des paramètres de dépôt sur l'épaisseur de 200 cycles PE-ALD de TiO<sub>2</sub> : (b) Température de substrat (c) Puissance du plasma (d) Temps d'exposition au plasma. seq représente les temps d'injections de TTIP/purge/plasma O<sub>2</sub>/purge, respectivement.

présenté en figure A.6. Pour des conditions de dépôt telles que : température de substrat de 110°C, puissance de plasma de 2800 W et une séquence d'injection TTIP 2s /purge 6s / plasma O<sub>2</sub> 6s/ purge 6s, l'évolution de l'épaisseur de TiO<sub>2</sub> sur silicium, en fonction du nombre de cycles ALD, est bien linéaire avec un GPC de 0,08 nm/cycle. Sur les figures A.6-b,c,d on peut voir qu'une puissance de plasma élevé augmente fortement le GPC. L'élévation de la température de substrat augmente également le GPC dans une moindre mesure, tandis qu'un temps d'exposition au plasma plus long diminue légèrement le GPC. On voit bien ici l'intérêt de l'ALD assistée par plasma puisque l'on peut atteindre des GPC relativement élevées en comparaison du procédé thermique à la même température ( $\leq 0.01$  nm [207]). Le procédé semble donc parfaitement adapté pour le dépôt de films minces protecteurs d'électrodes composites contenant des polymères.

### A.2.5 Analyse de rugosité de surface par AFM

Afin de vérifier l'homogénéité des dépôts réalisés, des analyses AFM de surface ont été menées. La figure A.7 présente un résultat caractéristique obtenu lors de l'analyse d'un dépôt de  $\text{TiO}_2$  réalisé par PE-ALD. Deux paramètres importants permettent d'évaluer la rugosité de surface :  $R_a$ , la rugosité moyenne qui est un écart moyen arithmétique, défini par l'équation A.5 et  $R_q$ , la rugosité moyenne quadratique, défini par l'équation A.7.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j| \quad (\text{A.5})$$

avec

$$r_j = z_j - \bar{z} \quad (\text{A.6})$$

où  $z_j$  est la hauteur au point  $j$  et  $\bar{z}$  la hauteur moyenne d'une ligne.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2} \quad (\text{A.7})$$

On voit qu'ici la rugosité définie par ces deux paramètres est extrêmement faible ( $R_a = 0.12 \text{ nm}$  &  $R_q = 0.15 \text{ nm}$ ) ; on a donc un dépôt très homogène de  $\text{TiO}_2$  à la surface du silicium.

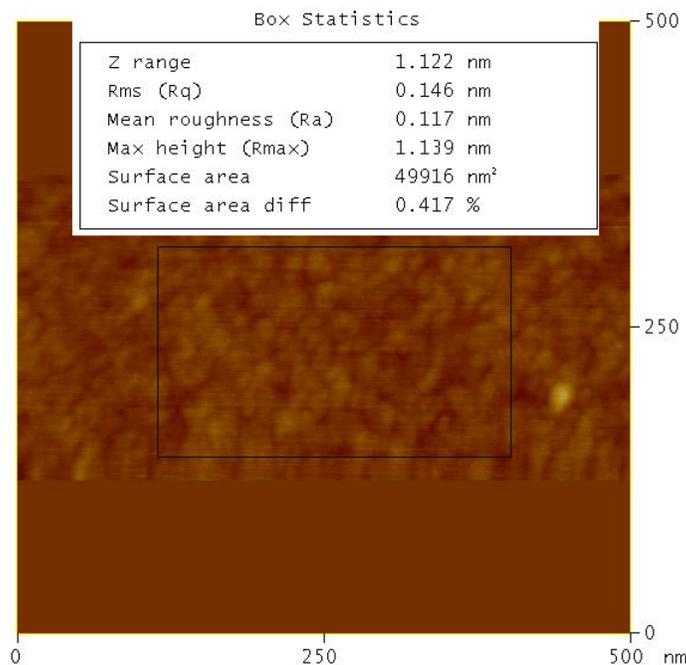


FIGURE A.7 – Analyse de la rugosité de surface de dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur silicium, réalisé par PE-ALD.

### A.2.6 Évaluation de la conductivité des couches ALD déposées

Afin d'évaluer la conductivité des couches de  $\text{TiO}_2$  déposées par ALD thermique, des mesures ont été réalisées, selon la procédure décrite en annexe C.3.2, sur des échantillons LNMO dont nous avons au préalable estimé la conductivité (cf. partie 2.3.4.2). Ces résultats sont compilés sur la figure A.8. Il s'avère qu'entre 5 et 10 cycles déposés (environ 0.35 et 0.7 nm, respectivement), la conductivité du matériau LNMO est très peu affectée. En revanche avec 50 cycles ALD de  $\text{TiO}_2$ , elle tombe à  $6,3 \pm 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ . Par soustraction de la conductivité du LNMO, et en admettant un modèle de conduction électronique linéaire (pas d'effet tunnel), on peut estimer grossièrement la conductivité de ces couches de  $\text{TiO}_2$  à environ  $5 \pm 4 \cdot 10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$  à 25 °C.

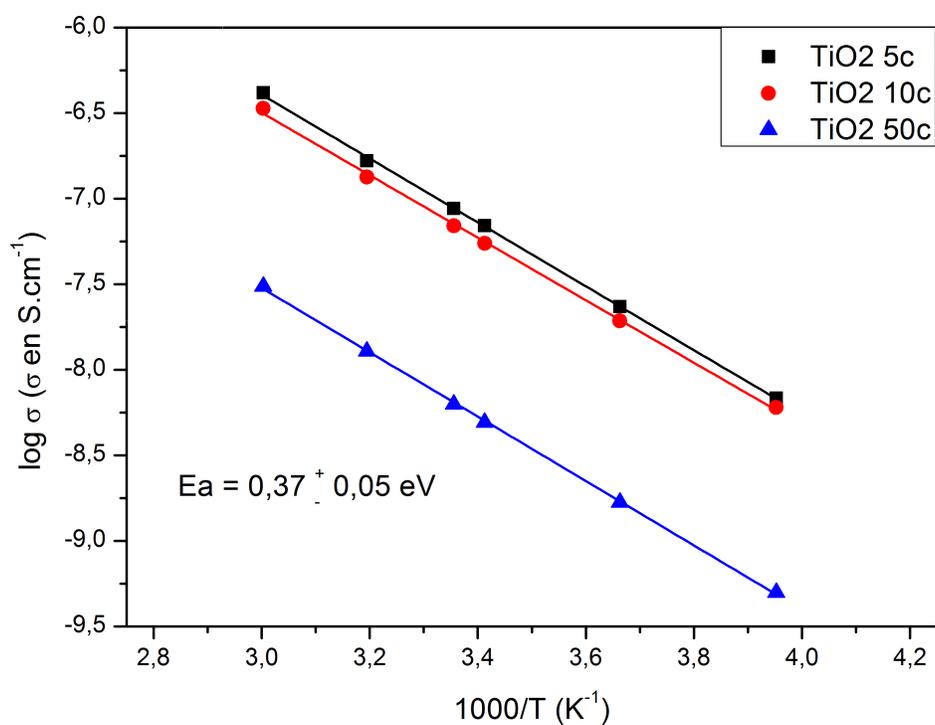


FIGURE A.8 – Conductivité du LNMO, en fonction de l'épaisseur de dépôt de  $\text{TiO}_2$ , en coordonnées d'Arrhenius.

## Annexe B

# Caractérisations structurales, physico-chimiques et texturales

### B.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est basée sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X avec les atomes d'un matériau solide cristallisé (dont l'organisation atomique présente un ordre à longue distance). Les plans cristallographiques dans lesquels sont répartis les atomes ont la capacité, dans des conditions particulières, à diffracter le rayonnement X. Ainsi, en orientant un faisceau de rayons X par rapport à l'échantillon étudié et en positionnant judicieusement le détecteur, on peut capter le signal diffracté par une famille de plans cristallins de l'échantillon. Les conditions de diffraction sont données par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (\text{B.1})$$

La diffraction des rayons X permet notamment l'identification de phases et leurs quantifications, l'affinement de structure cristallographique, la mesure de texture cristallographique ou encore la détermination de contraintes résiduelles. La plupart de ces mesures peuvent être menées en température sous atmosphère contrôlée ou non. La plupart des diffractogrammes ont été obtenus grâce au diffractomètre «de poudre» PANalytical X'Pert PRO MPD. L'application principale de la technique de diffraction des rayons X dite « de poudre » est l'identification de phases. Elle peut être mise en oeuvre sur tout type d'échantillon polycristallin se présentant sous forme pulvérulente, massive ou en film mince. L'indexation des pics obtenus lors de la mesure permet de remonter à la nature du matériau analysé à travers l'examen de sa

structure cristallographique. L'étude des diffractogrammes de poudre permet de mettre en oeuvre d'autres méthodes comme l'affinement des paramètres de maille, la détermination de taille de cristallites, pour aller jusqu'à l'affinement de structure. L'instrument est configurable pour des mesures en incidence rasante coplanaire spécifiques aux films minces polycristallins. Ce mode à été largement utilisé pour l'analyse des films minces réalisés par ESD. Il peut également être configuré pour des mesures de réflectivité, ce qui a permis notamment de déterminer les vitesses de croissance des oxydes déposés par ALD sur silicium. Le faisceau de rayons X est généré par une anode de cuivre ou de cobalt pour les mesures en géométrie Bragg-Brentano. Selon les éléments présents dans l'échantillon on peut ajouter des fentes de divergence et anti-diffusion programmables.

### B.1.1 Affinement structural par la méthode de Rietveld

Le logiciel Full Prof développé par Juan Rodriguez-Carvajal [289] a été utilisé pour réaliser l'affinement de profil et de structure des diffractogrammes obtenus. Tout d'abord, l'affinement de profil avec contrainte de maille (APCM) a été réalisé en exploitant la méthode de Le Bail [290]. La fonction Pseudo-Voigt a été utilisée pour affiner uniquement les positions angulaires, permettant de déterminer les paramètres de maille (a, b, c) et le profil des raies. La fonction Pseudo-Voigt ( $N_{pr} = 5$ ) décrit le profil de raies obtenues par la somme pondérée d'une fonction de type Lorentzienne et d'une fonction de type Gaussienne. Cette fonction est décrite par l'équation B.2 :

$$\Omega(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta, H_L) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta, H_G) \quad (\text{B.2})$$

où le facteur de forme  $\eta$  définit la forme des pics entre les limites gaussienne ( $\eta = 0$ ) et lorentzienne ( $\eta = 1$ ).

Les fonctions L et G dépendent de  $2\theta$  et des fonctions  $H_G$  et  $H_L$  décrites par les équations B.3 et B.4 :

$$H_G = \left[ U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W \right]^{1/2} \quad (\text{B.3})$$

$$H_L = X \cdot \tan\theta + Y/\cos\theta \quad (\text{B.4})$$

H représente la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Si le profil des pics est purement gaussien,  $H = H_G$ ; s'il est purement Lorentzien,  $H = H_L$ . La composante gaussienne  $H_G$  présente une variation de type Caglioti simplifiée [291] (U, V, W sont les coefficients de Caglioti) et la composante lorentzienne  $H_L$  dépend des paramètres X et Y. Ainsi, les paramètres de maille (a, b, c), les paramètres de profil (W, V, U,  $\eta$ =shape, X), le bruit de fond (background) ainsi que les asymétries 1 et 2 sont affinés dans cet ordre.

Par un jeu d'itérations successives, un diffractogramme calculé est obtenu et doit coïncider au mieux avec le diffractogramme expérimental. La qualité d'un affinement est appréciée en faisant la différence entre le diagramme issu du modèle et celui de l'acquisition expérimentale. Plusieurs facteurs de confiance sont calculés pour rendre compte de la qualité de l'affinement. Ces facteurs sont désignés par  $R_{Bragg}$ ,  $R_p$ ,  $R_{\omega p}$ ,  $R_{exp}$  (en %) et  $\chi^2$  :

- le facteur  $R_{Bragg}$  rend compte de la qualité du modèle structural pour chaque phase  $\phi$  indépendamment du profil des raies. Il est défini selon la formule suivante :  $R_{Bragg} = \sum_k (I_{kobs} - I_{kcalc})^2 / \sum_i (I_{kobs})$  où  $I_{kobs}$  représente l'intensité intégrée observée à la  $k^{eme}$  réflexion, et  $I_{kcalc}$  l'intensité calculée correspondante.

- les facteurs de profil  $R_p$  et  $R_{\omega p}$  caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois de la forme et des intensités des raies de diffraction ainsi que du bruit de fond :

$$R_p = \sum_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2 / \sum_i (y_{iobs})$$

$R_{\omega p} = (\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2 / \sum_i w_i (y_{iobs})^2)$  où  $y_{iobs}$  et  $y_{icalc}$  représentent l'intensité individuelle observée et l'intensité individuelle calculée à chaque pas  $i$  du profil.  $w_i$  désigne le poids associé à l'intensité mesurée.

- le facteur minimum attendu (en tenant compte de la statistique du diagramme expérimental) :  $R_{exp} = ((N - P + C) / \sum_i w_i (y_{iobs})^2)^{1/2}$  où  $N$  est le nombre de points mesurés dans le diagramme,  $P$  le nombre de paramètres affinés et  $C$  le nombre de contraintes. A partir de ces deux derniers facteurs ( $R_{\omega p}$  et  $R_{exp}$ ), il est possible de calculer un paramètre statistique, dénommé  $\chi^2$  qui tend vers l'unité lorsque le modèle correspond parfaitement aux données expérimentales :  $\chi^2 = (R_{\omega p} / R_{exp})^2$ .

Les positions atomiques représentatives de la structure ont ensuite été affinées grâce à la méthode Rietveld [292], consistant en l'ajustement des intensités des raies. Les paramètres de maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) et de profil ( $U$ ,  $V$ ,  $W$ ,  $\eta$ ,  $X$ ) déterminés précédemment par la méthode de Le Bail sont fixés lors de l'affinement de structure, mais sont pris en compte. Seules les positions ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) des atomes de nickel, manganèse, oxygène et lithium sont affinées, ainsi que les facteurs de déplacement isotrope  $B_{iso}$  (ou d'agitation thermique).

### B.1.2 Estimation de taille de cristallites par DRX

La taille de cristallites peut être estimée grâce à l'analyse de la largeur des pics de diffraction. En effet l'élargissement du pic est relié à une diminution de la taille des cristallites. Cependant d'autres facteurs conduisent aussi à l'élargissement des pics, notamment les facteurs instrumentaux, liés aux conditions de mesures expérimentales. Afin d'éliminer cette contribution, il est d'usage d'effectuer une mesure sur un standard (généralement une poudre de silicium) dans les conditions de mesures de l'échantillon (même géométrie, masques, monochromateurs, détecteurs), afin de connaître l'élargissement dû à l'appareil. A partir de cette mesure, on détermine une fonction qui rend compte de l'élargissement des pics en fonction

de l'angle de mesure. La soustraction de cette fonction à la mesure de l'échantillon permet d'obtenir l'élargissement des pics dû aux tailles de cristallites et aux micro-contraintes telles que des dislocations, des distorsions non-uniformes du réseau, etc.

L'équation de Sherrer [293] (B.5) permet donc d'estimer la taille de cristallite en fonction de la largeur à mi-hauteur ou de la largeur intégrale du pic ( $\beta$ ), de la longueur d'onde utilisée pour la mesure ( $\lambda$ ) et d'une constante de proportionnalité  $K$ . Ce facteur  $K$  dépend de la façon dont a été mesurée la largeur du pic, de la forme des cristallites et de leur distribution en taille. Il peut prendre des valeurs comprises entre 0.62 et 2.08 mais se situe le plus souvent autour de 1.

$$\beta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (\text{B.5})$$

La fonction de Williamson-Hall [258] (B.6) permet de séparer les contributions dues aux tailles de cristallites et aux contraintes.

$$\beta_{total} = \beta_e + \beta_L = C \cdot \epsilon \cdot \tan\theta + \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (\text{B.6})$$

d'où

$$\beta_{total} \cdot \cos\theta = C \cdot \epsilon \cdot \sin\theta + \frac{K\lambda}{L} \quad (\text{B.7})$$

En traçant  $\beta_{total} \cdot \cos\theta$  en fonction de  $\sin\theta$ , on obtient la composante de déformation à partir de la pente de la courbe ( $C \cdot \epsilon$ ) et la composante de taille de cristallites avec l'intersection à l'ordonnée ( $\frac{K\lambda}{L}$ ). Les cristallites peuvent être anisotropes et présenter des croissances favorisées selon certaines directions. Regarder plusieurs pics d'indices hkl différents permet d'estimer cette anisotropie, tandis que l'appliquer sur une famille d'indices hkl identiques permet de déterminer une barre d'erreur. Dans ces travaux, l'analyse des pics a été réalisée avec Highscore plus. Un standard de poudre de silicium a permis de déterminer la contribution instrumentale en géométrie Bragg-Brentano et en fente fixe. Certains pics ont été exclus car leurs profils étaient difficiles à fitter (forte asymétrie sur les pics aux bas angles, pics de faibles intensités).

## B.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés de microscopie ont été réalisés sur un MEB-FEG ZEISS ultra 55 (équipement du CMTC). Ce type de microscope possède un canon à effet de champ (FEG) de type Schottky. Il fonctionne sous vide poussé ( $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  Pa). La tension d'accélération peut être modulée de 100 V à 30 kV. Cela permet

d'obtenir des résolutions de l'ordre de 1 nm à 15 kV en électrons secondaires. Les différents détecteurs installés sur l'appareil comprennent un détecteurs d'électrons secondaires (In-Lens/Everhart-Thornley), un détecteur d'électrons rétrodiffusés (EsB/QBSD) et un détecteur d'électrons transmis (STEM). Les électrons secondaires permettent d'obtenir une grande profondeur de champ tandis que les électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir un meilleur contraste morphologique. Le MEB-FEG est également équipé d'un système de micro-analyse X à sélection d'énergie (EDS) avec un détecteur SDD (BRUKER AXS-30 mm<sup>2</sup>) permettant d'obtenir des analyses élémentaires de la composition chimique de l'échantillon. Il possède aussi un système d'analyse EBSD avec caméra CCD numérique (EDAX HIKARI PRO) et logiciel OIM permettant de déterminer les orientations cristallographiques locales au sein de matériaux cristallins.

### B.2.1 Distribution de taille de particules avec ImageJ

L'image est traitée avec le logiciel ImageJ afin de définir un contraste permettant de séparer les particules à compter du fond (ici le scotch carbone). L'avantage d'utiliser le scotch carbone est la légèreté de l'élément carbone qui apparaît très sombre au MEB. Une fois la calibration d'échelle effectuée ( $x \text{ pixels} = y \text{ nm}$ ), le logiciel permet une détection des différentes particules présentant une forme circulaire ou pseudo-circulaire, si elles sont suffisamment dispersées.

## B.3 Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

La spectrométrie de masse est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse qui sépare ces ions en fonction de leur masse. L'analyse des échantillons par ICP-MS peut être divisée en quatre étapes : introduction-nébulisation, ionisation, séparation en masse, détection. L'échantillon est mis en solution. Un passeur automatique d'échantillons couplé à une pompe péristaltique introduit la solution dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur la transforme en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes de quelques  $\mu\text{m}$  à l'aide d'argon gazeux. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon à très haute température (entre 6000 et 10000°C), suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments. Une partie de ce plasma (10%) est échantillonnée par un premier orifice de 1 mm de diamètre environ au sommet d'un cône en nickel ou en platine, puis se détend sous l'effet du vide modéré (1-2 mbar) qui règne dans une chambre de pompage

différentiel (qui permet de passer de la pression atmosphérique au vide secondaire du spectromètre de masse) et passe ensuite dans un deuxième orifice, le skimmer. Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse quadripolaire. Cet ensemble de lentilles est aussi appelé lentille ionique. Ce filtre de masse transmet seulement les ions présentant un rapport masse sur charge particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée au quadripôle. Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse. Les quatre barres cylindriques qui composent le spectromètre sont séparées en deux paires opposées et soumises à un courant continu (DC) et alternatif (RF). Les deux paires ont des tensions continues opposées et des tensions alternatives de même amplitude et de signe opposé. Dans le plan formé par la paire positive les ions légers sont trop déviés et heurtent les barres. L'ion à analyser et ceux ayant une masse supérieure restent entre les deux barres. Dans ce plan le quadripôle joue le rôle de filtre passe-haut. Dans le plan de la paire négative, ce sont les ions lourds qui sont déviés, ce qui équivaut à un filtre passe-bas. En combinant ces deux filtres, seuls les ions ayant le rapport  $m/z$  (masse/charge) désiré seront transmis au détecteur. La partie détection s'effectue grâce à un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes. Pour la détection des ions positifs, une série de dynodes est soumise à une tension négative de quelques milliers de volts. L'extrémité de la série de dynodes est reliée à la terre. A la sortie du quadripôle, un ion positif, attiré par la tension négative, heurte la surface semi-conductrice de la première dynode. Cet ion positif provoque l'émission d'un ou de plusieurs électrons secondaires qui heurtent à nouveau la paroi de la deuxième dynode : un effet « boule de neige » se produit. A l'extrémité de la série de dynodes, pour un ion qui heurte le détecteur, environ 100 électrons atteignent un collecteur équipé d'un préamplificateur. Le signal se traduit en nombre d'impulsions (nombre de coups), une interface informatique assure le transfert des données afin qu'elles soient traitées. Pour un isotope donné, le nombre d'ions mesuré permet de calculer directement la concentration de l'élément analysé grâce à un logiciel de traitement quantitatif et qualitatif de l'enregistrement. Les nombres de coups sont convertis en concentrations grâce à l'utilisation de deux types de calibrations : externe (solutions étalon) et interne (spikes). L'ICP-MS présente une excellente sensibilité, lui permettant de détecter des éléments présents au niveau du ppt dans une solution de roche ou dans de l'eau. Sans aucune séparation chimique, il permet l'analyse de nombreux éléments en trace au niveau du ppb. La précision varie d'un élément à l'autre en fonction du potentiel d'ionisation et des matrices étudiées, l'incertitude moyenne étant inférieure à 3 %.

## B.4 Spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman est une technique d'analyse des matériaux, non destructive, basée sur l'interaction entre un rayonnement monochromatique, délivré par un laser, et le matériau étudié. C'est une méthode d'analyse de spectroscopie vibrationnelle complémentaire de la spectroscopie infra-rouge. Le spectre Raman obtenu est une carte d'identité du ou des matériaux analysés. Il peut apporter un grand nombre d'informations relatives au matériau étudié : phases en présence, cristallinité, contrainte, dopage, etc. Différents types de matériaux peuvent être analysés (semi-conducteurs, oxydes, polymères) sous forme solide, liquide ou gazeuse. Le spectromètre Raman utilisé dans le cadre de cette thèse est un Renishaw In-Via Visible / Proche IR (514, 785 nm) avec imagerie intégrée. Des cellules en température permettent d'effectuer des mesures dans une gamme de température allant de -70 à 700°C, sous atmosphère contrôlée ou non.

## B.5 Microscopie électronique à transmission (TEM)

Le microscope électronique en transmission (MET) utilise une des interactions électrons-matière, la diffusion élastique des électrons. C'est cette diffusion qui est responsable de la diffraction dans un matériau cristallisé. La puissance d'un MET est de pouvoir visualiser l'information soit dans l'espace réel (image représentative de l'état cristallin du volume de matière traversé), soit dans l'espace réciproque (spots lumineux constituant le diagramme de diffraction électronique). Pour obtenir de bons résultats, il est très important d'avoir un échantillon très mince (100 nm ou moins), afin qu'un grand nombre d'électrons puissent le traverser et contribuer à un signal fort.

Les acquisitions TEM ont été réalisées sur un MET-FEG JEOL 2100F. La tension d'accélération de 200 kV permet une résolution jusqu'à 0.23 nm. Il est équipé de détecteurs STEM BF/HAADF et EDX JEOL Centurio 1 mrad. L'analyse chimique locale en STEM BF/HAADF et EDX est possible grâce à une sonde de faible dimension (0,2 à 1,5 nm).

### B.5.1 Préparation de lame mince par faisceau d'ion focalisés

La préparation de lame mince a été effectuée sur un MEB-FIB ZEISS NVISION 40. Cet instrument possède une colonne MEB GEMINI équipée d'un canon à effet de champ (FEG) de type Schottky permettant une résolution de 1.1 nm à 20kV. La colonne ionique permet donc d'obtenir un faisceau d'ions

focalisés (FIB = Focused Ion Beam). Cette colonne (SIINT ZETA) fonctionne avec une source de Gallium, les ions pouvant être accélérés entre 1kV et 30kV. Cela permet d'abréser la matière localement et de manière précise à l'échelle du micromètre, voire du nanomètre, tout en visualisant au MEB la zone d'intérêt au cours de l'usinage (figure B.1-a). L'abrasion ionique résulte de l'éjection d'atomes ou d'ions de l'échantillon par des chocs principalement élastiques entre les ions gallium et le solide. Cette interaction conduit à l'émission d'ions secondaires ou d'atomes neutres et d'électrons secondaires. Les atomes éjectés se redéposent majoritairement à l'arrière du front d'avancement du faisceau d'ions. Les ions gallium peuvent aussi s'implanter dans le solide et déstabiliser la structure cristalline de l'échantillon sur une certaine épaisseur dépendant directement de l'énergie des ions, pouvant conduire à une amorphisation de la structure de l'échantillon. Cet instrument est aussi équipé d'un système de dépôt CVD local métallique (W ou Pt) ou isolant ( $\text{SiO}_2$ ), permettant de protéger la zone d'intérêt lors de l'abrasion. Des micromanipulateurs, classiquement des pointes fines en tungstène, permettent de manipuler les petits objets ou les lames minces une fois leurs préparations achevées (figure B.1-b).

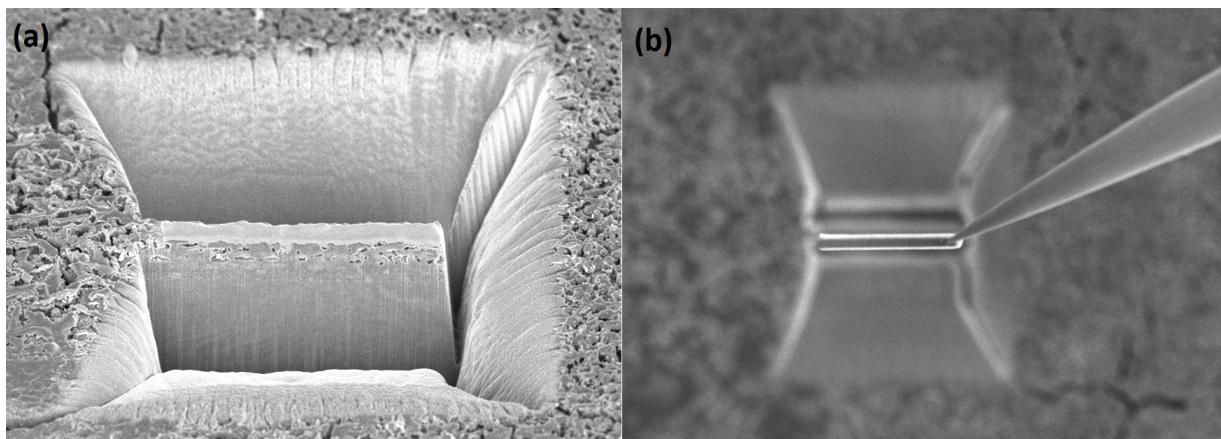


FIGURE B.1 – (a) Préparation et (b) manipulation de lame mince.

# Annexe C

## Caractérisations électrochimiques

### C.1 Assemblage et cyclage de batteries au lithium en laboratoire

#### C.1.1 Préparation d'électrode composite

Afin de fabriquer l'électrode composite, la poudre est broyée en présence de 10% massique de carbone black pendant une vingtaine de minutes. Une solution contenant 10% massique de PVDF (Solef homopolymère 6020, poids moléculaire 670-700 kDa) dans la N-méthyl-2-pyrrolydone (NMP) est préparée puis ajoutée au mélange matériau actif/carbone, afin d'obtenir une répartition massique de 80 :10 :10 matériau actif/carbone/PVDF respectivement. La pâte obtenue est fortement visqueuse. Il faut ajouter un petit volume de NMP (par exemple 10 gouttes pour une formulation à 500 mg de matériau actif) afin d'obtenir une encre homogène ayant une viscosité adéquate à l'enduction. Le mélange est agité pendant 1 à 2h avant enduction. L'enduction se fait sur un substrat d'aluminium au moyen d'un "doctor blade", puis l'aluminium enduit est étuvé à 60°C pendant 12h et finalement séché sous vide à 90°C pendant 2h. Des disques de diamètres 10, 12 ou 14 mm sont découpés à l'emporte-pièce. Le disque ainsi obtenu est pesé et l'épaisseur mesurée. La différence avec la masse du substrat nu d'aluminium permet d'obtenir la masse d'électrode, et donc de matériau actif. C'est cette masse qui est utilisée pour les calculs de capacité théorique, ainsi que pour déterminer le grammage de l'électrode. L'épaisseur de l'électrode nous permet d'estimer la porosité. Elle est ici comprise entre 30 et 50 %.

### C.1.2 Assemblage de pile bouton

Les composants de piles bouton utilisés dans ces travaux proviennent de chez Hohsen, et sont constitués d'inox 316L. L'électrode positive est placée côté aluminium sur un disque d'inox de diamètre 16 mm et d'épaisseur 0.5 mm. Deux séparateurs (Viledon et Celgard), découpés en diamètre respectivement de 16.5 et 16 mm sont imprégnés d'électrolyte LP30 (Aldrich, EC :DMC/LiPF<sub>6</sub> 1M) et placés sur la cathode. 0.1mL de LP30 est ajouté avant de placer l'électrode de lithium. Elle est constituée d'une feuille de lithium (partenaire industriel), préalablement découpée en diamètre 14 mm et centrée sur un disque d'inox diamètre 16 mm, épaisseur 1 mm. Un ressort vague de hauteur 1.4 mm permet de maintenir le contact en amenant une pression moyenne d'environ 1 bar. L'empilement est représenté sur la figure C.1

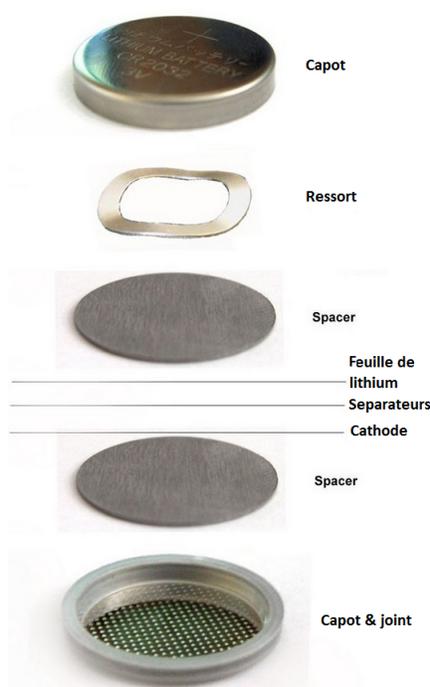


FIGURE C.1 – Vue éclatée des différents composants de la pile bouton.

### C.1.3 Tests électrochimiques

Les techniques de caractérisations électrochimiques mises en oeuvre ont principalement été réalisées à courant constant (mode galvanostatique), en circuit ouvert (OCV), ou en alternant ces deux modes (GITT). Pour ces tests, le régime de charge ou de décharge peut-être exprimé en C/n (D/n), qui signifie que l'intensité du courant imposé permet la charge (décharge, respectivement) complète du matériau en n heures. Par exemple un régime de C/3 D/2 signifie qu'un courant imposé lors de la charge permet

d'effectuer celle-ci en 3 heures et un courant plus fort imposé lors de la décharge permet d'effectuer celle-ci en 2h.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées sur des multi-potentiostats VMP3 ou VMP300 (Biologic S.A., Claix, France) permettant tous deux de travailler en mode galvanostatique et potentio-statique, et d'effectuer des mesures de spectroscopie d'impédance.

### C.1.3.1 Électrolyte contenant $\text{LiClO}_4$ comme sel

La figure C.2 présente la courbe de première charge d'une électrode composite LNMO sonic avec un électrolyte contenant  $\text{LiClO}_4$  comme sel en concentration 1M dans EC/DMC 1 :1, entre 3 et 5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Il est impossible de rejoindre la borne supérieure de potentiel car au dessus de 4,92 V le potentiel n'évolue plus et tend même à diminuer vers 4,9 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Cette expérience témoigne de l'oxydation continue de l'électrolyte lorsque celui-ci contient le  $\text{LiClO}_4$ , probablement due à une mauvaise passivation de l'électrode positive.

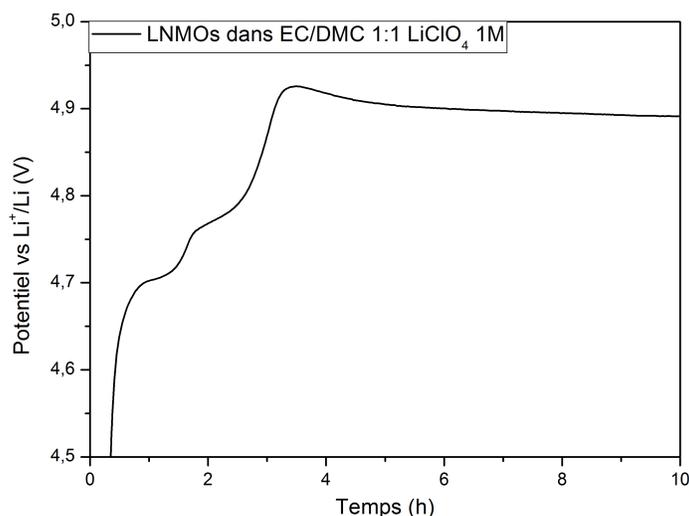


FIGURE C.2 – courbe de première charge du LNMOs avec un électrolyte  $\text{LiClO}_4$  1M dans EC/DMC 1 :1, entre 3 et 5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

## C.2 Calcul du facteur thermodynamique

Le facteur thermodynamique peut-être calculé selon l'équation C.1 ou C.2. La première est plus adaptée pour une délithiation biphasée, où on définit les espèces lithium neutre et sites vacants comme

un mélange des deux espèces, et donc qui tend vers l'idéalité lorsque l'une se retrouve infiniment diluée dans l'autre. La deuxième (eq. C.2), est plus adaptée pour une délithiation monophasée, où le lithium neutre est de plus en plus dilué dans une matrice de sites libres, à mesure que la délithiation avance.

$$W = -\frac{F}{RT}\delta(1-\delta)\frac{\Delta E}{\Delta\delta} \quad (\text{C.1})$$

$$W = -\frac{F}{RT}\delta\frac{\Delta E}{\Delta\delta} \quad (\text{C.2})$$

La figure C.3 présente la variation du facteur thermodynamique et du coefficient de diffusion thermodynamique en fonction de l'avancement de la délithiation, selon qu'ils soient calculés d'après l'équation C.1 ou C.2. On voit que, sur l'intervalle de composition  $0.2 \leq \delta \leq 0.8$ , l'utilisation de l'un ou l'autre des modèles conduit à un écart maximum d'un facteur 5. En revanche, les modèles divergent lorsque delta s'approche de 0 ou 1.

## C.3 Spectroscopie d'impédance

### C.3.1 Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique (abrégée SIE ou EIS en anglais) est une technique de caractérisation qui permet d'étudier la fonction de transfert de systèmes électrochimiques, qui est en général non linéaire et non stationnaire. Afin de considérer que la mesure est effectuée sur un système linéaire invariant dans le temps, il suffit d'appliquer une perturbation de très faible amplitude autour d'un point de fonctionnement supposé quasi-stationnaire (système à l'équilibre) pendant la mesure. Dans ces conditions, il est ainsi possible d'obtenir une réponse électrique fiable correspondant à l'état du système au moment de la perturbation. Dans la pratique, il s'agit d'appliquer une perturbation sinusoïdale en potentiel (PEIS : Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy) de quelques millivolts d'amplitude autour de la tension d'équilibre du système. La réponse sinusoïdale de sortie sera obtenue en courant et accompagnée d'un déphasage et d'une variation d'amplitude dépendant des éléments présents dans le système. L'impédance électrochimique correspond alors au rapport du signal d'entrée sur le signal de sortie. Il est généralement de coutume de l'exprimer sous forme complexe. En reportant sur un graphique, l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle, il est possible de représenter le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist. Cette mesure, valable pour une seule fréquence, va alors être effectuée sur toute une gamme fréquentielle afin de pouvoir avoir une image complète du système électrochimique étudié. L'ensemble des points obtenus constitue ainsi le diagramme d'impédance électrochimique. Les mesures

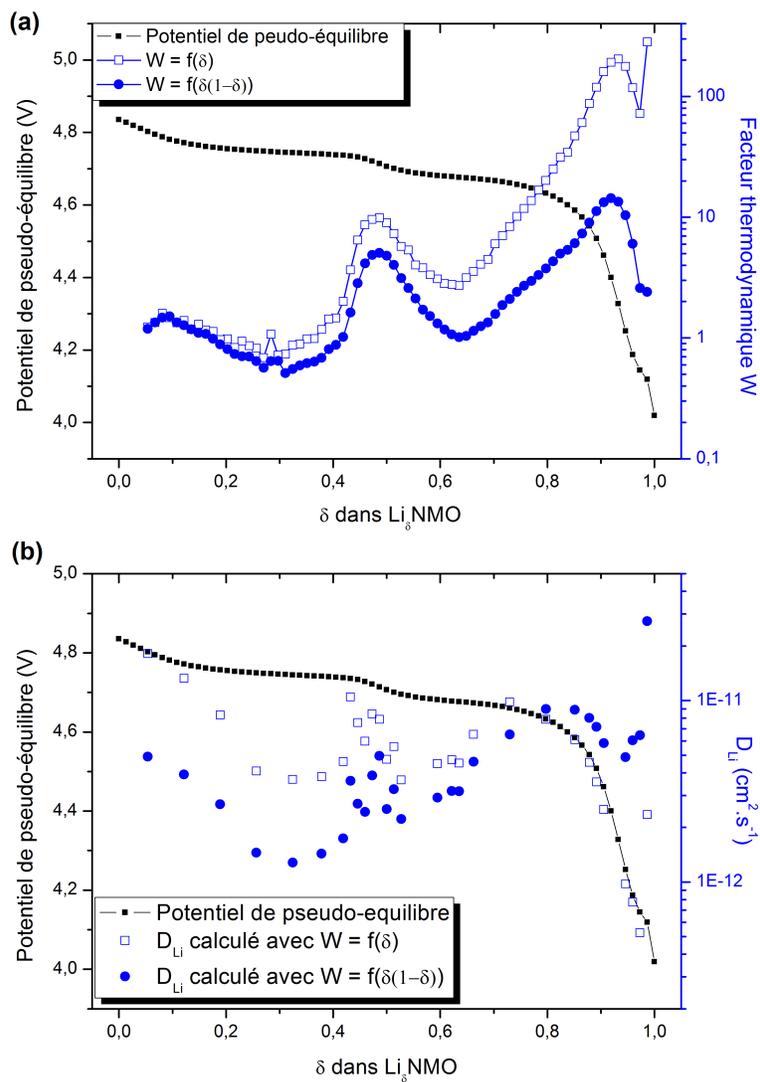


FIGURE C.3 – Variation lors de la charge du LNMO-esh (a) du facteur thermodynamique et (b) du coefficient de diffusion thermodynamique, selon un modèle monophasé (carrés vides) ou biphasé (cercles pleins).

ont été réalisées par le biais d'un Biologic VMP3 ou VMP300 dans un domaine de fréquence généralement compris entre 5 MHz et 100 mHz (parfois jusqu'à 10 mHz). Nous avons utilisé les modes PEIS avec une amplitude de 5 à 20 mV et les modes GEIS (lors de mesures *operando*) avec une amplitude inférieure à 10% du courant de travail (généralement entre 5 et 20  $\mu\text{A}$ ).

### C.3.2 Mesures de conductivité

Les électrodes testées en conductivité ont été montées en pile bouton : Les collecteurs de courant sont d'un coté le substrat inox du dépôt d'électrode par ESD, de l'autre une pastille de Gas Diffusion Layer (GDL) constituée de fibres de carbone conducteur de diamètre 10 ou 12 mm qui permet de créer le contact électrique sans détériorer le matériau. Le contact sur le GDL est repris avec un disque d'inox de diamètre 16 mm. Le schéma sur la figure C.4 décrit le montage. Le GDL a été évalué en court circuit entre deux disques d'inox pour vérifier qu'il ne contribuait pas à l'impédance des systèmes. L'impédance du montage en court circuit conduit uniquement à une résistance de  $2,5 \pm 0,5$  ohms (câbles et contacts électroniques) ainsi qu'une inductance de  $3 \cdot 10^{-6}$  H due aux câbles. Ces valeurs sont équivalentes à celles d'une pile bouton en court-circuit composée uniquement de cales d'inox.



FIGURE C.4 – Vue éclatée des différents composants du montage de conductivité.

Pour mesurer la conductivité électronique à différents stades de délithiation, l'électrode de film mince de LNMO a été montée suivant la procédure usuelle, ensuite chargée jusqu'à la stoechiométrie souhaitée

puis démontée à l'aide d'un démonte pile bouton (fabrication LEPMI). Afin de limiter les risques de courts-circuits lors du démontage, les collecteurs d'inox supportant la feuille de lithium ont été protégés au moyen de Teflon et de scotch Kapton, comme on peut le voir sur la figure C.5. L'électrode est ensuite

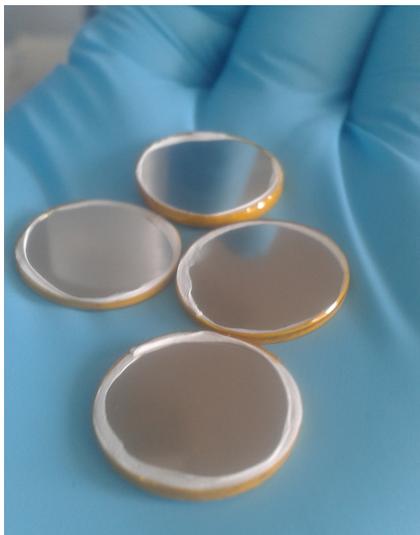


FIGURE C.5 – Cales d'inox dont les bords sont protégés par un isolant électrique.

rincée avec du DMC, d'abord avec une seringue/aiguille pour produire un léger flux, puis pendant 1 minute dans deux bains différents, sous légère agitation. L'électrode est ensuite séchée puis remontée en pile bouton avec le GDL. Après mesure de la conductivité, la pile bouton est de nouveau ouverte et l'électrode remontée face au lithium, afin de l'amener vers une nouvelle stoechiométrie. Juste après remontage, on peut contrôler le potentiel pour vérifier la stoechiométrie mesurée en conductivité. Malgré tout le soin apporté à cette expérience, très peu de cellules n'ont pas court-circuité, le démonte pile-bouton n'étant pas vraiment propice à une ouverture délicate.



## Annexe D

# Étude de l'électrode Lithium métal

L'électrode de lithium métal constitue une des stratégies les plus intéressantes pour obtenir des batteries à haute densité d'énergie [294]. En effet, avec une capacité théorique de  $3860 \text{ mAh.g}^{-1}$  et un potentiel de  $-3,04 \text{ V vs ESH}$ , la stabilisation de cette électrode pourrait permettre l'émergence de nouvelles technologies telles que les batteries Li-S et Li-Air. La réalisation de cet objectif exige une meilleure compréhension de l'évolution du lithium métallique au cours des cycles de charge/décharge dans les cellules électrochimiques. Des obstacles technologiques importants, tel que le rendement faradique, la faible durée de vie et des problèmes de sécurité ont freiné la commercialisation des batteries à anodes en lithium métal. Ces problèmes sont essentiellement liés à la réactivité du lithium métal envers les électrolytes. Les réactions secondaires indésirables entre l'électrolyte et l'électrode forment une interphase électrolyte solide (SEI) [52], consommant le lithium actif et réduisant le rendement faradique et la durée de vie de la cellule. Par ailleurs, au cours de la recharge, les dépôts de lithium peuvent se faire de façon inhomogène et former des dendrites. La croissance dendritique est la principale source d'accident des batteries au lithium. Depuis des décennies, les chercheurs ont essayé de résoudre ce problème [295], mais le mécanisme de nucléation et de propagation des dendrites n'est toujours pas entièrement compris. L'hypothèse principale est qu'une distribution de courant inégale induit des inhomogénéités de surface conduisant à des zones où le lithium nucléé préférentiellement [296]. Sur des électrodes de Li non cyclées, cette nucléation préférentielle aboutit à une perturbation sous la surface, causant une fracture localisée dans le SEI. Cela expose le lithium métal sous-jacent qui mène à la formation d'une dendrite à cet emplacement. A la surface de cette dendrite se forme immédiatement une nouvelle SEI, consommant une quantité importante de lithium. Lorsque la polarité est inversée et que le lithium de la dendrite est dissout, la structure peut être isolée physiquement via fracture ou défaillance mécanique. De même, le lithium à la base de la dendrite peut être supprimé,

laissant le reste de la structure isolé électroniquement, mais toujours attaché à la surface au travers d'une couche de SEI isolante. Ces deux structures inactives sont appelées lithium mort. Ces processus causent une réduction de rendement faradique et entraînent la perte de lithium actif.

Durant cette thèse, les matériaux d'électrode positive ont systématiquement été testés vis à vis d'une électrode négative de lithium métal. Il est donc d'une grande importance de comprendre l'évolution de cette électrode au cours du cyclage électrochimique, et de la caractériser afin de pouvoir par la suite éliminer ses contributions, par exemple dans les mesures d'impédances de systèmes complets. C'est dans cette optique que des cellules symétriques ont été montées. Ces cellules contiennent deux électrodes de lithium métal et l'électrolyte conventionnel LP30 (1M  $\text{LiPF}_6$  dans EC/DMC 1 :1 vol.). Ce sont ces mêmes constituants qui ont été utilisés pour tous les tests de matériaux d'électrode positive durant cette thèse (sauf précision).

## D.1 Détermination de circuit équivalent par étude de systèmes symétriques

### D.1.1 Système lithium/LP30/lithium

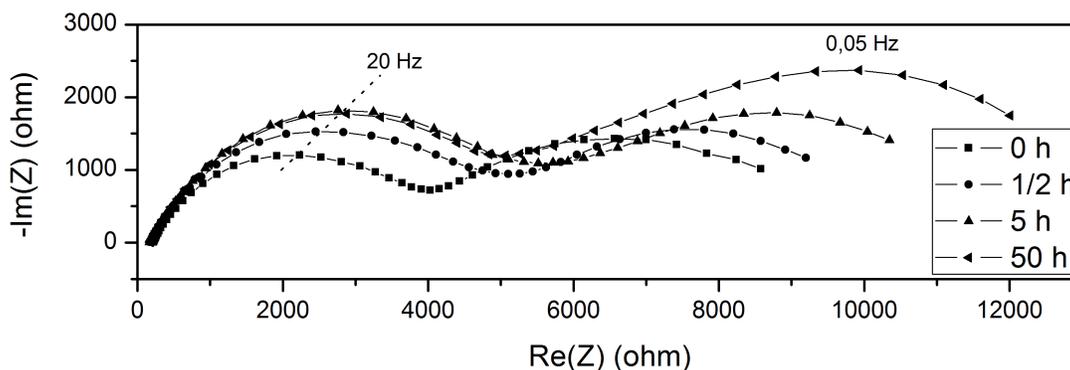


FIGURE D.1 – Évolution de l'impédance d'une cellule symétrique de lithium au cours du temps (électrolyte :  $\text{LiPF}_6$  1M dans EC/DMC 1 :1).

Tout d'abord, l'évolution dans le temps et à 25°C de ces cellules symétriques a été caractérisée par spectroscopie d'impédance. La figure D.1 présente l'évolution de l'impédance de ces cellules sur un intervalle de 50 heures. A très haute fréquence, on observe la résistance d'électrolyte, puis on a un premier arc de cercle à 20 Hz, qui traduit les interfaces (transfert de charge et SEI) à la surface du lithium. Enfin, à plus basse fréquence, on observe un deuxième arc de cercle qui traduit la diffusion du lithium dans ces

SEI. On peut voir que la contribution de l'interface à l'impédance augmente rapidement au cours des premières heures avant de se stabiliser après environ 5 heures. Cette évolution traduit la formation de la SEI en surface du lithium par dégradation de l'électrolyte. Les composés ainsi formés permettent d'isoler électriquement le lithium métal et donc de limiter par la suite la dégradation de l'électrolyte.

La cellule symétrique a ensuite été soumise à un courant positif de  $100 \mu\text{A}$  pendant une heure, relaxée puis de nouveau soumise à un courant négatif cette fois ( $-100 \mu\text{A}$ ), pendant deux heures. Des mesures d'impédance ont été réalisées au cours de cette expérience. La figure D.2 présente les résultats de cette expérience. On peut voir que l'impédance élevée du système initial (PEIS t0) conduit à une polarisation importante (env. 480 mV) dès lors que la cellule est soumise à un courant. Cette polarisation s'effondre rapidement pour atteindre 200 mV après une heure de courant constant. Les impédances GEIS t1 et PEIS t1, mesurées à la fin de la chrono-potentiométrie et après relaxation, respectivement, sont bien plus faibles. Lorsque le courant est inversé, on observe de nouveau un pic de potentiel mais bien plus faible qu'initialement ( $-100 \text{ mV}$ ). Ce potentiel s'effondre de nouveau pour atteindre une valeur minimale de  $-31 \text{ mV}$ . L'impédance GEIS t2, mesurée sous courant à ce potentiel, est également nettement plus faible. Au bout d'environ 30 minutes, le potentiel ré-augmente brutalement jusqu'à  $-320 \text{ mV}$  avant de s'effondrer de nouveau vers une valeur d'environ  $-110 \text{ mV}$  (PEIS t3). Lors du cycle suivant, l'impédance GEIS t4 a été réalisée après le minimum de potentiel, au cours de la remontée de ce dernier, à environ 75 mV.

Afin de comprendre ces comportements en potentiel, ces expériences ont été comparées aux remarquables travaux de Wood et al. [270]. Dans ce rapport, une cellule symétrique de lithium avec un électrolyte LP30 est cyclée en alternant courant positif et courant négatif avec un temps égal entre chaque polarité. La cellule utilisée permet également un suivi operando par vidéo-microscopie afin d'observer le comportement du dépôt de lithium. Les figures D.3 et D.4 présentent leurs résultats et interprétations.

Les courbes de cyclage galvanostatique peuvent être directement corrélées aux changements de morphologie des électrodes de lithium métal : Pendant le demi-cycle initial, la nucléation de la dendrite se produit de façon non homogène à la cathode. Étant donné que la SEI sur le lithium dendritique, fraîchement déposé, présente une impédance plus faible, la cinétique de réaction sera plus rapide sur ces dendrites qu'à la surface, la suite du dépôt de lithium se produira donc préférentiellement sur les dendrites existantes plutôt que de former de nouvelles dendrites. Le nature du mécanisme réactionnel entre croissance de la dendrite existante et nucléation de nouvelle dendrites est dictée par la SEI, qui dépend du type d'électrolyte. Lors du changement de polarité, la voie de réaction dominante à l'anode est la dissolution du Li dendritique, favorisée cinétiquement. Alors que le nombre de lithium actif dans les dendrites s'approche de zéro, une augmentation caractéristique de la polarisation de la cellule apparaît, en

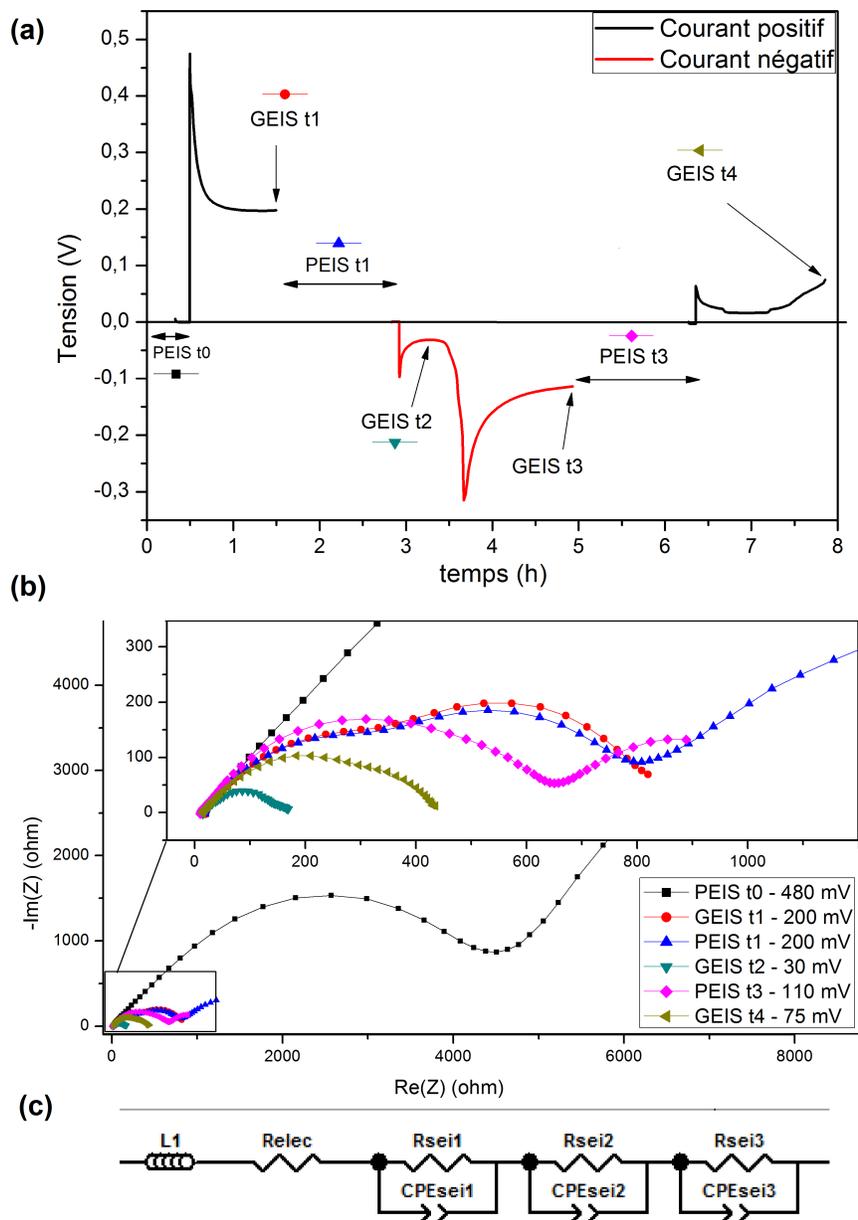


FIGURE D.2 – (a) Évolution de la polarisation d'une cellule symétrique de lithium sous courant (b) Spectres d'impédance réalisés aux différents temps t0, t1, t2 et t3 (c) circuit équivalent proposé pour déconvoluer les différentes contributions (électrolyte :  $\text{LiPF}_6$  1M dans EC/DMC 1 :1).

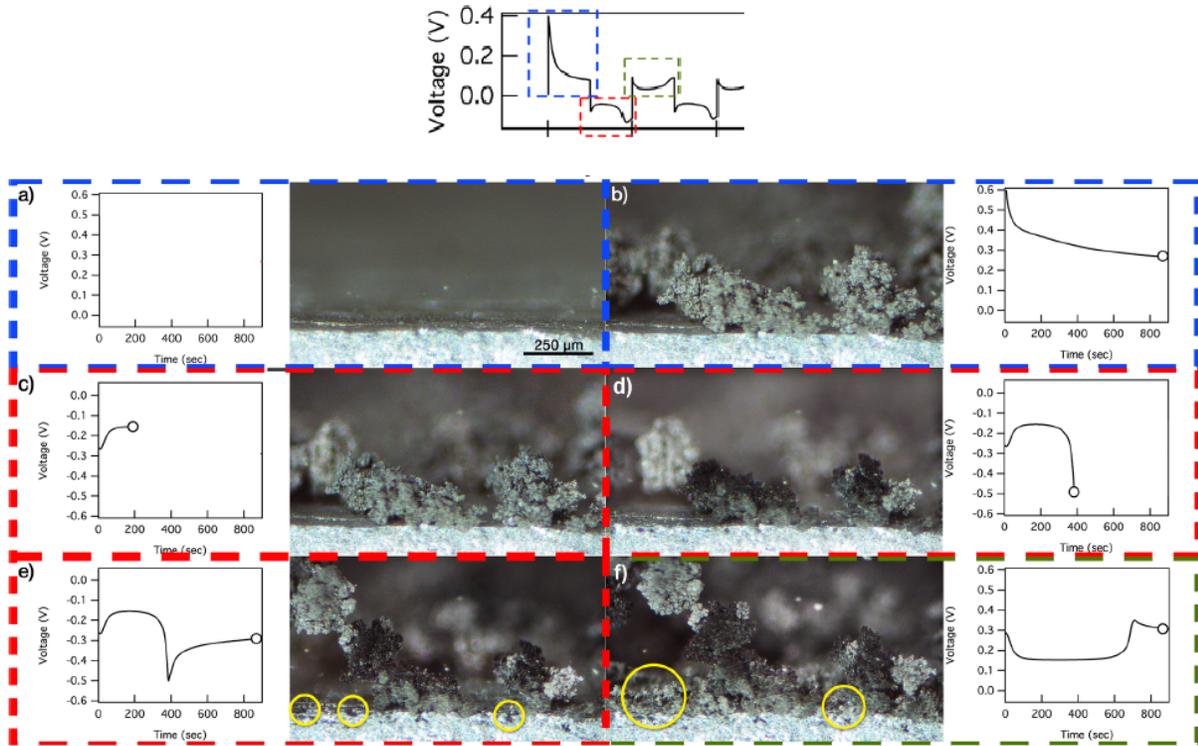


FIGURE D.3 – Images pour une cellule cyclée à  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  (mesure à deux électrodes). La morphologie du lithium et la courbe de tension correspondante sont présentées à différents temps (a) avant cyclage; (b) après le premier demi-cycle (formation des dendrites); (c) au minimum de polarisation (dissolution du lithium); (d) au maximum de polarisation; (e) morphologie en fin du demi-cycle; piqûres observées (exemples en cercles jaunes); (f) morphologie à la fin du troisième demi-cycle; de nouvelles dendrites sont déposées dans les puits qui se sont formés à la fin du cycle précédent (cercles jaunes) [270].

raison d'une transition vers la dissolution du lithium de coeur. L'électro-dissolution de ce lithium «bulk» conduit à la formation de piqûres. Par la suite, comme les couches de surface sont fracturées lors des piqûres, des voies de réaction cinétiquement plus rapides sont formées. Au fur et à mesure de la dissolution, la surface associée à la formation de ces puits continue à augmenter, ce qui entraîne une diminution de la polarisation de la cellule. En changeant de nouveau la polarité, les dendrites de lithium préféreront nucléer dans ces puits. La polarisation de la cellule est donc principalement liée à la surface développée de lithium déposé ainsi qu'aux différents potentiels du lithium, qu'il s'agisse de lithium dendritique, de lithium «bulk» passivé, ou de lithium «bulk» issus des piqûres.

Le lien avec les variations observées en impédance devient évident puisque cette dernière est directement impactée par la surface des électrodes. Ainsi lorsque des dendrites sont présentes à chaque électrode, l'impédance est très faible car la surface de lithium augmente considérablement, et la cinétique d'oxydoréduction liée à ce lithium dendritique fraîchement passivé est élevée (GEIS t2). Lorsque le lithium

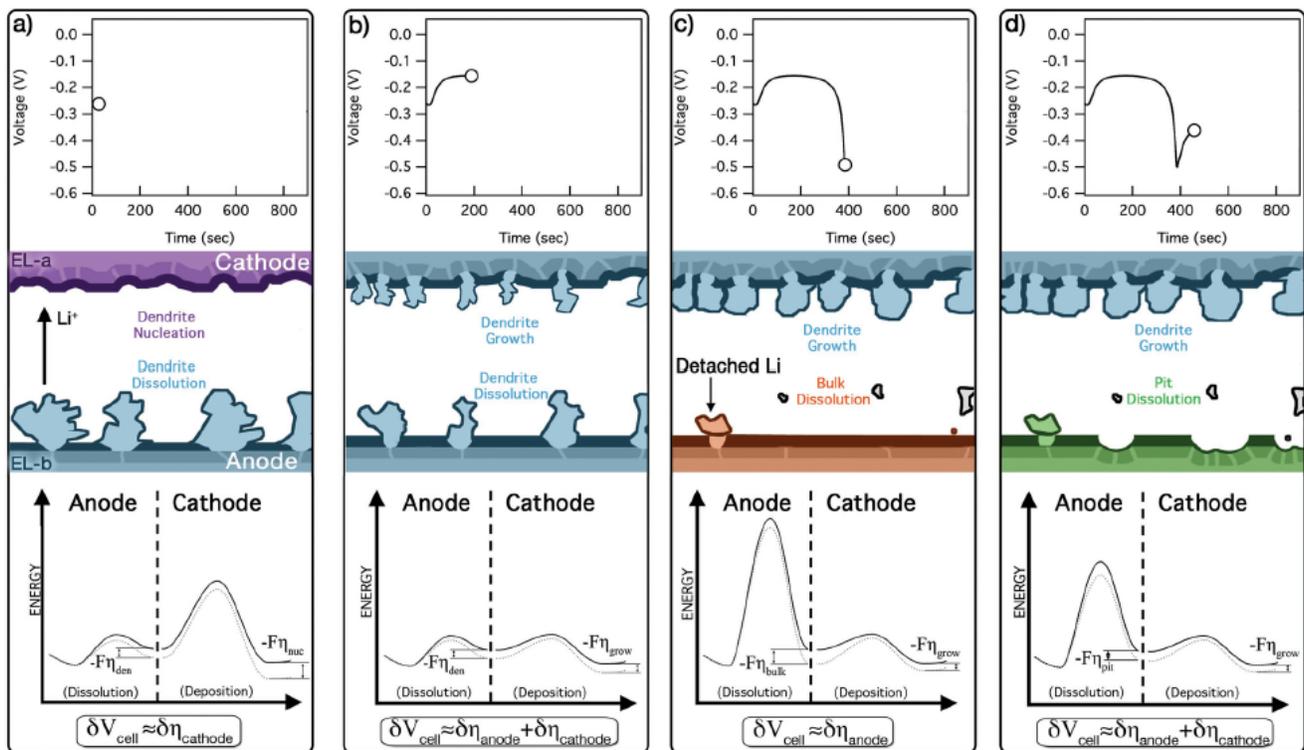


FIGURE D.4 – Les changements de polarisation (haut) sont corrélés avec une représentation schématique de la morphologie (milieu) et diagrammes de barrière d'énergie (bas). Dans le diagramme de barrière énergétique, la différence entre les lignes solides et pointillées sont pour les conditions d'équilibre et de polarisation, respectivement. Les diagrammes de barrière énergétique affichent des voies de réactions dominantes pour chaque électrode. Ceci est représenté aux quatre points de la courbe de tension : (a) Début du demi-cycle : la nucléation de dendrite est le processus cinétiquement lent. (b) Minimum de polarisation de la cellule : les dendrites sont présentes sur les deux électrodes ce qui induit des voies de réactions cinétiquement rapides. (c) Maximum de polarisation : le lithium actif est retiré des dendrites. La transition vers l'électro-dissolution du lithium de coeur réduit la cinétique. (d) Seconde diminution de la polarisation : les piqûres permettent l'accès au lithium de coeur ce qui augmente la cinétique [270].

dendritique d'une électrode est totalement consommé, le potentiel remonte brutalement (GEIS t4), ce qui correspond au mécanisme de création de piqûres sur cette électrode. Puis le potentiel chute de nouveau car le potentiel de dissolution du lithium issu des piqûres est plus faible. En parallèle, l'autre électrode où se produit le dépôt de lithium voit sa surface augmenter ce qui contribue à l'impédance relativement faible observée au point PEIS t3.

A la lumière de ces expériences, un circuit équivalent est proposé afin de décomposer les différentes contributions observées dans les diagrammes d'impédance. Le circuit est composé d'une inductance reflétant la contribution due aux câbles, puis d'une résistance pour la contribution de l'électrolyte. Les couches passives du lithium sont décomposés en trois contributions R//CPE. La contribution à haute fréquence pourrait être due aux couches natives relativement stables. La contribution à basse fréquence (25 Hz) cor-

respondrait en partie aux couches passives fraîches, et au transfert de charge. La contribution à moyenne fréquence est aussi une couche passive, mais elle est moins claire. Elle est sensible à la dissymétrie des électrodes et pourrait donc correspondre au lithium frais.

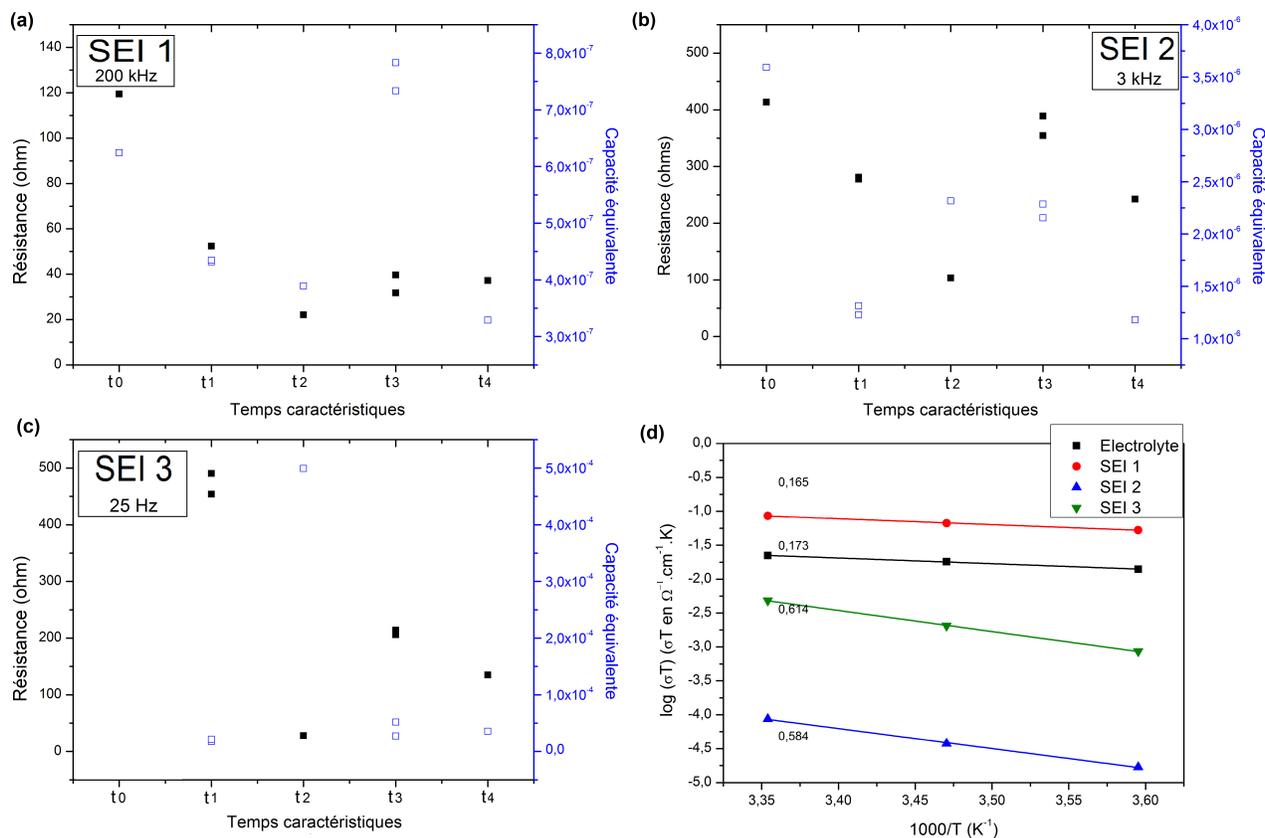


FIGURE D.5 – (a,b et c) Variation des différentes résistances et capacités équivalentes extraites grâce au circuit équivalent proposé sur la figure D.2 et (d) évolution de ces résistances en coordonnées d'Arrhenius.

### D.1.2 électrode positive/LP30/électrode positive

L'impédance de cellules symétriques d'électrodes de LNMO sonic-optimisé a été menée juste après montage ( $t = 0\text{h}$ ) et après 36 heures. L'impédance de ces cellules, présentée sur la figure D.6, se révèle être beaucoup plus simple que pour le lithium. En effet, on retrouve une inductance due aux câbles et une première résistance due aux contacts et à l'électrolyte. Vient ensuite un arc centré sur 3,5 kHz, et dont la capacité équivalente a été mesurée à  $1 \cdot 10^{-8} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ , en prenant la surface du carbone contenu dans l'électrode ( $155 \text{ cm}^2$ ). Cette capacité est trop faible pour être attribuée au matériau et trop élevée pour une interface. Il pourrait s'agir d'effet de tortuosité électronique au sein de l'électrode composite [297, 298]. A plus basse fréquence ( $\leq 400 \text{ Hz}$ ), le diagramme d'impédance présente un comportement capacitif imparfait qui peut être analysé grâce à un élément à phase constante. Cette capacité traduit

l'accumulation de charges à l'interface du matériau.

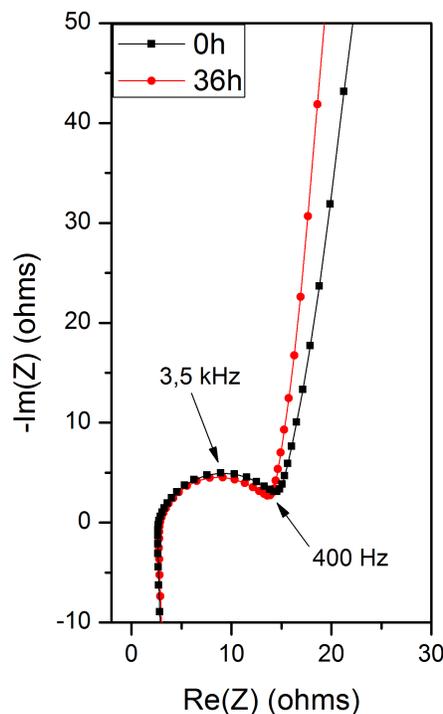


FIGURE D.6 – Diagrammes d'impédance d'une cellule symétrique LNMO sonic-optimisé juste après montage en pile bouton (carrés noirs) et après 36 heures, à 25°C (ronds rouges).

### D.1.3 Circuit électrique pour systèmes complets

Le circuit électrique qui a été déduit des parties précédentes est composé d'une inductance de câbles et d'une résistance de contact électronique qui traduisent tous les phénomènes électroniques à très haute fréquence ( $\geq 1$  MHz). On a ensuite une résistance d'électrolyte localisée à haute fréquence, typiquement autour du mégahertz. Nous avons ensuite décidé d'utiliser 3 R//CPE en série qui traduisent les différentes interfaces et SEI observées. Il n'est pas nécessaire d'en utiliser quatre (3 pour la négative et 1 pour la positive) car certains processus surviennent à des fréquences caractéristiques très proches. Ces processus se produisent à des fréquences caractéristiques comprises entre 0.1 MHz et 20 Hz. On a ensuite un dernier R//CPE pour le transfert de charge à la cathode. Ce processus s'observe dès lors que l'électrode positive devient passante, et donc à des états de charge définis (voir partie 2.3.6 et 3.2.6). La fréquence caractéristique de ce processus est dépendante notamment du couple redox impliqué dans le transfert de charge, et évolue entre 20 et 0.1 Hz. Enfin, un élément Warburg permet d'analyser la contribution provenant de la diffusion du lithium dans les SEI et dans le matériau actif. Cette contribution survient généralement pour des fréquences inférieures à 1Hz.

#### D.1.4 Conclusion

Nous avons pu justifier les différents domaines de fréquence associés à l'interface lithium/électrolyte et LNMO/électrolyte, ainsi que l'amplitude et les variations des différentes contributions. Cela nous a permis d'attribuer sans ambiguïté les contributions de l'interface positive à l'impédance lors des expériences en cellules complètes à différentes températures et différents états de charge (cf. chapitres 2 et 3).



# Bibliographie

- [1] John B Goodenough. Evolution of strategies for modern rechargeable batteries. *Accounts of chemical research*, 46(5) :1053–1061, 2012.
- [2] Dominique Larcher and Jean-Marie Tarascon. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature chemistry*, 7(1) :19–29, 2015.
- [3] H. Danuta and U. Juliusz. Electric dry cells and storage batteries, July 10 1962. US Patent 3,043,896.
- [4] M Stanley Whittingham and Robert A Huggins. Measurement of sodium ion transport in beta alumina using reversible solid electrodes. *The Journal of Chemical Physics*, 54(1) :414–416, 1971.
- [5] M Stanley Whittingham. The role of ternary phases in cathode reactions. *Journal of The Electrochemical Society*, 123(3) :315–320, 1976.
- [6] C. John Wen, B. A. Boukamp, R. A. Huggins, and W. Weppner. Thermodynamic and mass transport properties of LiAl. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(12) :2258–2266, 1979.
- [7] K Mizushima, PC Jones, PJ Wiseman, and John B Goodenough.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ) : A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, 15(6) :783–789, 1980.
- [8] S. Basu. Rechargeable battery, December 8 1981. US Patent 4,304,825.
- [9] JM Tarascon and D Guyomard. Li metal-free rechargeable batteries based on  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  cathodes and carbon anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(10) :2864–2868, 1991.
- [10] Christian Martin. *Driving change in the battery industry*. PhD thesis, Nature Research, 2014.
- [11] M. Rosa Palacin. Recent advances in rechargeable battery materials : a chemist’s perspective. *Chem. Soc. Rev.*, 38 :2565–2575, 2009.
- [12] AK Padhi, KS Nanjundaswamy, and J B d Goodenough. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the electrochemical society*, 144(4) :1188–1194, 1997.

- [13] grand view research. Lithium iron phosphate ( $\text{LiFePO}_4$ ) material and battery market analysis by raw material (graphite, lithium iron phosphate, lithium fluoride), by application, by region, and segment forecasts, 2014 - 2025. Technical report, grand view research, 2017.
- [14] Shigeto Okada, Shoichiro Sawa, Minato Egashira, Jun-ichi Yamaki, Mitsuharu Tabuchi, Hiroyuki Kageyama, Tokuzo Konishi, and Akira Yoshino. Cathode properties of phospho-olivine  $\text{LiMPO}_4$  for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 97 :430–432, 2001.
- [15] J\_ Wolfenstine and J Allen.  $\text{LiNiPO}_4$ – $\text{LiCoPO}_4$  solid solutions as cathodes. *Journal of power sources*, 136(1) :150–153, 2004.
- [16] T. Muraliganth and A. Manthiram. Understanding the shifts in the redox potentials of olivine  $\text{LiM}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$  ( $m = \text{fe, mn, co, and mg}$ ) solid solution cathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(36) :15530–15540, 2010.
- [17] Manickam Minakshi, David Ralph, Mark Blackford, and Mihail Ionescu.  $\text{LiNiPO}_4$  aqueous rechargeable battery. *ECS Transactions*, 35(32) :281–292, 2011.
- [18] Vanchiappan Aravindan, Joe Gnanaraj, Yun-Sung Lee, and Srinivasan Madhavi.  $\text{LiMnPO}_4$  - a next generation cathode material for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 1 :3518–3539, 2013.
- [19] K Amine, H Yasuda, and M Yamachi. Olivine  $\text{LiCoPO}_4$  as 4.8 v electrode material for lithium batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3(4) :178–179, 2000.
- [20] M. Stanley Whittingham, Yanning Song, Samuel Lutta, Peter Y. Zavalij, and Natasha A. Chernova. Some transition metal (oxy)phosphates and vanadium oxides for lithium batteries. *J. Mater. Chem.*, 15 :3362–3379, 2005.
- [21] Khang Hoang. Understanding the electronic and ionic conduction and lithium over-stoichiometry in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel. *J. Mater. Chem. A*, 2 :18271–18280, 2014.
- [22] Dong H. Jang, Young J. Shin, and Seung M. Oh. Dissolution of spinel oxides and capacity losses in  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(7) :2204–2211, 1996.
- [23] Kyung Yoon Chung and Kwang-Bum Kim. Investigations into capacity fading as a result of a jahn–teller distortion in 4v  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film electrodes. *Electrochimica Acta*, 49(20) :3327–3337, 2004.
- [24] Jun Liu and Arumugam Manthiram. Understanding the improved electrochemical performances of fe-substituted 5 v spinel cathode  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(33) :15073–15079, 2009.

- [25] Naoaki Kuwata, Shota Kudo, Yasutaka Matsuda, and Junichi Kawamura. Fabrication of thin-film lithium batteries with 5-v-class  $\text{LiCoMnO}_4$  cathodes. *Solid State Ionics*, 262 :165 – 169, 2014. Solid State Ionics 19 Proceedings of the 19th International Conference on Solid State Ionics.
- [26] Chenying Lai, Jiewei Chen, James C. Knight, Arumugam Manthiram, and Alexandra Navrotsky. Thermodynamic stability of transition-metal-substituted  $\text{LiMn}_x\text{M}_y\text{O}_4$  ( $m=\text{cr, fe, co, and ni}$ ) spinels. *ChemPhysChem*, 17(13) :1973–1978, 2016.
- [27] Bo Xu, Danna Qian, Ziyang Wang, and Ying Shirley Meng. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 73(5) :51–65, 2012.
- [28] Patrick Rozier and Jean Marie Tarascon. Li-rich layered oxide cathodes for next-generation li-ion batteries : Chances and challenges. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14) :A2490–A2499, 2015.
- [29] Mariyappan Sathiya, Gwenaëlle Rouse, K Ramesha, CP Laisa, Hervé Vezin, Moulay Tahar Sougrati, Marie-Liesse Doublet, D Foix, Danielle Gonbeau, W Walker, et al. Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes. *Nature materials*, 12(9) :827–835, 2013.
- [30] Sunny Hy, Haodong Liu, Minghao Zhang, Danna Qian, Bing-Joe Hwang, and Ying Shirley Meng. Performance and design considerations for lithium excess layered oxide positive electrode materials for lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 9(6) :1931–1954, 2016.
- [31] Subrahmanyam Goriparti, Ermanno Miele, Francesco De Angelis, Enzo Di Fabrizio, Remo Proietti Zaccaria, and Claudio Capiglia. Review on recent progress of nanostructured anode materials for li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 257 :421 – 443, 2014.
- [32] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348) :56, 1991.
- [33] Brian J Landi, Matthew J Ganter, Cory D Cress, Roberta A DiLeo, and Ryne P Raffaele. Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2(6) :638–654, 2009.
- [34] Haryo S. Oktaviano, Koichi Yamada, and Keiko Waki. Nano-drilled multiwalled carbon nanotubes : characterizations and application for lib anode materials. *J. Mater. Chem.*, 22 :25167–25173, 2012.
- [35] Dengyu Pan, Song Wang, Bing Zhao, Minghong Wu, Haijiao Zhang, Yong Wang, and Zheng Jiao. Li storage properties of disordered graphene nanosheets. *Chemistry of Materials*, 21(14) :3136–3142, 2009.
- [36] EunJoo Yoo, Jedeok Kim, Eiji Hosono, Hao-shen Zhou, Tetsuichi Kudo, and Itaru Honma. Large reversible li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano Letters*, 8(8) :2277–2282, 2008.

- [37] C. H. Chen, J. T. Vaughey, A. N. Jansen, D. W. Dees, A. J. Kahaian, T. Goacher, and M. M. Thackeray. Studies of mg-substituted  $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel electrodes for lithium batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(1) :A102–A104, 2001.
- [38] K.M. Colbow, J.R. Dahn, and R.R. Haering. Structure and electrochemistry of the spinel oxides  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ . *Journal of Power Sources*, 26(3) :397 – 402, 1989. 4th International Meetings on Lithium Batteries.
- [39] Tsutomu Ohzuku, Atsushi Ueda, and Norihiro Yamamoto. Zero-strain insertion material of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  for rechargeable lithium cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(5) :1431–1435, 1995.
- [40] Jin Wang, Xiao-Min Liu, Hui Yang, and Xiao dong Shen. Characterization and electrochemical properties of carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  prepared by a citric acid solgel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(3) :712 – 718, 2011.
- [41] A. S. Prakash, P. Manikandan, K. Ramesha, M. Sathiya, J-M. Tarascon, and A. K. Shukla. Solution-combustion synthesized nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as high-rate performance li-ion battery anode. *Chemistry of Materials*, 22(9) :2857–2863, 2010.
- [42] Wei-Jun Zhang. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(1) :13 – 24, 2011.
- [43] Kyeongse Song, Sunyoung Yoo, Kibum Kang, Hoseok Heo, Yong-Mook Kang, and Moon-Ho Jo. Hierarchical  $\text{SiO}_x$  nanoconifers for li-ion battery anodes with structural stability and kinetic enhancement. *Journal of Power Sources*, 229 :229 – 233, 2013.
- [44] Chuan-Fu Lin, Malachi Noked, Alexander C. Kozen, Chanyuan Liu, Oliver Zhao, Keith Gregorczyk, Liangbing Hu, Sang Bok Lee, and Gary W. Rubloff. Solid electrolyte lithium phosphous oxynitride as a protective nanocladding layer for 3d high-capacity conversion electrodes. *ACS Nano*, 10(2) :2693–2701, 2016. PMID : 26820038.
- [45] Liwen Ji, Zhan Lin, Mataz Alcoutlabi, and Xiangwu Zhang. Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 4 :2682–2699, 2011.
- [46] Delphine Guy. *Ã©laboration et optimisation d’une Ã©lectrode positive composite gÃ©lifiÃ©e : Ã©tudes microstructurales et Ã©lectrochimiques*. PhD thesis, IMN, 2004. These de doctorat dirigÃ©e par Guyomard, Dominique et Lestriez, Bernard Science des materiaux Nantes 2004.
- [47] XD Zheng, CC Dong, Bing Huang, and Mi Lu. Effects of conductive carbon on the electrochemical performances of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{c}$  composites. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 :9869–9880, 2012.

- [48] Nam-Soon Choi, Young-Gi Lee, and Jung-Ki Park. Effect of cathode binder on electrochemical properties of lithium rechargeable polymer batteries. *Journal of Power Sources*, 112(1) :61 – 66, 2002.
- [49] M Manickam and M Takata. Effect of cathode binder on capacity retention and cycle life in transition metal phosphate of a rechargeable lithium battery. *Electrochimica Acta*, 48(8) :957 – 963, 2003.
- [50] Ralph P. Seward and Ernest C. Vieira. The dielectric constants of ethylene carbonate and of solutions of ethylene carbonate in water, methanol, benzene and propylene carbonate. *The Journal of Physical Chemistry*, 62(1) :127–128, 1958.
- [51] Ch. Wohlfarth. *Viscosity of dimethyl carbonate*, pages 151–153. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [52] E. Peled. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems the solid electrolyte interphase model. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(12) :2047–2051, 1979.
- [53] Christian M. Julien, Alain Mauger, Karim Zaghib, and Henri Groult. Comparative issues of cathode materials for li-ion batteries. *Inorganics*, 2(1) :132–154, 2014.
- [54] Doron Aurbach. Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of li and li ion batteries. *Journal of Power Sources*, 89(2) :206–218, 2000.
- [55] Li Yang, Boris Ravdel, and Brett L. Lucht. Electrolyte reactions with the surface of high voltage  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathodes for lithium-ion batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13(8) :A95–A97, 2010.
- [56] Elena Markevich, Gregory Salitra, Katia Fridman, Ronit Sharabi, Gregory Gershinsky, Arnd Garsuch, Guenter Semrau, Michael A. Schmidt, and Doron Aurbach. Fluoroethylene carbonate as an important component in electrolyte solutions for high-voltage lithium batteries : Role of surface chemistry on the cathode. *Langmuir*, 30(25) :7414–7424, 2014. PMID : 24885475.
- [57] Lidan Xing, Oleg Borodin, Grant D. Smith, and Weishan Li. Density functional theory study of the role of anions on the oxidative decomposition reaction of propylene carbonate. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(47) :13896–13905, 2011.
- [58] Peter G Bruce, Bruno Scrosati, and Jean-Marie Tarascon. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(16) :2930–2946, 2008.

- [59] Atetegeb Meazah Haregewoin, Aselefech Sorsa Wotango, and Bing-Joe Hwang. Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes : progress and perspectives. *Energy & Environmental Science*, 9(6) :1955–1988, 2016.
- [60] A. Mauger and C. Julien. Surface modifications of electrode materials for lithium-ion batteries : status and trends. *Ionics*, 20(6) :751–787, 2014.
- [61] Isaac D Scott, Yoon Seok Jung, Andrew S Cavanagh, Yanfa Yan, Anne C Dillon, Steven M George, and Se-Hee Lee. Ultrathin coatings on nano-LiCoO<sub>2</sub> for li-ion vehicular applications. *Nano letters*, 11(2) :414–418, 2010.
- [62] Yoon Seok Jung, Andrew S Cavanagh, Leah A Riley, Sun-Ho Kang, Anne C Dillon, Markus D Groner, Steven M George, and Se-Hee Lee. Ultrathin direct atomic layer deposition on composite electrodes for highly durable and safe li-ion batteries. *Advanced Materials*, 22(19) :2172–2176, 2010.
- [63] Xifei Li, Jian Liu, Xiangbo Meng, Yongji Tang, Mohammad Norouzi Banis, Jinli Yang, Yuhai Hu, Ruying Li, Mei Cai, and Xueliang Sun. Significant impact on cathode performance of lithium-ion batteries by precisely controlled metal oxide nanocoatings via atomic layer deposition. *Journal of Power Sources*, 247 :57–69, 2014.
- [64] Ali Eftekhari. Surface modification of thin-film based LiCoPO<sub>4</sub> 5 v cathode with metal oxide. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(9) :A1456–A1460, 2004.
- [65] Dongsheng Guan, Judith A Jeevarajan, and Ying Wang. Enhanced cycleability of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathodes by atomic layer deposition of nanosized-thin al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> coatings. *Nanoscale*, 3(4) :1465–1469, 2011.
- [66] Seung-Taek Myung, Khalil Amine, and Yang-Kook Sun. Surface modification of cathode materials from nano- to microscale for rechargeable lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 20 :7074–7095, 2010.
- [67] Steven M George. Atomic layer deposition : an overview. *Chemical reviews*, 110(1) :111–131, 2009.
- [68] M Mohapatra and S Anand. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides—a review. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(8), 2010.
- [69] Zonghai Chen, Yan Qin, Khalil Amine, and Y.-K. Sun. Role of surface coating on cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 20 :7606–7612, 2010.
- [70] Seungsuk Oh, Joong Kee Lee, Dongim Byun, Won Ii Cho, and Byung Won Cho. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on electrochemical performance of LiCoO<sub>2</sub> as cathode materials for secondary lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 132(1-2) :249 – 255, 2004.
- [71] Shiqiang Hao and C. Wolverton. Lithium transport in amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlF<sub>3</sub> for discovery of battery coatings. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(16) :8009–8013, 2013.

- [72] Albert L. Lipson, Kanan Puntambekar, David J. Comstock, Xiangbo Meng, Michael L. Geier, Jeffrey W. Elam, and Mark C. Hersam. Nanoscale investigation of solid electrolyte interphase inhibition on li-ion battery mno electrodes via atomic layer deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Chemistry of Materials*, 26(2) :935–940, 2014.
- [73] Ho-Ming Cheng, Fu-Ming Wang, Jinn P Chu, Raman Santhanam, John Rick, and Shen-Chuan Lo. Enhanced cycleability in lithium ion batteries : resulting from atomic layer deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{TiO}_2$  on  $\text{LiCoO}_2$  electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(14) :7629–7637, 2012.
- [74] Sergio Brutti and Stefania Panero. *Recent Advances in the Development of  $\text{LiCoPO}_4$  as High Voltage Cathode Material for Li-Ion Batteries*, chapter 5, pages 67–99. American Chemical Society, 2013.
- [75] The Nam Long Doan and Izumi Taniguchi. Effect of spray pyrolysis temperature on physical and electrochemical properties of  $\text{LiCoPO}_4/c$  nanocomposites. *Powder Technology*, 217 :574 – 580, 2012.
- [76] M Prabu, S Selvasekarapandian, MV Reddy, and BVR Chowdari. Impedance studies on the 5-v cathode material,  $\text{LiCoPO}_4$ . *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(5) :1833–1839, 2012.
- [77] Helmut Ehrenberg, Natalia N Bramnik, Anatoliy Senyshyn, and Hartmut Fuess. Crystal and magnetic structures of electrochemically delithiated  $\text{Li}_{1-x}\text{CoPO}_4$  phases. *Solid State Sciences*, 11(1) :18–23, 2009.
- [78] Wei Tian, Jiying Li, Jeffrey W. Lynn, Jerel L. Zarestky, and David Vaknin. Spin dynamics in the magnetoelectric effect compound  $\text{LiCoPO}_4$ . *Phys. Rev. B*, 78 :184429, Nov 2008.
- [79] O. Le Bacq and A. Pasturel \*. First-principles study of  $\text{LiMPO}_4$  compounds (m=mn, fe, co, ni) as electrode material for lithium batteries. *Philosophical Magazine*, 85(16) :1747–1754, 2005.
- [80] J Wolfenstine. Electrical conductivity of doped  $\text{LiCoPO}_4$ . *Journal of power sources*, 158(2) :1431–1435, 2006.
- [81] Jeff Wolfenstine, Jeff Read, and JL Allen. Effect of carbon on the electronic conductivity and discharge capacity  $\text{LiCoPO}_4$ . *Journal of Power sources*, 163(2) :1070–1073, 2007.
- [82] Jan L Allen, Travis Thompson, Jeff Sakamoto, Collin R Becker, T Richard Jow, and Jeff Wolfenstine. Transport properties of  $\text{LiCoPO}_4$  and fe-substituted  $\text{LiCoPO}_4$ . *Journal of Power Sources*, 254 :204–208, 2014.
- [83] Natalia N Bramnik, Kristian Nikolowski, Carsten Baetz, Kirill G Bramnik, and Helmut Ehrenberg. Phase transitions occurring upon lithium insertion-extraction of  $\text{LiCoPO}_4$ . *Chemistry of materials*, 19(4) :908–915, 2007.
- [84] Fiona C Strobridge, Raphaële J Clément, Michal Leskes, Derek S Middlemiss, Olaf J Borkiewicz, Kamila M Wiaderek, Karena W Chapman, Peter J Chupas, and Clare P Grey. Identifying the struc-

- ture of the intermediate,  $\text{Li}_{2/3}\text{CoPO}_4$ , formed during electrochemical cycling of  $\text{LiCoPO}_4$ . *Chemistry of Materials*, 2014.
- [85] Florent Boucher, Joël Gaubicher, Marine Cuisinier, Dominique Guyomard, and Philippe Moreau. Elucidation of the  $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$  and  $\text{Li}_{2/3}\text{FePO}_4$  intermediate superstructure revealing a pseudouniform ordering in 2d. *Journal of the American Chemical Society*, 136(25) :9144–9157, 2014.
- [86] Natalia N Bramnik, Kirill G Bramnik, Thorsten Buhrmester, Carsten Baetz, Helmut Ehrenberg, and Hartmut Fuess. Electrochemical and structural study of  $\text{LiCoPO}_4$ -based electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 8(8) :558–564, 2004.
- [87] Huanhuan Li, Yaping Wang, Xiaoliang Yang, Liang Liu, Long Chen, and Jinping Wei. Improved electrochemical performance of 5v  $\text{LiCoPO}_4$  cathode materials via yttrium doping. *Solid State Ionics*, 255 :84–88, 2014.
- [88] The Nam Long Doan and Izumi Taniguchi. Preparation of  $\text{LiCoPO}_4/\text{c}$  nanocomposite cathode of lithium batteries with high rate performance. *Journal of Power Sources*, 196(13) :5679–5684, 2011.
- [89] Man Yang, ChenQiang Du, ZhiYuan Tang, JunWei Wu, and XinHe Zhang. Synthesis of  $\text{LiCoPO}_4$  as a cathode material for lithium-ion battery by a polymer method. *Ionics*, 20(7) :1039–1046, 2014.
- [90] Quang Duc Truong, Murukanahally Kempaiah Devaraju, Takaaki Tomai, and Itaru Honma. Direct observation of antisite defects in  $\text{LiCoPO}_4$  cathode materials by annular dark-and bright-field electron microscopy. *ACS applied materials & interfaces*, 5(20) :9926–9932, 2013.
- [91] Quang Duc Truong, Murukanahally Kempaiah Devaraju, Yoshikazu Sasaki, Hiroshi Hyodo, Takaaki Tomai, and Itaru Honma. Relocation of cobalt ions in electrochemically delithiated  $\text{LiCoPO}_4$  cathode materials. *Chemistry of Materials*, 26(9) :2770–2773, 2014.
- [92] Adrien Boulineau and Thibaut Gutel. Revealing electrochemically induced antisite defects in  $\text{LiCoPO}_4$  : Evolution upon cycling. *Chemistry of Materials*, 27(3) :802–807, 2015.
- [93] E Markevich, R Sharabi, H Gottlieb, V Borgel, K Fridman, G Salitra, D Aurbach, G Semrau, MA Schmidt, N Schall, et al. Reasons for capacity fading of  $\text{LiCoPO}_4$  cathodes in  $\text{LiPF}_6$  containing electrolyte solutions. *Electrochemistry Communications*, 15(1) :22–25, 2012.
- [94] R Sharabi, E Markevich, V Borgel, G Salitra, D Aurbach, G Semrau, MA Schmidt, N Schall, and C Stinner. Significantly improved cycling performance of  $\text{LiCoPO}_4$  cathodes. *Electrochemistry Communications*, 13(8) :800–802, 2011.
- [95] HH Li, J Jin, JP Wei, Z Zhou, and J Yan. Fast synthesis of core-shell  $\text{LiCoPO}_4/\text{c}$  nanocomposite via microwave heating and its electrochemical li intercalation performances. *Electrochemistry Communications*, 11(1) :95–98, 2009.

- [96] Jan L Allen, T Richard Jow, and Jeffrey Wolfenstine. Improved cycle life of fe-substituted  $\text{LiCoPO}_4$ . *Journal of Power Sources*, 196(20) :8656–8661, 2011.
- [97] A Rajalakshmi, VD Nithya, K Karthikeyan, C Sanjeeviraja, YS Lee, and R Kalai Selvan. Physicochemical properties of  $\text{V}^{5+}$  doped  $\text{LiCoPO}_4$  as cathode materials for li-ion batteries. *Journal of sol-gel science and technology*, 65(3) :399–410, 2013.
- [98] Seung-Min Oh, Seung-Taek Myung, and Yang-Kook Sun. Olivine  $\text{LiCoPO}_4$ -carbon composite showing high rechargeable capacity. *J. Mater. Chem.*, 22 :14932–14937, 2012.
- [99] Qiming Zhong, Arman Bonakdarpour, Meijie Zhang, Yuan Gao, and JR Dahn. Synthesis and electrochemistry of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ . *Journal of The Electrochemical Society*, 144(1) :205–213, 1997.
- [100] Sébastien Patoux, Lise Daniel, Carole Bourbon, Hélène Lignier, Carole Pagano, Frédéric Le Cras, Séverine Jouanneau, and Sébastien Martinet. High voltage spinel oxides for li-ion batteries : From the material research to the application. *Journal of Power Sources*, 189(1) :344–352, 2009.
- [101] Kingo Ariyoshi, Yasunobu Iwakoshi, Noriaki Nakayama, and Tsutomu Ohzuku. Topotactic two-phase reactions of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (p4332) in nonaqueous lithium cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(2) :A296–A303, 2004.
- [102] Zach Moorhead-Rosenberg, Ashfia Huq, John B. Goodenough, and Arumugam Manthiram. Electronic and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel cathodes as a function of lithium content and cation ordering. *Chemistry of Materials*, 27(20) :6934–6945, 2015.
- [103] Yuyang Chen, Yang Sun, and Xuejie Huang. Origin of the ni/mn ordering in high-voltage spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  : The role of oxygen vacancies and cation doping. *Computational Materials Science*, 115 :109 – 116, 2016.
- [104] D. Liu, W. Zhu, J. Trottier, C. Gagnon, F. Barray, A. Guerfi, A. Mauger, H. Groult, C. M. Julien, J. B. Goodenough, and K. Zaghbi. Spinel materials for high-voltage cathodes in li-ion batteries. *RSC Adv.*, 4 :154–167, 2014.
- [105] Kazuhiko Mukai, Yutaka Ikedo, Kazuya Kamazawa, Jess H. Brewer, Eduardo J. Ansaldó, Kim H. Chow, Martin Mansson, and Jun Sugiyama. The gradient distribution of ni ions in cation-disordered  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  clarified by muon-spin rotation and relaxation ( $[\mu\text{sr}]$ ). *RSC Adv.*, 3 :11634–11639, 2013.
- [106] Jung-Hyun Kim, Ashfia Huq, Miaofang Chi, Nicholas P.W. Pieczonka, Eunseok Lee, Craig A. Bridges, Misle M. Tessema, Arumugam Manthiram, Kristin A. Persson, and Bob R. Powell. Integrated nano-domains of disordered and ordered spinel phases in  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  for li-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 26(15) :4377–4386, 2014.

- [107] Zhongxue Chen, Shen Qiu, Yuliang Cao, Xinping Ai, Kai Xie, Xiaobin Hong, and Hanxi Yang. Surface-oriented and nanoflake-stacked  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel for high-rate and long-cycle-life lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 22 :17768–17772, 2012.
- [108] Muharrem Kunduraci, Jafar F Al-Sharab, and Glenn G Amatucci. High-power nanostructured  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  high-voltage lithium-ion battery electrode materials : Electrochemical impact of electronic conductivity and morphology. *Chemistry of materials*, 18(15) :3585–3592, 2006.
- [109] N Amdouni, K Zaghbi, F Gendron, A Mauger, and CM Julien. Structure and insertion properties of disordered and ordered  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinels prepared by wet chemistry. *Ionics*, 12(2) :117–126, 2006.
- [110] C Delacourt, L Laffont, R Bouchet, C Wurm, J-B Leriche, M Morcrette, J-M Tarascon, and C Masquelier. Toward understanding of electrical limitations (electronic, ionic) in  $\text{LiMPO}_4$  (m= fe, mn) electrode materials. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(5) :A913–A921, 2005.
- [111] Tongyong Yang, Naiqing Zhang, Ye Lang, and Kening Sun. Enhanced rate performance of carbon-coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 56(11) :4058 – 4064, 2011.
- [112] H. Seyyedhosseinzadeh, F. Mahboubi, and A. Azadmehr. Diffusion mechanism of lithium ions in  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . *Electrochimica Acta*, 108 :867 – 875, 2013.
- [113] Xiaohua Ma, Byoungwoo Kang, and Gerbrand Ceder. High rate micron-sized ordered  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . *Journal of The Electrochemical Society*, 157(8) :A925–A931, 2010.
- [114] H. Xia, Y. S. Meng, L. Lu, and G. Ceder. Electrochemical properties of nonstoichiometric  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  thin-film electrodes prepared by pulsed laser deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(8) :A737–A743, 2007.
- [115] Yosef Talyosef, Boris Markovsky, Ronit Lavi, Gregory Salitra, Doron Aurbach, Daniela Kovacheva, Mila Gorova, Ekaterina Zhecheva, and Radostina Stoyanova. Comparing the behavior of nano-and microsized particles of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel as cathode materials for li-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(7) :A682–A691, 2007.
- [116] M Mohamedi, M Makino, K Dokko, T Itoh, and I Uchida. Electrochemical investigation of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  thin film intercalation electrodes. *Electrochimica Acta*, 48(1) :79–84, 2002.
- [117] C John Wen, BA Boukamp, RA Huggins, and W Weppner. Thermodynamic and mass transport properties of  $\text{LiAl}$ . *Journal of The Electrochemical Society*, 126(12) :2258–2266, 1979.

- [118] Yasuko Terada, Kenji Yasaka, Fumishige Nishikawa, Tokuzo Konishi, Masaki Yoshio, and Izumi Nakai. In situ xafs analysis of  $\text{Li}(\text{MnM})_2\text{O}_4$  (m=cr, co, ni) 5v cathode materials for lithium-ion secondary batteries. *Journal of Solid State Chemistry*, 156(2) :286 – 291, 2001.
- [119] Arumugam Manthiram, Katharine Chemelewski, and Eun-Sung Lee. A perspective on the high-voltage  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel cathode for lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 7 :1339–1350, 2014.
- [120] Lucien Boulet-Roblin. *From Bulk to Near-Surface Investigations of 5V Lithium Ion  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  vs Graphite Cells Using Operando Techniques*. PhD thesis, ETH Zurich, 2016.
- [121] Ikuma Takahashi, Hajime Arai, Haruno Murayama, Kenji Sato, Hideyuki Komatsu, Hajime Tanida, Yukinori Koyama, Yoshiharu Uchimoto, and Zempachi Ogumi. Phase transition kinetics of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  analyzed by temperature-controlled operando x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 :1897–1904, 2016.
- [122] Hideyuki Komatsu, Hajime Arai, Yukinori Koyama, Kenji Sato, Takeharu Kato, Ryuji Yoshida, Haruno Murayama, Ikuma Takahashi, Yuki Orikasa, Katsutoshi Fukuda, Tsukasa Hirayama, Yuichi Ikuhara, Yoshio Ukyo, Yoshiharu Uchimoto, and Zempachi Ogumi. Solid solution domains at phase transition front of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . *Advanced Energy Materials*, 5(17) :1500638–n/a, 2015. 1500638.
- [123] Eunseok Lee and Kristin A. Persson. Solid-solution li intercalation as a function of cation order/disorder in the high-voltage  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel. *Chemistry of Materials*, 25(14) :2885–2889, 2013.
- [124] Daniela Kovacheva, Boris Markovsky, Gregory Salitra, Yosef Talyosef, Mila Gorova, Elena Levi, Michal Riboch, Hyeong-Jin Kim, and Doron Aurbach. Electrochemical behavior of electrodes comprising micro- and nano-sized particles of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  : A comparative study. *Electrochimica Acta*, 50(28) :5553 – 5560, 2005.
- [125] Julien Demeaux, Daniel Lemordant, Magaly Caillon-Caravanier, Hervé Galiano, and Bénédicte Claude-Montigny. New insights into a high potential spinel and alkylcarbonate-based electrolytes. *Electrochimica Acta*, 89 :163–172, 2013.
- [126] Felix Joho and Petr Novak. Sniftirs investigation of the oxidative decomposition of organic-carbonate-based electrolytes for lithium-ion cells. *Electrochimica Acta*, 45(21) :3589–3599, 2000.
- [127] Lidan Xing, Weishan Li, Chaoyang Wang, Fenglong Gu, Mengqing Xu, Chunlin Tan, and Jin Yi. Theoretical investigations on oxidative stability of solvents and oxidative decomposition mechanism of ethylene carbonate for lithium ion battery use. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(52) :16596–16602, 2009.

- [128] Giorgia Zampardi, Rafael Trocoli, Wolfgang Schuhmann, and Fabio LaMantia. Revealing the electronic character of the positive electrode/electrolyte interface in lithium-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017.
- [129] Mareike Falk. *Investigation of surface film formation on  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathodes in carbonate based liquid electrolytes using the secondary ion mass spectrometry*. PhD thesis, Justus-Liebig-Universität, Otto-Behaghel-Str. 8, 35394 Gießen, 2014.
- [130] Nicholas P. W. Pieczonka, Zhongyi Liu, Peng Lu, Keith L. Olson, John Moote, Bob R. Powell, and Jung-Hyun Kim. Understanding transition-metal dissolution behavior in  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  high-voltage spinel for lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(31) :15947–15957, 2013.
- [131] Jingang Yang, Xiaopeng Han, Xiaolong Zhang, Fangyi Cheng, and Jun Chen. Spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode for rechargeable lithium ion batteries : Nano vs micro, ordered phase (p4332) vs disordered phase (fd\ bar 3 m). *Nano Research*, 6(9) :679–687, 2013.
- [132] J.-H. Kim, S.-T. Myung, C. S. Yoon, S. G. Kang, and Y.-K. Sun. Comparative study of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathodes having two crystallographic structures fd–3m and p4332. *Chemistry of Materials*, 16(5) :906–914, 2004.
- [133] Jung-Hyun Kim, Nicholas P.W. Pieczonka, Zicheng Li, Yan Wu, Stephen Harris, and Bob R. Powell. Understanding the capacity fading mechanism in  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 90 :556 – 562, 2013.
- [134] Ruimin Qiao, Yuesheng Wang, Paul Olalde-Velasco, Hong Li, Yong-Sheng Hu, and Wanli Yang. Direct evidence of gradient mn(ii) evolution at charged states in  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  electrodes with capacity fading. *Journal of Power Sources*, 273 :1120–1126, 2015.
- [135] Michael Gellert, Katharina I. Gries, Julia Zakel, Andrea Ott, Stefan Spannenberger, Chihiro Yada, Fabio Rosciano, Kerstin Volz, and Bernhard Roling.  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  thin-film cathodes on gold-coated stainless steel substrates : Formation of interlayers and electrochemical properties. *Electrochimica Acta*, 133(Complete) :146–152, 2014.
- [136] Mingxiang Lin, Liubin Ben, Yang Sun, Hao Wang, Zhenzhong Yang, Lin Gu, Xiqian Yu, Xiao-Qing Yang, Haofei Zhao, Richeng Yu, et al. Insight into the atomic structure of high-voltage spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode material in the first cycle. *Chemistry of Materials*, 27(1) :292–303, 2014.
- [137] Jin Wook Kim, Dong Hyeon Kim, Dae Yang Oh, Hyeyoun Lee, Ji Hyun Kim, Jae Hyun Lee, and Yoon Seok Jung. Surface chemistry of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  particles coated by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  using atomic layer deposition for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 274 :1254–1262, 2015.

- [138] Zhongli Wang, Nicolas Dupre, Anne-Claire Gaillot, Bernard Lestriez, Jean-Frederic Martin, Lise Daniel, Sebastien Patoux, and Dominique Guyomard. Cmc as a binder in  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  5 v cathodes and their electrochemical performance for li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 62 :77 – 83, 2012.
- [139] C. Delacourt, A. Kwong, X. Liu, R. Qiao, W. L. Yang, P. Lu, S. J. Harris, and V. Srinivasan. Effect of manganese contamination on the solid-electrolyte-interphase properties in li-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(8) :A1099–A1107, 2013.
- [140] Lucien Boulet-Roblin, Philippe Borel, Denis Sheptyakov, Cecile Tessier, Petr Novak, and Claire Villeville. Operando neutron powder diffraction using cylindrical cell design : The case of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  vs graphite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(31) :17268–17273, 2016.
- [141] Barbara Michalak, Heino Sommer, David Mannes, Anders Kaestner, Torsten Brezesinski, and Jürgen Janek. Gas evolution in operating lithium-ion batteries studied in situ by neutron imaging. *Scientific reports*, 5, 2015.
- [142] Barbara Michalak, Balazs B. Berkes, Heino Sommer, Thomas Bergfeldt, Torsten Brezesinski, and Jargen Janek. Gas evolution in  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite cells studied in operando by a combination of differential electrochemical mass spectrometry, neutron imaging, and pressure measurements. *Analytical Chemistry*, 88(5) :2877–2883, 2016.
- [143] Wei Kong Pang, Cheng-Zhang Lu, Chia-Erh Liu, Vanessa K Peterson, Hsiu-Fen Lin, Shih-Chieh Liao, and Jin-Ming Chen. Crystallographic origin of cycle decay of the high-voltage  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel lithium-ion battery electrode. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016.
- [144] Benzhen Li, Lidan Xing, Mengqing Xu, Haibin Lin, and Weishan Li. New solution to instability of spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  as cathode for lithium ion battery at elevated temperature. *Electrochemistry Communications*, 34 :48 – 51, 2013.
- [145] Haisheng Fang, Liping Li, and Guangshe Li. A low-temperature reaction route to high rate and high capacity  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . *Journal of Power Sources*, 167(1) :223 – 227, 2007.
- [146] Jianming Zheng, Jie Xiao, Xiqian Yu, Libor Kovarik, Meng Gu, Fredrick Omenya, Xilin Chen, Xiao-Qing Yang, Jun Liu, Gordon L. Graff, M. Stanley Whittingham, and Ji-Guang Zhang. Enhanced  $\text{Li}^+$  ion transport in  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  through control of site disorder. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 :13515–13521, 2012.
- [147] Zhi Zhu, Hui Yan, Ding Zhang, Wei Li, and Qi Lu. Preparation of 4.7 v cathode material  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  by an oxalic acid-pretreated solid-state method for lithium-ion secondary battery. *Journal of Power Sources*, 224 :13 – 19, 2013.

- [148] Xiaolong Zhang, Fangyi Cheng, Kai Zhang, Yanliang Liang, Siqi Yang, Jing Liang, and Jun Chen. Facile polymer-assisted synthesis of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  with a hierarchical micro-nano structure and high rate capability. *RSC Adv.*, 2 :5669–5675, 2012.
- [149] Yi-Jie Gu, Yu Li, Yang Fu, Qing-Feng Zang, Hong-Quan Liu, Jian-Xu Ding, Yan-Ming Wang, Hai-Feng Wang, and Jiangfeng Ni.  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  synthesized through ammonia-mediated carbonate precipitation. *Electrochimica Acta*, 176 :1029 – 1035, 2015.
- [150] Jijun Feng, Zhipeng Huang, Chao Guo, Natasha A. Chernova, Shailesh Upreti, and M. Stanley Whittingham. An organic coprecipitation route to synthesize high voltage  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(20) :10227–10232, 2013.
- [151] H. B. Lin, Y. M. Zhang, H. B. Rong, S. W. Mai, J. N. Hu, Y. H. Liao, L. D. Xing, M. Q. Xu, X. P. Li, and W. S. Li. Crystallographic facet- and size-controllable synthesis of spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  with excellent cyclic stability as cathode of high voltage lithium ion battery. *J. Mater. Chem. A*, 2 :11987–11995, 2014.
- [152] B.J. Hwang, Y.W. Wu, M. Venkateswarlu, M.Y. Cheng, and R. Santhanam. Influence of synthesis conditions on electrochemical properties of high-voltage  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel cathode material. *Journal of Power Sources*, 193(2) :828 – 833, 2009.
- [153] Guodong Du, Yanna NuLi, Jun Yang, and Jiulin Wang. Fluorine-doped  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  for 5 v cathode materials of lithium-ion battery. *Materials Research Bulletin*, 43(12) :3607 – 3613, 2008.
- [154] X. X. Xu, J. Yang, Y. Q. Wang, Y. N. NuLi, and J. L. Wang.  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.975}\text{F}_{0.05}$  as novel 5 V cathode material. *Journal of Power Sources*, 174 :1113–1116, 2007.
- [155] Guiyang Liu, Xin Kong, Hongyan Sun, and Baosen Wang. Extremely rapid synthesis of disordered  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  with excellent electrochemical performance. *Ceramics International*, 40(9, Part A) :14391 – 14395, 2014.
- [156] Hiroaki Konishi, Kota Suzuki, Sou Taminato, Kyungsu Kim, Yueming Zheng, Sangryun Kim, Jaemin Lim, Masaaki Hirayama, Jin-Young Son, Yitao Cui, and Ryoji Kanno. Effect of surface  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  coating on  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  epitaxial thin film electrodes synthesized by pulsed laser deposition. *Journal of Power Sources*, 269 :293 – 298, 2014.
- [157] Jung Han Lee and Kwang Joo Kim. Structural and electrochemical evolution with post-annealing temperature of solution-based  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  thin-film cathodes for microbatteries with cyclic stability. *Electrochimica Acta*, 137 :169 – 174, 2014.

- [158] Ugo Lafont, Anca Anastasopol, Esteban Garcia-Tamayo, and Erik Kelder. Electrostatic spray pyrolysis of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  films for 3d li-ion microbatteries. *Thin Solid Films*, 520(9) :3464 – 3471, 2012.
- [159] Hyung-Man Cho, Michael Vincent Chen, Alex C MacRae, and Ying Shirley Meng. Effect of surface modification on nano-structured  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel materials. *ACS applied materials & interfaces*, 7(30) :16231–16239, 2015.
- [160] Liu Guoqiang. *LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Spinel and Its Derivatives as Cathodes for Li-Ion Batteries*. INTECH Open Access Publisher, 2012.
- [161] Katharine R. Chemelewski, Eun-Sung Lee, Wei Li, and Arumugam Manthiram. Factors influencing the electrochemical properties of high-voltage spinel cathodes : Relative impact of morphology and cation ordering. *Chemistry of Materials*, 25(14) :2890–2897, 2013.
- [162] M. Kunduraci and G.G. Amatucci. The effect of particle size and morphology on the rate capability of 4.7 v  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel lithium-ion battery cathodes. *Electrochimica Acta*, 53(12) :4193 – 4199, 2008.
- [163] Soon-Kie Hong, Sun-Il Mho, In-Hyeong Yeo, Yongku Kang, and Dong-Wan Kim. Structural and electrochemical characteristics of morphology-controlled  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathodes. *Electrochimica Acta*, 156 :29–37, 2015.
- [164] Ruhul Amin and Ilias Belharouk. Part i : Electronic and ionic transport properties of the ordered and disordered  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel cathode. *Journal of Power Sources*, 348 :311–317, 2017.
- [165] Ruhul Amin and Ilias Belharouak. Part-ii : Exchange current density and ionic diffusivity studies on the ordered and disordered spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode. *Journal of Power Sources*, 348 :318–325, 2017.
- [166] Jun-Chuan Fang, Yue-Feng Xu, Gui-Liang Xu, Shou-Yu Shen, Jun-Tao Li, Ling Huang, and Shi-Gang Sun. Fabrication of densely packed  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode material with excellent long-term cycleability for high-voltage lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 304 :15 – 23, 2016.
- [167] Zhanjun Chen, Ruirui Zhao, Peng Du, Hang Hu, Tao Wang, Licai Zhu, and Hongyu Chen. Polyhedral  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  with excellent electrochemical properties for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2 :12835–12848, 2014.
- [168] Haidong Liu, Richard Kloepsch, Jun Wang, Martin Winter, and Jie Li. Truncated octahedral  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode material for ultralong-life lithium-ion battery : Positive (100) surfaces in high-voltage spinel system. *Journal of Power Sources*, 300 :430 – 437, 2015.

- [169] Jing Wang, Weiqing Lin, Bihe Wu, and Jinbao Zhao. Syntheses and electrochemical properties of the na-doped  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 145 :245 – 253, 2014.
- [170] Je-Jang Shiu, Wei Kong Pang, and She huang Wu. Preparation and characterization of spinel  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode materials via spray pyrolysis method. *Journal of Power Sources*, 244 :35 – 42, 2013. 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB).
- [171] Ming-Che Yang, Bo Xu, Ju-Hsiang Cheng, Chun-Jern Pan, Bing-Joe Hwang, and Ying S. Meng. Electronic, structural, and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.5$ ,  $0 < y < 0.5$ ) high-voltage spinel materials. *Chemistry of Materials*, 23(11) :2832–2841, 2011.
- [172] G.B. Zhong, Y.Y. Wang, X.J. Zhao, Q.S. Wang, Y. Yu, and C.H. Chen. Structural, electrochemical and thermal stability investigations on  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Al}_{2x}\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$  ( $0 < 2x < 1.0$ ) as 5 v cathode materials. *Journal of Power Sources*, 216 :368 – 375, 2012.
- [173] Sung Bin Park, Won Sob Eom, Won Il Cho, and Ho Jang. Electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode after cr doping. *Journal of Power Sources*, 159(1) :679 – 684, 2006.
- [174] R. Alcıntara, M. Jaraba, P. Lavela, J. L. Tirado, Ph. Biensan, A. de Guibert, C. Jordy, and J. P. Peres. Structural and electrochemical study of new  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_x\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$  spinel oxides for 5-v cathode materials. *Chemistry of Materials*, 15(12) :2376–2382, 2003.
- [175] Guodong Du, Yanna NuLi, Jun Yang, and Jiulin Wang. Fluorine-doped  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  for 5v cathode materials of lithium-ion battery. *Materials Research Bulletin*, 43(12) :3607 – 3613, 2008.
- [176] Yang-Kook Sun, Sung Woo Oh, Chong Seung Yoon, Hyun Joo Bang, and Jai Prakash. Effect of sulfur and nickel doping on morphology and electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{S}_x$  spinel material in 3-v region. *Journal of Power Sources*, 161(1) :19 – 26, 2006.
- [177] G.B. Zhong, Y.Y. Wang, Z.C. Zhang, and C.H. Chen. Effects of al substitution for ni and mn on the electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . *Electrochimica Acta*, 56(18) :6554 – 6561, 2011.
- [178] Mingyue Mo, K.S. Hui, Xiaoting Hong, Junsheng Guo, Chengcong Ye, Aiju Li, Nanqian Hu, Zhenze Huang, Jianhui Jiang, Jingzhi Liang, and Hongyu Chen. Improved cycling and rate performance of sm-doped  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode materials for 5v lithium ion batteries. *Applied Surface Science*, 290 :412 – 418, 2014.
- [179] Jun Liu and Arumugam Manthiram. Understanding the improved electrochemical performances of fe-substituted 5 v spinel cathode  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(33) :15073–15079, 2009.

- [180] P. Wu, X.L. Zeng, C. Zhou, G.F. Gu, and D.G. Tong. Improved electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Rh}_x\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode materials for 5v lithium ion batteries via rh-doping. *Materials Chemistry and Physics*, 138(2) :716 – 723, 2013.
- [181] Ting-Feng Yi, Jie Mei, and Yan-Rong Zhu. Key strategies for enhancing the cycling stability and rate capacity of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 316 :85–105, 2016.
- [182] Xueliang Li, Wei Guo, Yunfu Liu, Wenxiang He, and Zhenghui Xiao. Spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  as superior electrode materials for lithium-ion batteries : Ionic liquid assisted synthesis and the effect of  $\text{CuO}$  coating. *Electrochimica Acta*, 116 :278 – 283, 2014.
- [183] Y.-K. Sun, C.S. Yoon, and I.-H. Oh. Surface structural change of zno-coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel as 5 v cathode materials at elevated temperatures. *Electrochimica Acta*, 48(5) :503 – 506, 2003.
- [184] Bin Huang, Xinhai Li, Zhixing Wang, Huajun Guo, Xunhui Xiong, and Jiexi Wang. A novel carbamide-assistant hydrothermal process for coating  $\text{Al}_2\text{O}_3$  onto  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  particles used for cathode material of lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 583 :313 – 319, 2014.
- [185] Qiang Pang, Qiang Fu, Yuhui Wang, Yongquan Zhang, Bo Zou, Fei Du, Gang Chen, and Yingjin Wei. Improved electrochemical properties of spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode materials by surface modification with  $\text{RuO}_2$  nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 152 :240 – 248, 2015.
- [186] Won-Kyung Shin, Yoon-Sung Lee, and Dong-Won Kim. Study on the cycling performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  electrodes modified by reactive  $\text{SiO}_2$  nanoparticles. *J. Mater. Chem. A*, 2 :6863–6869, 2014.
- [187] Jing Wang, Shengzhi Yao, Weiqing Lin, Bihe Wu, Xinyi He, Jiyang Li, and Jinbao Zhao. Improving the electrochemical properties of high-voltage lithium nickel manganese oxide by surface coating with vanadium oxides for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 280 :114 – 124, 2015.
- [188] Naiqing Zhang, Tongyong Yang, Ye Lang, and Kening Sun. A facile method to prepare hybrid  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{c}$  with enhanced rate performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(9) :3783 – 3786, 2011.
- [189] Hailong Wang, Zhongqi Shi, Jiawen Li, Shuo Yang, Ruibo Ren, Jianyou Cui, Jiali Xiao, and Bo Zhang. Direct carbon coating at high temperature on  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode : Unexpected influence on crystal structure and electrochemical performances. *Journal of Power Sources*, 288 :206 – 213, 2015.

- [190] Xin Fang, Mingyuan Ge, Jiepeng Rong, and Chongwu Zhou. Graphene-oxide-coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  as high voltage cathode for lithium ion batteries with high energy density and long cycle life. *J. Mater. Chem. A*, 1 :4083–4088, 2013.
- [191] Jin Chong, Shidi Xun, Jingping Zhang, Xiangyun Song, Haiming Xie, Vincent Battaglia, and Rongshun Wang.  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  : A stable high-voltage cathode material for lithium-ion batteries. *Chemistry - A European Journal*, 20(24) :7479–7485, 2014.
- [192] Jin Chong, Shidi Xun, Xiangyun Song, Gao Liu, and Vincent S. Battaglia. Surface stabilized  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode materials with high-rate capability and long cycle life for lithium ion batteries. *Nano Energy*, 2(2) :283 – 293, 2013.
- [193] Haifu Deng, Ping Nie, Haifeng Luo, Yi Zhang, Jie Wang, and Xiaogang Zhang. Highly enhanced lithium storage capability of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  by coating with  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  for li-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2 :18256–18262, 2014.
- [194] Qing Wu, Yanfeng Yin, Shuwei Sun, Xiaoping Zhang, Ning Wan, and Ying Bai. Novel  $\text{AlF}_3$  surface modified spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  for lithium-ion batteries : performance characterization and mechanism exploration. *Electrochimica Acta*, 158 :73 – 80, 2015.
- [195] Y. Y. Huang, X. L. Zeng, C. Zhou, P. Wu, and D. G. Tong. Electrochemical performance and thermal stability of  $\text{GaF}_3$ -coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  as 5 v cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Materials Science*, 48(2) :625–635, 2013.
- [196] D. Liu, J. Trottier, P. Charest, J. Frchette, A. Guerfi, A. Mauger, C.M. Julien, and K. Zaghib. Effect of nano  $\text{LiFePO}_4$  coating on  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  5 v cathode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 204 :127 – 132, 2012.
- [197] Zhi Qiao, Ou Sha, Zhi yuan Tang, Ji Yan, Shao liang Wang, Hou bin Liu, Qiang Xu, and Yan jun Su. Surface modification of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  by  $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  composite for lithium-ion batteries. *Materials Letters*, 87 :176 – 179, 2012.
- [198] Jian Liu, Mohammad N. Banis, Qian Sun, Andrew Lushington, Ruying Li, Tsun-Kong Sham, and Xueliang Sun. Rational design of atomic-layer-deposited  $\text{LiFePO}_4$  as a high-performance cathode for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 26(37) :6472–6477, 2014.
- [199] Jani Hänninen, Jani Holopainen, Frans Munnik, Timo Hatanpää, Mikko Heikkilä, Mikko Ritala, and Markku Leskelä. Lithium phosphate thin films grown by atomic layer deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(3) :A259–A263, 2012.

- [200] Jin Wook Kim, Dong Hyeon Kim, Dae Yang Oh, Hyeyoun Lee, Ji Hyun Kim, Jae Hyun Lee, and Yoon Seok Jung. Surface chemistry of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  particles coated by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  using atomic layer deposition for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 274 :1254–1262, 2015.
- [201] Xingcheng Xiao, Dongjoon Ahn, Zhongyi Liu, Jung-Hyun Kim, and Peng Lu. Atomic layer coating to mitigate capacity fading associated with manganese dissolution in lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 32 :31–34, 2013.
- [202] Bilal Ahmed, Chuan Xia, and Husam N Alshareef. Electrode surface engineering by atomic layer deposition : A promising pathway toward better energy storage. *Nano Today*, 11(2) :250–271, 2016.
- [203] Jianqing Zhao and Ying Wang. Surface modifications of li-ion battery electrodes with various ultra-thin amphoteric oxide coatings for enhanced cycleability. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(4) :1049–1058, 2013.
- [204] HM Wu, I Belharouak, A Abouimrane, Y-K Sun, and K Amine. Surface modification of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  by  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  and  $\text{ZrO}_2$  for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(9) :2909–2913, 2010.
- [205] GS Higashi and CG Fleming. Sequential surface chemical reaction limited growth of high quality  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dielectrics. *Applied Physics Letters*, 55(19) :1963–1965, 1989.
- [206] Ville Miikkulainen, Markku Leskelä, Mikko Ritala, and Riikka L Puurunen. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition : Overview and general trends. *Journal of Applied Physics*, 113(2) :2, 2013.
- [207] Qi Xie, Jan Musschoot, Davy Deduytsche, Roland L. Van Meirhaeghe, Christophe Detavernier, Sven Van den Berghe, Yu-Long Jiang, Guo-Ping Ru, Bing-Zong Li, and Xin-Ping Qu. Growth kinetics and crystallization behavior of  $\text{TiO}_2$  films prepared by plasma enhanced atomic layer deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(9) :H688–H692, 2008.
- [208] Won-Sub Yoon, Sung-Ho Ban, Kyung-Keun Lee, Kwang-Bum Kim, Min Gyu Kim, and Jay Min Lee. Electrochemical characterization of layered  $\text{LiCoO}_2$  films prepared by electrostatic spray deposition. *Journal of Power Sources*, 97(Supplement C) :282 – 286, 2001. Proceedings of the 10th International Meeting on Lithium Batteries.
- [209] Ozden Celikbilek, Elisabeth Siebert, David Jauffr s, Christophe L. Martin, and Elisabeth Djurado. Influence of sintering temperature on morphology and electrochemical performance of lscf/gdc composite films as efficient cathode for sofc. *Electrochimica Acta*, 246(Supplement C) :1248 – 1258, 2017.

- [210] Xifei Li and Chunlei Wang. Engineering nanostructured anodes via electrostatic spray deposition for high performance lithium ion battery application. *J. Mater. Chem. A*, 1 :165–182, 2013.
- [211] JL Shui, Y Yu, XF Yang, and CH Chen. LiCoPO<sub>4</sub>-based ternary composite thin-film electrode for lithium secondary battery. *Electrochemistry communications*, 8(7) :1087–1091, 2006.
- [212] Andrea C Ferrari and Jf Robertson. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B*, 61(20) :14095, 2000.
- [213] Chih-Wei Tang, Chen-Bin Wang, and Shu-Hua Chien. Characterization of cobalt oxides studied by ft-ir, raman, tpr and tg-ms. *Thermochimica Acta*, 473(1) :68 – 73, 2008.
- [214] E. Markevich, R. Sharabi, O. Haik, V. Borgel, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, M.A. Schmidt, N. Schall, and C. Stinner. Raman spectroscopy of carbon-coated LiCoPO<sub>4</sub> and LiFePO<sub>4</sub> olivines. *Journal of Power Sources*, 196(15) :6433 – 6439, 2011.
- [215] R Sánchez-Tovar, R Leiva-García, and J García-Antón. Characterization of thermal oxide films formed on a duplex stainless steel by means of confocal-raman microscopy and electrochemical techniques. *Thin Solid Films*, 576 :1–10, 2015.
- [216] Paul JJM ávan der Put et al. Morphology control of thin LiCoO<sub>2</sub> films fabricated using the electrostatic spray deposition (esd) technique. *Journal of materials chemistry*, 6(5) :765–771, 1996.
- [217] K.M. Abraham. Directions in secondary lithium battery research and development. *Electrochimica Acta*, 38(9) :1233 – 1248, 1993.
- [218] M. Kunduraci and G. G. Amatucci. Synthesis and characterization of nanostructured 4.7 v Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> spinels for high-power lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(7) :A1345–A1352, 2006.
- [219] J Il Langford and AJC Wilson. Scherrer after sixty years : a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, 11(2) :102–113, 1978.
- [220] David Emin, CH Seager, and Rod K Quinn. Small-polaron hopping motion in some chalcogenide glasses. *Physical Review Letters*, 28(13) :813, 1972.
- [221] D. de Cogan and G.A. Lonergan. Electrical conduction in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Solid State Communications*, 15(9) :1517 – 1519, 1974.
- [222] Manon Letiche, Maxime Hallot, Marielle Huve, Thierry Brousse, Pascal Roussel, and Christophe Lethien. Tuning the cation ordering with the deposition pressure in sputtered LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> thin film deposited on functional current collectors for li-ion microbattery applications. *Chemistry of Materials*, 29(14) :6044–6057, 2017.

- [223] Hiroaki Konishi, Kota Suzuki, Sou Taminato, Kyungsu Kim, Sangryun Kim, Jaemin Lim, Masaaki Hirayama, and Ryoji Kanno. Structure and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  epitaxial thin film electrodes. *Journal of power sources*, 246 :365–370, 2014.
- [224] Martin Winter and Ralph J. Brodd. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104(10) :4245–4270, 2004. PMID : 15669155.
- [225] S Atlung and K West. The kinetics of porous insertion electrodes. *Journal of Power Sources*, 26(1-2) :139–159, 1989.
- [226] E. Barsoukov and J.R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy : Theory, Experiment, and Applications*. Wiley, 2005.
- [227] Xianglan Wu and Seung Bin Kim. Improvement of electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel. *Journal of Power Sources*, 109(1) :53 – 57, 2002.
- [228] H.Y. Xu, S. Xie, N. Ding, B.L. Liu, Y. Shang, and C.H. Chen. Improvement of electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel prepared by radiated polymer gel method. *Electrochimica Acta*, 51(21) :4352 – 4357, 2006.
- [229] C. Heubner, M. Schneider, and A. Michaelis. Soc dependent kinetic parameters of insertion electrodes from staircase gitt. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 767(Supplement C) :18 – 23, 2016.
- [230] Li Wang, Jishi Zhao, Xiangming He, Jian Gao, Jianjun Li, Chunrong Wan, and Changyin Jiang. Electrochemical impedance spectroscopy (eis) study of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for li-ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7(1) :345–353, 2012.
- [231] Steve D Fabre, Delphine Guy-Bouyssou, Pierre Bouillon, Frédéric Le Cras, and Charles Delacourt. Charge/discharge simulation of an all-solid-state thin-film battery using a one-dimensional model. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(2) :A104–A115, 2011.
- [232] Myounggu Park, Xiangchun Zhang, Myoungdo Chung, Gregory B Less, and Ann Marie Sastry. A review of conduction phenomena in li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(24) :7904–7929, 2010.
- [233] W. Weppner and R. A. Huggins. Determination of the kinetic parameters of mixed conducting electrodes and application to the system  $\text{Li}_3\text{Sb}$ . *Journal of The Electrochemical Society*, 124(10) :1569–1578, 1977.
- [234] John Crank. *The mathematics of diffusion*. Oxford university press, 1979.
- [235] WR McKinnon, RR Haering, RE White, and JOM Bockris. Modern aspects of electrochemistry, vol. 15, 1987.

- [236] M.D. Levi, K. Gamolsky, D. Aurbach, U. Heider, and 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. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 477(1) :32 – 40, 1999.
- [237] Anton Van der Ven, Jishnu Bhattacharya, and Anna A Belak. Understanding li diffusion in li-intercalation compounds. *Accounts of chemical research*, 46(5) :1216–1225, 2012.
- [238] A Van der Ven, G Ceder, M Asta, and PD Tepesch. First-principles theory of ionic diffusion with nondilute carriers. *Physical Review B*, 64(18) :184307, 2001.
- [239] Anton Van der Ven, John C Thomas, Qingchuan Xu, Benjamin Swoboda, and Dane Morgan. Non-dilute diffusion from first principles : Li diffusion in li x tis 2. *Physical Review B*, 78(10) :104306, 2008.
- [240] M Farkhondeh and C Delacourt. Mathematical modeling of commercial lifepo4 electrodes based on variable solid-state diffusivity. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(2) :A177–A192, 2011.
- [241] Allen J Bard, Larry R Faulkner, Johna Leddy, and Cynthia G Zoski. *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, volume 2. wiley New York, 1980.
- [242] Yuan Xue, Zhenbo Wang, Lili Zheng, Fuda Yu, Baosheng Liu, Yin Zhang, and Ke Ke. Investigation on preparation and performance of spinel lini0. 5mn1. 5o4 with different microstructures for lithium-ion batteries. *Scientific reports*, 5, 2015.
- [243] Rangarajan Jagannathan, Karen P Madden, Kenneth J McCullough, Harald F Okorn-Schmidt, Keith R Pope, and David L Rath. Removal of dielectric oxides, March 13 2001. US Patent 6,200,891.
- [244] Mao-Sung Wu, Tzu-Ling Liao, Yung-Yun Wang, and Chi-Chao Wan. Assessment of the wettability of porous electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34(8) :797 – 805, 2004.
- [245] Minglong He, Lucien Boulet-Roblin, Philippe Borel, Cécile Tessier, Petr Novák, Claire Villevieille, and Erik J. Berg. Effects of solvent, lithium salt, and temperature on stability of carbonate-based electrolytes for 5.0 v  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(2) :A83–A89, 2016.
- [246] Jun Lu, Chun Zhan, Tianpin Wu, Jianguo Wen, Yu Lei, A Jeremy Kropf, Huiming Wu, Dean J Miller, Jeffrey W Elam, Yang-Kook Sun, et al. Effectively suppressing dissolution of manganese from spinel lithium manganate via a nanoscale surface-doping approach. *Nature communications*, 5 :5693, 2014.
- [247] Yang Liu, Nicholas S. Hudak, Dale L. Huber, Steven J. Limmer, John P. Sullivan, and Jian Yu Huang. In situ transmission electron microscopy observation of pulverization of aluminum nanowires

- and evolution of the thin surface  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers during lithiation-delithiation cycles. *Nano Letters*, 11(10) :4188–4194, 2011. PMID : 21875099.
- [248] Xin Fang, Mingyuan Ge, Jiepeng Rong, Yuchi Che, Noppadol Aroonyadet, Xiaoli Wang, Yihang Liu, Anyi Zhang, and Chongwu Zhou. Ultrathin surface modification by atomic layer deposition on high voltage cathode  $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  for lithium ion batteries. *Energy Technology*, 2(2) :159–165, 2014.
- [249] Chae Ah Kim, Hyung Jong Choi, Jung Hwa Lee, Sun Young Yoo, Jun Woo Kim, Joon Hyung Shim, and Byoungwoo Kang. Influence of surface modification on electrochemical performance of high voltage spinel ordered-lini0.5mn1.5o4 exposed to 5.3v for 100h before and after surface modification with ald method. *Electrochimica Acta*, 184(Supplement C) :134 – 142, 2015.
- [250] S. R. Li, C. H. Chen, X. Xia, and J. R. Dahn. The impact of electrolyte oxidation products in  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(9) :A1524–A1528, 2013.
- [251] Juchuan Li, Cheng Ma, Miaofang Chi, Chengdu Liang, and Nancy J. Dudney. Solid electrolyte : the key for high-voltage lithium batteries. *Advanced Energy Materials*, 5(4) :1401408–n/a, 2015. 1401408.
- [252] S. Larfaillou, D. Guy-Bouyssou, F. le Cras, and S. Franger. Comprehensive characterization of all-solid-state thin films commercial microbatteries by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 319 :139 – 146, 2016.
- [253] Chihiro Yada, Akihiro Ohmori, Kazuto Ide, Hisatsugu Yamasaki, Takehisa Kato, Toshiya Saito, Fumihiro Sagane, and Yasutoshi Iriyama. Dielectric modification of 5v-class cathodes for high-voltage all-solid-state lithium batteries. *Advanced Energy Materials*, 4(9) :n/a–n/a, 2014.
- [254] Doron Aurbach, Boris Markovsky, Yosef Talyossef, Gregory Salitra, Hyeong-Jin Kim, and Seungdon Choi. Studies of cycling behavior, ageing, and interfacial reactions of lini 0.5 mn 1.5 o 4 and carbon electrodes for lithium-ion 5-v cells. *Journal of Power Sources*, 162(2) :780–789, 2006.
- [255] Xin Kong, Hongyan Sun, Quanbiao Wang, Zhongzhou Yi, Baosen Wang, and Guiyang Liu. Improvement in the electrochemical properties of  $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  lithium-ion battery cathodes prepared by a modified low temperature solution combustion synthesis. *Ceramics International*, 40(8 Part A) :11611–11617, 2014.
- [256] D. Gryffroy, R.E. Vandenberghe, and E. Legrand. A neutron diffraction study of some spinel compounds containing octahedral ni and mn at a 1 :3 ratio. In *European Powder Diffraction EPDIC 1*, volume 79 of *Materials Science Forum*, pages 785–790. Trans Tech Publications, 1 1991.

- [257] P. Strobel, A. Ibarra Palos, M. Anne, and F. Le Cras. Structural, magnetic and lithium insertion properties of spinel-type  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  oxides ( $m = \text{mg, co, ni, cu}$ ). *J. Mater. Chem.*, 10 :429–436, 2000.
- [258] GK Williamson and WH Hall. X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. *Acta metallurgica*, 1(1) :22–31, 1953.
- [259] Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2) :309–319, 1938.
- [260] Seong Jin An, Jianlin Li, Zhijia Du, Claus Daniel, and David L. Wood. Fast formation cycling for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 342 :846 – 852, 2017.
- [261] Elahe Talaie, Patrick Bonnick, Xiaoqi Sun, Quan Pang, Xiao Liang, and Linda F. Nazar. Methods and protocols for electrochemical energy storage materials research. *Chemistry of Materials*, 29(1) :90–105, 2017.
- [262] D Guy, B Lestriez, R Bouchet, and Dominique Guyomard. Critical role of polymeric binders on the electronic transport properties of composites electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(4) :A679–A688, 2006.
- [263] Jie Xiao, Xilin Chen, Peter V. Sushko, Maria L. Sushko, Libor Kovarik, Jijun Feng, Zhiqun Deng, Jianming Zheng, Gordon L. Graff, Zimin Nie, Daiwon Choi, Jun Liu, Ji-Guang Zhang, and M. Stanley Whittingham. High-performance  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel controlled by  $\text{Mn}^{3+}$  concentration and site disorder. *Advanced Materials*, 24(16) :2109–2116, 2012.
- [264] Jingang Yang, Xiaopeng Han, Xiaolong Zhang, Fangyi Cheng, and Jun Chen. Spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode for rechargeable lithium ion batteries : Nano vs micro, ordered phase (p4332) vs disordered phase (fd3m). *Nano Research*, 6(9) :679–687, Sep 2013.
- [265] Kang Xu. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, 104(10) :4303–4418, 2004.
- [266] M. Farkhondeh and C. Delacourt. Mathematical modeling of commercial  $\text{LiFePO}_4$  electrodes based on variable solid-state diffusivity. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(2) :A177–A192, 2011.
- [267] Wolfgang Dreyer, Janko Jamnik, Clemens Gohlke, Robert Huth, Joze Moskon, and Miran Gaberscek. The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries. *Nature materials*, 9(5) :448, 2010.
- [268] Yujie Zhu and Chunsheng Wang. Strain accommodation and potential hysteresis of  $\text{LiFePO}_4$  cathodes during lithium ion insertion/extraction. *Journal of Power Sources*, 196(3) :1442–1448, 2011.

- [269] Michael Gellert, Katharina I. Gries, Julia Zakel, Sebastian Kranz, Stephan Bradler, Elisabeth Hornberger, Sandra M<sup>1</sup>/<sub>4</sub>ller, Chihiro Yada, Fabio Rosciano, Kerstin Volz, and Bernhard Roling. Charge transfer across the interface between  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  high-voltage cathode films and solid electrolyte films. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(4) :A754–A759, 2015.
- [270] Kevin N. Wood, Eric Kazyak, Alexander F. Chadwick, Kuan-Hung Chen, Ji-Guang Zhang, Katsuyo Thornton, and Neil P. Dasgupta. Dendrites and pits : Untangling the complex behavior of lithium metal anodes through operando video microscopy. *ACS Central Science*, 2(11) :790–801, 2016.
- [271] John Newman and Karen E Thomas-Alyea. *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons, 2012.
- [272] Pier Paolo Prosini, Marida Lisi, Daniela Zane, and Mauro Pasquali. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in  $\text{LiFePO}_4$ . *Solid State Ionics*, 148(1) :45–51, 2002.
- [273] XH Rui, N Ding, J Liu, C Li, and CH Chen. Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode material. *Electrochimica Acta*, 55(7) :2384–2390, 2010.
- [274] Xiaoguang Hao and Bart M. Bartlett. Improving the electrochemical stability of the high-voltage li-ion battery cathode  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  by titanate-based surface modification. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(5) :A3162–A3170, 2013.
- [275] H Seyyedhosseinzadeh, F Mahboubi, and A Azadmehr. Estimation on diffusion coefficient of lithium ions at the interface of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /electrolyte in li-ion battery. *Ionics*, 21(2) :335–344, 2015.
- [276] Xiaoguang Hao and Bart M. Bartlett. Improving the electrochemical stability of the high-voltage li-ion battery cathode  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  by titanate-based surface modification. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(5) :A3162–A3170, 2013.
- [277] Atsushi Ito, Decheng Li, Yunsung Lee, Koichi Kobayakawa, and Yuichi Sato. Influence of co substitution for ni and mn on the structural and electrochemical characteristics of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . *Journal of Power Sources*, 185(2) :1429 – 1433, 2008.
- [278] C. Delacourt, M. Ati, and J. M. Tarascon. Measurement of lithium diffusion coefficient in  $\text{Li}_y\text{FeSO}_4\text{F}$ . *Journal of The Electrochemical Society*, 158(6) :A741–A749, 2011.
- [279] Meng Guo and Ralph E White. An approximate solution for solid-phase diffusion in a spherical particle in physics-based li-ion cell models. *Journal of Power Sources*, 198 :322–328, 2012.
- [280] Sven Atlung, Keld West, and Torben Jacobsen. Dynamic aspects of solid solution cathodes for electrochemical power sources. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(8) :1311–1321, 1979.
- [281] Tian Qiu, Juan Wang, Yanluo Lu, and Wensheng Yang. Improved elevated temperature performance of commercial  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  coated with  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . *Electrochimica Acta*, 147 :626 – 635, 2014.

- [282] Yongyao Xia, Yunhong Zhou, and Masaki Yoshio. Capacity fading on cycling of 4 v li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(8) :2593–2600, 1997.
- [283] AM Ganan-Calvo, J Davila, and A Barrero. Current and droplet size in the electro spraying of liquids. scaling laws. *Journal of Aerosol Science*, 28(2) :249–275, 1997.
- [284] Roberto Neagu. *Elaboration de films minces d'Électrolyte par une technique innovante : l'atomisation Électrostatique*. PhD thesis, universitÉ Joseph Fourier, 2005.
- [285] Chun-hua Chen. *Thin film components for Lithium-Ion battery*. PhD thesis, Delft university of technology Waterman institute, 1998.
- [286] AgnÈs Princivalle. *Nouvelle Électrode É gradients pour piles É combustible É oxyde Électrolyte solide*. PhD thesis, universitÉ Joseph Fourier, 2006.
- [287] MD Groner, FH Fabreguette, JW Elam, and SM George. Low-temperature al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> atomic layer deposition. *Chemistry of Materials*, 16(4) :639–645, 2004.
- [288] Paul Poodt, Adriaan Lankhorst, Fred Roozeboom, Karel Spee, Diederik Maas, and Ad Vermeer. High-speed spatial atomic-layer deposition of aluminum oxide layers for solar cell passivation. *Advanced Materials*, 22(32) :3564–3567, 2010.
- [289] J Rodriguez-Carvajal. Fullprof : a program for rietveld refinement and pattern matching analysis. In *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*, volume 127. Toulouse, France :[sn], 1990.
- [290] A Le Bail. Extracting structure factors from powder diffraction data by iterating full pattern profile fitting. *Accuracy in powder diffraction II, Special publication*, 846 :213, 1992.
- [291] G Caglioti, A t Paoletti, and FP Ricci. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, 3(4) :223–228, 1958.
- [292] HM Rietveld. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22(1) :151–152, 1967.
- [293] Paul Scherrer. Bestimmung der inneren struktur und der grÖÙe von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen. In *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, pages 387–409. Springer, 1912.
- [294] Michel Armand and J-M Tarascon. Building better batteries. *Nature*, 451(7179) :652–657, 2008.
- [295] Kai Zhang, Gi-Hyeok Lee, Mihui Park, Weijie Li, and Yong-Mook Kang. Recent developments of the lithium metal anode for rechargeable non-aqueous batteries. *Advanced Energy Materials*, 6(20) :1600811–n/a, 2016. 1600811.
- [296] Wu Xu, Jiulin Wang, Fei Ding, Xilin Chen, Eduard Nasybulin, Yaohui Zhang, and Ji-Guang Zhang. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.*, 7 :513–537, 2014.

- [297] Sylwia Walus. *Lithium/Sulfur batteries : development and understanding of the working mechanisms*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [298] Teng Zhang, Monica Marinescu, Sylwia Walus, and Gregory J. Offer. Modelling transport-limited discharge capacity of lithium-sulfur cells. *Electrochimica Acta*, 219(Supplement C) :502 – 508, 2016.