

# Synthèse et caractérisation d'oxydes lamellaires riches en lithium et en manganèse obtenus sous la forme de gradients de concentration pour les batteries Li-ion

Ségolène Pajot

#### ► To cite this version:

Ségolène Pajot. Synthèse et caractérisation d'oxydes la mellaires riches en lithium et en manganèse obtenus sous la forme de gradients de concentration pour les batteries Li-ion. Matériaux. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT: 2016 BORD0277 . tel-02000942

# HAL Id: tel-02000942 https://theses.hal.science/tel-02000942

Submitted on 1 Feb 2019

**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 PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

# DOCTEUR DE

# L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

Par Ségolène PAJOT

# Synthèse et caractérisation d'oxydes lamellaires riches en lithium et en manganèse obtenus sous la forme de gradients de concentration pour les batteries Li-ion

Sous la direction de : Laurence CROGUENNEC co-encadrants : Loïc SIMONIN et Gunay YILDIRIM

Soutenance prévue le 16 décembre 2016

Après avis de :

Mme. CALDES, Maria Teresa Mme. CASSAIGNON, Sophie Chargée de recherche, CNRS/IMN Maitre de conférence, CNRS/UPMC Rapporteur Rapporteur

Devant la Commission d'examen formé de :

M. DELOBEL, Bruno	Ingénieur-chercheur, Renault	Examinateur
Mme. CROGUENNEC, Laurence	Directeur de recherche, CNRS/ICMCB	Directeur de thèse
M. MAGLIONE, Mario	Directeur de recherche, CNRS/ICMCB	Examinateur
M. SIMONIN, Loïc	Ingénieur-chercheur, CEA	Directeur de thèse
M. WEILL, François	Directeur de recherche, CNRS/ICMCB	Examinateur
M. YILDIRIM, Gunay	Chargé de développement technologique, CEA	Directeur de thèse

#### Titre : Synthèse et caractérisation d'oxydes lamellaires riches en lithium et en manganèse obtenus sous la forme de gradients de concentration pour les batteries Li-ion

### Résumé :

Ce travail présente la mise en œuvre d'un protocole de synthèse de gradients de concentration dans les oxydes lamellaires riches en Li et en Mn. Le but a été de développer la formation d'oxydes lamellaires riches en Li et Mn au cœur des agrégats sphériques du matériau actif et, en se rapprochant de la surface, d'enrichir la composition de l'oxyde lamellaire en Co et en Ni, afin de combiner une forte densité d'énergie (apportée par le cœur du gradient) et une excellente stabilité thermique et structurale (apportée par la surface du gradient). La synthèse a été réalisée en deux étapes, une co-précipitation pour former un carbonate de métaux de transition suivie d'une calcination à haute température pour obtenir le matériau actif lithié. L'influence de différents paramètres (pH, débit d'injection, taille du réacteur, composition, ...) sur la nature du carbonate à gradient de concentration ainsi formé a été étudiée. De la même façon, le contrôle du ratio Li/M (ici M = Ni, Co, Mn), de la température et de la durée de calcination s'est révélé important pour parvenir à maintenir le gradient de concentration dans le matériau lithié. Le ratio Li/M est également déterminant pour contrôler la nature des matériaux obtenus (lamellaire - spinelle ou lamellaire lamellaire). Des caractérisations extrêmement pointues, et complexes à mettre en œuvre, ont été menées afin d'obtenir des informations pertinentes sur la distribution des phases au sein des agrégats (composition et structure), de la surface au cœur du gradient : différentes techniques de microscopie (EPMA, MEB-EDX et FIB-STEM) ont ainsi été largement utilisées. Les matériaux les plus intéressants ont été étudiés en batteries Lithium-ion avec une électrode de graphite à la négative, les performances électrochimiques et la stabilité thermique à l'état chargé de la batterie sont largement discutées par rapport à l'état de l'art et notamment au matériau de cœur riche en Li et en Mn.

#### Mots clés :

Batteries Lithium-ion	Matériau d'électrode positive à forte densité d'énergie
Oxyde lamellaire riche en Li et	Mn Synthèse par co-précipitation
Gradient de concentration	Diffraction des rayons X
Microscopie Electronique à Ba	lavage Microsonde

# Title: Synthesis and characterization of lithium and manganese rich layered oxides obtained as concentration-gradients for Li-ion batteries

### Abstract:

This work describes in details the implementation of the synthesis protocol for the formation of Li- and Mn-rich layered oxides with concentration-gradients. The purpose was to develop the synthesis of Li- and Mn-rich layered oxides in the bulk of spherical aggregates of active material and, moving to the surface, to enrich the layered oxides' composition with Co and Ni, in order to combine a high energy density (provided by the bulk) and an excellent thermal and structural stability (provided by the surface). The synthesis was performed in two steps, a coprecipitation to form a transition metal carbonate followed by a calcination at high temperature to obtain the lithiated active material. The influence of several parameters (pH, feeding rate, size of the reactor, composition ...) on the nature of the carbonates formed with concentration-gradients was studied. Similarly, the control of the Li/M ratio (with M = Ni, Co, Mn) and of the temperature and duration of calcination was revealed to be important to maintain the concentration-gradient in the lithiated materials. The Li/M ratio is also the key parameter to control the nature of the materials obtained (layered - spinel or layered layered). Advanced characterizations, complex to be implemented, were performed in order to obtain in-depth information on the distribution of phases within the aggregates (composition and structure), from the bulk to the surface: complementary microscopy techniques (EPMA, SEM-EDS and FIB-STEM) were widely used. The most interesting materials were studied in Lithium-ion batteries with graphite at the negative electrode, their electrochemical performance and the thermal stability in the charged state of the battery were compared to the state of art, and particularly to the bulk Li and Mn-rich layered oxide.

#### **Keywords:**

Lithium-ion batteries	Positive electrode material with high energy density
Li- and Mn-rich layered oxide	Synthesis by coprecipitation
Concentration-gradient	X-ray diffraction
Scanning Electron Microscopy	Microprobe

#### Institut de chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

ICMCB/CNRS - UPR 9048

87, avenue du Docteur Schweitzer, 33608 Pessac Cedex

#### **Remerciements :**

Nous y voilà ! C'est pour moi la dernière partie à rédiger de ce manuscrit. C'est donc un moment émouvant et particulier dans lequel je vais essayer d'exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer et qui m'ont aidé, de près ou de loin, pendant ces 3 années de thèse. C'est, en effet, la fin d'une magnifique aventure dans laquelle j'ai appris énormément à la fois scientifiquement mais aussi humainement. C'est pour cela que je veux prendre le temps de remercier chacun d'entre vous.

Mes premiers remerciements vont à mes directeurs de thèse, Laurence CROGUENNEC, Loïc SIMONIN et Gunay YILDIRIM, qui ont été indispensables pour la réussite de cette thèse. J'ai beaucoup apprécié le temps passé à discuter ensemble lors de nos réunions hebdomadaires (ou trimestrielles) et en particulier sur les discussions enrichissantes qui en découlaient. Ils m'ont accordé une confiance aveugle au cours de cette thèse, c'est pour cela je les remercie profondément. Ils m'ont permis de grandir et d'acquérir une confiance en moi que je n'avais pas en arrivant. J'aimerais donc particulièrement remercier Laurence pour ses connaissances scientifiques et sa bienveillance, Loïc pour son soutien et ses conseils avisés et Gunay Yildirim pour sa disponibilité et son investissement pour que cette thèse voit le jour.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude aux différents membres de mon jury, Maria Teresa CALDES, Sophie CASSAIGNON et Bruno DELOBEL, d'avoir accepté d'évaluer ces travaux de recherche. C'est un grand plaisir pour moi de les avoir rencontré et un grand honneur d'avoir pu présenter devant eux ces résultats. Je tiens plus particulièrement à remercier Mario MAGLIONE pour avoir présidé cette soutenance et m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire de recherche.

Mes remerciements vont, bien entendu, à la région aquitaine, sans leur financement, cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Ainsi que mes laboratoires d'accueil l'ICMCB de Bordeaux et le CEATech Grenoble dans lequel j'ai pu prendre plaisir à travailler. Plus particulièrement, j'aimerai remercier l'ensemble du personnel du CEATech Aquitaine pour l'accueil chaleureux et leur aide, notamment, Serge RIMLINGER, Sandrine RICHARD-ECLANCHER et Olivier REDON.

Durant cette thèse, j'ai pu collaborer avec de nombreuses personnes à la fois du côté ICMCB Bordeaux mais aussi du côté CEA Grenoble. Toutes ces personnes ont contribué à ces résultats, je tiens donc à tous les remercier : de l'ICMCB, Sonia BUFFIERE (pour les toutes premières analyses MEB), Cathy Denage (pour mes premières manip de co-précipitation), Laetitia ETIENNE (pour les nombreuses analyses ICP), Pascale GARRETA (pour la rapidité des préparations cross polisher), Frédéric LECRAS (son implication et ses conseils), Philippe LEGROS (pour son aide au MEB, sa disponibilité et nos moments de rigolade), Michel MENETRIER (pour sa présence, ses remarques et ses conseils), François WEILL (ses avis, ses corrections

concernant mon manuscrit, mais également d'avoir accepté d'être examinateur). De la même façon, du côté CEA Grenoble, un grand merci à Adrien BOULINEAU (pour les agréables moments passés devant le STEM et HRTEM), Agnès BRUN (pour ses analyses BET), Pierre FEYDI (pour l'aide au protocole expérimental), Elise GUTEL (pour ses conseils à la préparation des électrodes de graphite), Alexandre MONTANI (pour ses heures passées à la préparation FIB), toute l'équipe de la salle anhydre, David PERALTA, Frédéric FABRE et Jean-François COLIN (pour leur aide concernant la synthèse par co-précipitation), Yvan REYNIER (pour ses conseils sur la réalisation de batteries complètes). En enfin, François FAUTH de Alba (pour ses analyses DRX synchrotron). Deux personnes m'ont particulièrement marquée pendant ces 3 années de thèse. Je remercie donc sincèrement, Philippe DAGAULT pour ses analyses ATG, pour nos discussions multiples et variées et sa gentillesse. J'ai eu un réel plaisir à partager le même bureau. Puis, je remercie chaleureusement, Michel LAHAYE, pour ses analyses EPMA, mais surtout pour nos longues discussions qui m'emportaient dans les différents pays qu'il a pu visiter, sa gentillesse et son ouverture d'esprit.

Mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe du groupe 2 de l'ICMCB de Bordeaux : Dany CARLIER, Liliane DEMOURGUES, Florian FLAMARY, Aurélien FLURA, Jules GALIPAUD, Sabine GOMA, Elodie GUERIN, Benoit MORTEMARD DE BOISSE, Vincent PELE et Laura VITOUX pour les nombreuses discussions au cours des pauses café. Je tiens, plus particulièrement, à remercier Cédric CONSTANTIN, pour toutes ces séances de rires et de sourires, et pour toutes nos longues discussions qui m'ont permis de partir vers d'autres horizons (et je suis sûre qu'un jour je pourrai te convaincre que le patois vendéen est réellement un dialecte incompréhensible). Ces remerciements seraient incomplets si j'omettais d'adresser mes sincères amitiés à Céline TANG et Louisiane VERGER. Je n'oublierai pas tous ces excellents moments passés ensemble, particulièrement ceux passés à La Guinguette Chez Alriq, et nos séances de Yoga, avec toi Céline, où nous nous endormions en fin de la séance.

Je voudrais exprimer l'énorme plaisir que j'ai eu à venir travailler au CEA Grenoble. Je me suis toujours sentie la bienvenue au sein de ce laboratoire. C'est pour cela que je souhaiterais remercier toutes les personnes que j'ai pu y côtoyer, notamment Céline Barchasz (et tes petits mots gentils sur mon bureau à chacun de mes départs), Dominic BRESSER (thank you very much for your help in english and I hope that I helped you in french), Pierre Etienne CABELGEN (mon collègue d'écriture de manuscrit ou encore Pierre Hetienne), Benoit CHAVILLON (l'écriture de ce manuscrit n'était pas gagnée mais j'y suis arrivée), Camille GUERIN (j'ai été ravie de te connaître), Annaïg Le Comte (la Nantaise), Djamel MOURZAGH (et nos longues discussions en fin de journée), Jean-Baptiste DUCROS et David BRUN-BUISSON (mes deux anciens compères de bureau). J'ai eu beaucoup de plaisir à partager des moments autour d'un verre ou d'un bon plat avec vous tous. Enfin, une pensée toute particulière va à mes deux amies Adriana IORDACHE et Hanaa AMRANI, pour tous les moments inoubliables passés ensemble.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont pu faire le déplacement le jour de ma soutenance de thèse. J'aimerais donc remercier quelques personnes du laboratoire IMS : Pierre Henri DUCROT (merci pour ces moments au Grizzly), William GREENBANK (thank you for your help for the interview), Yolande MURAT (ma collègue CEATech Aquitaine), Marco PEREIRA (et nos discussions got) et Gilles ROCHE (merci pour ces séances d'escalade). Je n'oublie évidemment pas mes amis d'enfance, Cosette BAUD, Lorna GUENIOT, Anaïs HILLEREAU, Caroline LAGEON et Mathilde LEHOUX. Je remercie du fond du cœur celles qui ont pu faire le déplacement lors de ma soutenance et remercie celles qui ont pu venir pour ce weekend à Bordeaux (la prochaine fois, l'escape game se fera avec moi). Un merci tout particulier à Flavien RALITE, où nos chemins se sont rencontrés à l'Université, et jusque-là ne se sont jamais perdus. C'est une des personnes qui m'a le plus soutenu et écouté, qui m'a appris à ne jamais lâcher-prise et toujours regarder le bon côté des choses.

Merci à mon ami Marcin KIELAR, pour son soutien, son réconfort dans les moments les moins agréables et parce qu'une amitié comme celle-ci rend tellement plus fort. Je voudrais également le remercier pour ce magnifique voyage en Pologne, qui restera pour moi un moment inoubliable de ces 3 années (même si tout n'a pas été facile).

Pour finir, je souhaite remercier du fond du cœur ma famille : mes parents, ma sœur, qui m'a toujours soutenue, et mon frère pour leur soutien, affectif et moral, pas uniquement pendant ces 3 années mais pendant ces 28 années de bonheur à leur côté.

# Table des matières

Introduction générale	1
Chanitra I_I as généralités	11
Chaptine I – Les generaties	
I. Introduction	13
II. Les oxydes lamellaires	14
II.1. Les oxydes lamellaires stœchiométriques du type LiMO <sub>2</sub> (M= Mn, Ni, Co)	14
II. I. L'oxyde lamellaire de cobalt lithie LiUoU <sub>2</sub>	15
II. 1. 2. L'oxyde lamellaire de manganèse lithié LiMnO <sub>2</sub> et l'oxyde de structure spinelle LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15
II. 1. 4. Les oxyde lamellaires mono ou bi-substitués	
II. 2. Les oxydes lamellaires riches en lithium et en manganèse du type Li <sub>1+x</sub> M <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	
II. 3. Les matériaux composites : les mélanges, les matériaux avec un coating et avec un cœur-coquille	
III. Les gradients de concentration (GDC)	29
III. 1. Les méthodes de synthèse	
III. 2. Les différentes compositions	
IV. Conclusions	43
Référence bibliographiques du chapitre l	
······································	
Chapitre II – Méthodes et techniques expérimentales utilisées	51
II. Méthodes de caractérisation de la composition, de la structure	
et de la stabilité des matériaux	54
II. 1. Dosages chimiques du lithium et des métaux de transition par ICP-OES (spectrométrie de masse	
à plasma induit – spectrométrie à émission optique)	
II. 2. Analyse thermogravimétrique.	
II. 3. Mesure de la stabilite thermique par calorimetrie differentielle à balayage	
II. 4. 1. Principe de fonctionnement	50 58
II. 4. 2. Appareillage utilisé	
II. 4. 3. L'affinement des diagrammes de diffraction	60
III. Techniques basées sur la quantification des métaux de transition	
par microscopie et la préparation correspondante des échantillons	63
III. 1. La préparation des échantillons et les microanalyses associées	64
III. 1. 1. Préparation des échantillons par polissage ionique.	
III. 1. 2. La microscopie électronique à balayage (MEB) associée à l'analyse	
par dispersion en énergie des rayons X (MEB-EDX)	65
III. 1. 3. La microsonde électronique (EPMA)	67
III. 2. La préparation des échantillons et les nanoanalyses associées	68
III. 2. 1. Préparation des échantillons par faisceau d'ions focalisé (FIB : Focused Ion Beam)	
III. 2. 2. La microscopie electronique en transmission en mode balayage couple en mode EDX (STEM-EL	עס(גי ד0
IV. 1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur	71
V Tests électrochimiques	 70
	۲ ،
V. 1. La realisation d'une encre.	
v. 2. D chuuchon de l'entre et son sechage V 3 Prénaration des électrodes	
·····	······································

V. 4. Le montage des accumulateurs	75
V. 4. 1. Les accumulateurs piles boutons	75
V. 4. 2. Les accumulateurs de type « sachet souple »	
V. 5. Protocole de tests	76
Référence bibliographiques du chapitre II	78
Chapitre III – Synthèses par co-précipitation des différents matériaux	
du type $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$ avec et sans gradient de concentration	79
I. Introduction	81
II. Synthèse et caractérisation du matériau de cœur du gradient	
de concentration : Li <sub>1,2</sub> Ni <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,6</sub> O <sub>2</sub>	82
<ul> <li>II. 1. Première étape de la synthèse : la formation du carbonate Ni<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,75</sub>CO<sub>3</sub></li> <li>II. 2. L'oxyde lamellaire riche en lithium et en manganèse Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub> : sa synthèse</li> </ul>	82
et la comparaison de ses propriétés avec la référence CEA	85
II. 2. 1. Identification de la phase	
II. 2. 2. Morphologie des agrégats sphériques	
II. 2. 3. Le comportement en cyclage	
III. La mise au point du protocole de synthèse des gradients de concentration	
de composition chimique moyenne Li <sub>1,1</sub> Ni <sub>0,27</sub> Mn <sub>0,47</sub> Co <sub>0,16</sub> O <sub>2</sub>	92
III. 1. Le protocole expérimental	
III. 2. Etude par analyse élémentaire ICP des solutions lors de la co-préciîtation à la fin de la réaction	
III. 3. Optimisation des paramètres de synthèse pH et débit	97
III. 3. 1. Identification des phases	
III. 3. 2. La morphologie des agrégats	101
III. 3. 3. Le comportement en cyclage	
III. 4. Identification du gradient de concentration dans le carbonate et	
dans l'oxyde lamellaire par MEB-EDX et EPMA	106
IV. Conclusions	109
Référence bibliographiques du chapitre III	111

Chapitre IV - L'influence des conditions de calcination sur la nature des matériaux composites obtenus à partir du carbonate à gradient de concentration...... 113

I. Introduction	.115
II. Suivi de la synthèse par des analyses thermiques en température	.116
II. 1. Etude de la stabilité thermique du mélange des précurseurs MCO3 et Li2CO3	.116
II. 2. Suivi du traitement thermique du mélange (MCO3 - Li2CO3) par diffraction des rayons X	.118
III. Impact des conditions de calcination sur la nature du matériau formé	.121
III. 1. Identification des phases	.122
III. 2. Morphologie et composition chimique des agrégats	.129
III. 2. 1. La morphologie des agrégats	.129
III. 2. 2. L'identification du gradient de concentrations	.130
III. 2. 3. Comparaison des différentes techniques d'analyse pour l'identification du gradient de concentration.	133
III. 3. Le comportement en cyclage	.134
IV. Conclusion	.138
Référence bibliographiques du chapitre IV	.141

obtenus à partir du carbonate à gradient de concentration	
I. Introduction	145
II. Impact des différents excès de lithium sur la nature du matériau formé	146
II. 1. Identification des phases	
II. 2. Morphologie et composition chimique des agrégats	153
II. 2. 1. La morphologie des agrégats	153
II. 2. 2. L'identification de la porosité des agrégats sphériques	
II. 2. 3. L'identification du gradient de concentrations	
II. 3. Le comportement en cyclage	158
III. Conclusions	167
Référence hibliographiques du chanitre V	169

## Chapitre VI – Caractérisations des matériaux les plus prometteurs

vant et après cyclage en batteries complètes	
I. Introduction	
II. Caractérisations des matériaux les plus prometteurs cyclés en pile-bouton	174
II. 1. Etude de la stabilité thermique à l'état chargé	174
II. 2. Comportement en puissance	176
III. Caractérisation en systèmes complets	177
III. 1. Performances électrochimiques	
III. 1. 1. Le choix de l'électrode négative	
III. 1. 2. Systèmes complets en piles boutons et en « sachets souples »	
III. 2. Caractérisation des matériaux après cyclage	
III. 2. 1. Caractérisations des électrodes positives	
III. 2. 2. Caractérisations des électrodes négatives	
IV. Conclusions	191
Référence bibliographiques du chapitre VI	

Conclusion générale		193
---------------------	--	-----

# Introduction générale

Un des enjeux majeurs du XXI<sup>e</sup> siècle sera de développer simultanément différentes stratégies de luttes contre le changement climatique. La communauté scientifique internationale admet aujourd'hui que l'augmentation des gaz à effet de serre a des effets désastreux sur l'équilibre climatique. Devant cette situation préoccupante, de nombreuses conférences, telles que la COP21 qui a eu lieu en novembre 2015 à Paris et qui réunissait les pays du monde entier, sont organisées avec pour objectif une limitation du réchauffement mondial entre 1,5°C à 2°C d'ici 2100 [1].

Le secteur des transports a contribué en 2013 en France à hauteur de 27,6% aux émissions de gaz à effet de serre et le principal gaz à effet de serre est dans ce secteur d'activités le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). De plus, face à l'épuisement des ressources pétrolières, qui pourrait intervenir à l'horizon 2050, et à l'intérêt grandissant du public pour différents systèmes portatifs (ordinateurs portables, téléphones mobiles, appareils photo-numériques, etc.), la recherche et le développement se tournent vers des systèmes de stockage électrochimiques de l'énergie de plus en plus innovants pour parvenir à satisfaire cette demande croissante. La solution envisagée pour répondre à ces besoins est l'utilisation de batteries, qui sont une source d'énergie électrique.

Actuellement, les batteries sont très diverses et utilisent des technologies plus ou moins récentes. Quatre technologies sont actuellement disponibles sur le marché :

- Le système Plomb-acide datant de la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, il continue de faire l'objet de recherches et reste l'accumulateur le plus vendu en Europe et dans le monde. Ses atouts principaux sont sa sécurité, ses performances, son coût et son aptitude à être recyclé. Cette technologie est utilisée principalement pour le démarrage des véhicules, mais également dans les systèmes où la masse et l'encombrement ne sont pas des paramètres limitants [2]–[4].
- Le système Nickel-Cadmium est connu depuis les années 1900 mais tend à disparaitre en raison de la toxicité du Cadmium. Une législation européenne rentrera en effet en vigueur le 31 décembre 2016, interdisant toute la commercialisation grand public d'accumulateurs neufs contenant du cadmium (même à de très faibles doses). A cette date, leur commercialisation ne sera autorisée que dans les systèmes d'urgence, comme les alarmes et les équipements médicaux [4], [5].
- Le système Nickel-Métal Hydrure dont les premiers accumulateurs ont été commercialisés au tout début des années 1990. Cette technologie équipe un certain

nombre de véhicules hybrides tels que la Toyota Prius, la Honda Insight, et la Peugeot 3008 Hybrid4 par exemple. La batterie Nickel-Métal Hydrure ne domine pas le marché des véhicules hybrides à cause d'une limitation en terme de densité d'énergie (≤ 100 Wh/Kg contre 100-180 Wh/kg pour le système Li-ion) [4].

- Le système lithium-ion s'est imposé sur le marché des applications portables en raison de leur haute densité d'énergie ainsi que de leur autonomie suffisante pour une masse et un encombrement réduits. La plupart des constructeurs automobiles (Renault, Nissan, Tesla, ...) misent sur cette technologie qui est l'une des plus prometteuses. Ainsi, du fait de l'intérêt croissant et de la plus grande marge de progression de ces systèmes au lithium, ce système est détaillé plus largement dans la suite.
- De nouveaux systèmes sont également à l'étude. Parmi eux, les technologies d'accumulateurs, non commercialisés, de type lithium/soufre (Li/S) et lithium/air (Li/air), sont particulièrement prometteuses. Ces deux technologies sont basées sur l'utilisation de lithium métal [6]. Mais ces systèmes sont complexes, et leurs limitations sont nombreuses et délicates à résoudre. Dans le cas des accumulateurs Li/air, des études sont indispensables pour trouver un électrolyte stable dans des conditions électrochimiques riches en oxygène, pour supprimer la formation de dendrites au niveau de l'électrode négative en lithium métal, utiliser une membrane qui est capable de filtrer et sélectionner uniquement l'oxygène (les impuretés dans l'air ambiant telles que l'humidité et le CO<sub>2</sub> sont nuisibles pour les électrodes) ou encore une optimisation de l'électrode positive pour augmenter les capacités à hauts régimes [7]. Les limitations des accumulateurs Li/S sont nombreuses également, notamment la dissolution de polysulfures de lithium qui entraine des dégâts importants dans la batterie : i) une augmentation de la viscosité de l'électrolyte et donc une diminution de la mobilité ionique [8], ii) la corrosion de l'électrode négative de lithium métal qui engendre donc de l'autodécharge [9] et iii) ces polysulfures réagissent jusqu'à former le composé Li<sub>2</sub>S qui est responsable de la passivation de l'électrode positive et qui engendre ainsi des zones d'inactivités à la surface de celle-ci [10], [11]. Les accumulateurs sodium-ion (Naion) pourraient être un des systèmes de stockage électrochimique de demain. Cependant, ils ne pourront pas remplacer les systèmes Li-ion, du fait de sa faible densité d'énergie mais néanmoins ils peuvent être une alternative. Son avantage considérable par rapport au lithium-ion est l'abondance du sodium dans la nature [6]. Des chercheurs français du réseau RS2E (dont ceux du laboratoire ICMCB Bordeaux et du CEA Grenoble) ont dévoilé en novembre 2015 le premier prototype de batterie Na-ion du type 18650 (technologie utilisée notamment pour alimenter un robot) [12],

[13]. Enfin, les accumulateurs redox flow offrent des avantages particulièrement intéressants pour le stockage intermittent, ils commencent d'ailleurs à être commercialisés [6] [14]. Cette technologie est basée sur les processus d'oxydo-réduction d'espèces en solution, stockées dans des réservoirs extérieurs et introduites dans le système quand cela est nécessaire. Les couples d'oxydo-réduction sont assez variés (des systèmes fer/chrome, brome/polysulfides, brome/vanadium, tout vanadium, ...) [15].

Le système au lithium peut se présenter sous la forme de batteries Lithium-ion ou Lithiummétal. Les différences résident dans la nature de l'électrode négative et de l'électrolyte. L'électrode négative est un matériau d'insertion dans une batterie Lithium-ion tandis qu'elle est en lithium métallique dans une batterie Lithium-métal. Pour la première, l'électrolyte est liquide et constitué d'un sel de Lithium dans un mélange de solvants organiques (par exemple LiPF<sub>6</sub> (1M) dans EC/PC/DMC (1:1:3)), tandis que pour la seconde l'électrolyte est un électrolyte solide constitué de polymère. L'utilisation de lithium métallique dans des batteries rechargeables en électrolyte liquide a été imaginée par Hajek en 1949 [16]. Cependant, ces batteries ont rapidement posé des problèmes de sécurité avec, entre autre, pour origine la formation de dendrites à la surface du métal, celles-ci provoquant des court-circuits, une génération de chaleur et de gaz, et potentiellement des explosions [17]. Afin de contourner ce problème, des accumulateurs Lithium métal polymère ont été élaborés, cette technologie est actuellement développée par la société Blue Solutions (ex-Batscap), filiale du groupe Bolloré, pour équiper ces véhicules électriques (Bluecar) [18].

Depuis la commercialisation du premier accumulateur lithium-ion par Sony en 1991 [19], cette technologie reste la plus prometteuse. La Renault ZOE, véhicule électrique le plus vendu en France, est doté de cette technologie. Les batteries lithium-ion utilisent souvent des matériaux d'insertion actifs capables d'accueillir des ions lithium, principalement une électrode de carbone à l'électrode négative et un matériau d'insertion à la positive. Ces matériaux sont capables d'intercaler ou de désintercaler du Li<sup>+</sup> de leur structure hôte, du fait de la compensation électronique possible respectivement par la réduction du réseau carboné ou par l'oxydation du métal de transition. Les principales structures des matériaux utilisés à l'électrode positive sont de types lamellaire LiMO<sub>2</sub> avec LiCoO<sub>2</sub> (LCO), LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (NMC) et LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,15</sub>Al<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> (NCA), Spinelle avec LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO) et Olivine avec LiFePO<sub>4</sub> (LFP). La figure 1 montre les parts de marché (toutes applications confondues : téléphone, ordinateur, automobile, etc.) détenues par les différents matériaux d'électrodes positives en batteries Li-ion pour l'année 2010.



Figure 1 : Les parts de marché détenues par les différents matériaux d'électrodes positives en système Li-ion en 2010 [20].

Le tableau 1 récapitule les caractéristiques techniques des principaux accumulateurs Li-ion, elles ont été recueillies à partir de la littérature [21]–[23] :

	Lamellaires			Spinelle	Olivine
	LCO	NMC	NCA	LMO	LFP
Capacité théorique (Ah/Kg)	275	280	280	150	170
Capacité commerciale (Ah/kg)	155	170	190	120	160
Potentiel moyen (V vs Li⁺/Li)	3,9	3,7	3,7	4,05	3,45
Sécurité	-	+	-	+	++
Coût	Très élevé (Co)	Elevé (Co, Ni)	Elevé (Co, Ni)	Faible	Faible

 Tableau 1 : Comparaison des propriétés des différents matériaux d'électrodes positives commercialisés en batteries Li-ion.

Les électrolytes et les matériaux d'électrode négative jouent aussi un rôle important dans les batteries. Le choix de l'électrolyte est un compromis entre, d'un côté, une bonne conductivité ionique et de l'autre une moindre réactivité (sécurité et durée de vie de la batterie). Il existe ainsi de très nombreuses combinaisons de solvants (tels que le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC), le dimétyl-carbonate (DMC), le diéthyl carbonate (DEC),...), sels de lithium (le sel de lithium la plus communément utilisé est LiPF<sub>6</sub>, cependant LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, ou encore LiBF<sub>4</sub> peuvent également être employés) et additifs (vinylène carbonate (VC) semble être le plus efficace pour stabiliser la SEI) pour formuler un électrolyte pour batteries Lithium-ion. Les matériaux d'électrode négative représentent également une grosse partie des recherches actuelles. Les carbones (principalement le graphite mais aussi les carbones durs,

...) et le matériau Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO) sont les matériaux standard pour les batteries Li-ion, mais d'autres matériaux d'électrode négatives tous aussi intéressants, les alliages lithiés tels que ceux avec l'étain (Sn), le silicium (Si) ou le germanium (Ge), ou encore les matériaux de conversion de type oxydes, hydrures, ...

Pour être performants, les matériaux d'électrodes positives utilisés dans les batteries doivent présenter diverses caractéristiques comme notamment de fortes capacités réversibles (pour augmenter l'énergie délivrée par le système et donner ainsi une autonomie suffisante). Les oxydes lamellaires riches en lithium et en manganèse ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison d'une excellente capacité réversible (environ 230 - 250 Ah/kg). Cependant, certains verrous restent encore à lever, principalement l'instabilité structurale à l'origine de la chute de potentiel au cours du cyclage qui entraine une chute de densité d'énergie. Des travaux antérieurs, dont ceux de Hideyuki Koga [24]-[27] réalisés au sein du groupe « Energie : Matériaux et Batteries » de l'ICMCB à Bordeaux et d'Adrien Boulineau [28], [29] menés au sein du Liten au CEA à Grenoble, ont permis de comprendre les mécanismes mis en jeu au cours des réactions de désintercalation et d'intercalation des ions Li<sup>+</sup> dans ces matériaux. Notamment, ils ont mis en évidence des réorganisations structurales induites par des pertes d'oxygène à la surface des matériaux. Les travaux de David Peralta [30] au sein du CEA-Liten à Grenoble sur l'oxyde lamellaire riche en lithium et en manganèse Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> est le point de départ de cette étude. Ce manuscrit vise donc à proposer des solutions permettant de stabiliser la surface de cet oxyde lamellaire riche en lithium et en manganèse Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> et d'empêcher les réorganisations structurales. Il s'agit de développer une approche originale basée sur les travaux de Y-K Sun [31] sur les oxydes lamellaires riches en Nickel, pour lesquels il propose d'utiliser un matériau sous la forme de gradients de concentration pour créer de la synergie en combinant les propriétés intrinsèques d'une distribution de matériaux entre la surface et le cœur des agglomérats de particules sphériques. L'un des objectifs de cette étude a donc été de mettre au point un protocole de synthèse pour contrôler la formation de gradients de concentration, avec le matériau Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> au cœur et une composition différente à la surface afin de la stabiliser.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de cinq chapitres :

Le chapitre I se propose de présenter une revue bibliographique destinée à faciliter la compréhension de ce manuscrit. En particulier, nous présenterons en détail les oxydes lamellaires les plus étudiés ainsi que leurs propriétés et les problématiques associées. Enfin, nous passerons en revue les nouveaux systèmes (les mélanges, les matériaux présentant un coating ou une microstructure de type cœur-coquille) proposés pour remédier aux problèmes

de ces oxydes lamellaires. La fin de ce chapitre sera consacrée à décrire tous les matériaux répertoriés dans des articles ou brevets (paramètres de synthèse et compositions), et obtenus sous la forme de gradients de concentration.

Le chapitre II présente les méthodes et les techniques expérimentales utilisées pour cette étude. Les combinaisons des différentes techniques de microscopie électronique y sont détaillées, ainsi que les différentes techniques de polissage des matériaux utilisées dans le but d'identifier la présence du gradient de concentration.

Le chapitre III se focalise sur le développement de la synthèse du gradient de concentration au sein du carbonate de métaux de transition, lors de la première étape de la synthèse. Cette partie permettra de déterminer l'influence que certains paramètres (pH, débit d'injection, taille du réacteur, composition,...) peuvent avoir sur le gradient de concentration.

Les chapitres IV et V sont dédiés à la caractérisation des différents matériaux obtenus après la calcination du carbonate de métaux de transition à gradient de concentration en présence de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La température et la durée de la calcination à haute température, ainsi que le ratio Li/M se sont révélés des paramètres déterminants pour contrôler la nature des matériaux formés : lamellaire - spinelle *vs.* lamellaire – lamellaire, ou encore avec ou sans gradient de concentration. L'impact de la température et de la durée de calcination est présenté dans le chapitre IV, alors que l'impact du ratio Li/M est discuté dans le chapitre V.

Le chapitre VI aura pour but d'étudier plus en détail les quatre matériaux les plus prometteurs, en les comparant au matériau Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>Ni<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>. Nous montrerons, en particulier, leurs performances en cellules complètes (*vs.* Graphite) de type piles boutons et sachets souples (pouch-cell) ainsi que leurs caractérisations en termes de composition, structure, morphologie et stabilité thermique, en comparant les matériaux avant et après cyclage.

# **Références bibliographiques**

- [1] « COP21 | United nations conference on climate change ».
- [2] J. Garche, « On the historical development of the lead/acid battery, especially in Europe », J. *Power Sources*, vol. 31, n° 1, p. 401-406, mai 1990.
- [3] E. Razelli, « Prospects for lead–acid batteries in the new millenium », *J. Power Sources*, vol. 116, n° 1-2, p. 2-3, juill. 2003.
- [4] H. Budde-Meiwes *et al.*, « A review of current automotive battery technology and future prospects », *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Automob. Eng.*, vol. 227, nº 5, p. 761-776, mai 2013.
- [5] S. Bergstrom, « Nickel-Cadmium Battery Lasts as Long as the Car », *Journal of The Electrochemical Society*, p. 248C-250C, sept-1952.
- [6] J. Liu *et al.*, « Materials Science and Materials Chemistry for Large Scale Electrochemical Energy Storage: From Transportation to Electrical Grid », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, n° 8, p. 929-946, févr. 2013.
- Y. Shao *et al.*, « Making Li-Air Batteries Rechargeable: Material Challenges », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, nº 8, p. 987-1004, févr. 2013.
- [8] J. Shim, K. A. Striebel, et E. J. Cairns, « The Lithium/Sulfur Rechargeable Cell Effects of Electrode Composition and Solvent on Cell Performance », J. Electrochem. Soc., vol. 149, nº 10, p. A1321-A1325, janv. 2002.
- [9] Y. V. Mikhaylik et J. R. Akridge, « Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System », J. *Electrochem. Soc.*, vol. 151, n° 11, p. A1969-A1976, janv. 2004.
- [10] S.-E. Cheon, K.-S. Ko, J.-H. Cho, S.-W. Kim, E.-Y. Chin, et H.-T. Kim, « Rechargeable Lithium Sulfur Battery I. Structural Change of Sulfur Cathode During Discharge and Charge », J. Electrochem. Soc., vol. 150, n° 6, p. A796-A799, janv. 2003.
- [11] S.-E. Cheon, K.-S. Ko, J.-H. Cho, S.-W. Kim, E.-Y. Chin, et H.-T. Kim, « Rechargeable lithium sulfur battery II. Rate capability and cycle characteristics », J. Electrochem. Soc., vol. 150, n° 6, p. A800–A805, 2003.
- [12] « Batteries sodium-ion : un prototype plein de promesses ! », *Energie RS2E*. [En ligne]. Disponible sur: http://www.energie-rs2e.com/fr/news/batteries-sodium-ion-prototype-pleinpromesses. [Consulté le: 09-oct-2016].
- [13] « Un nouveau prototype de batterie plein de promesses Communiqués et dossiers de presse -CNRS ». [En ligne]. Disponible sur: http://www2.cnrs.fr/presse/communique/4325.htm. [Consulté le: 16-oct-2016].
- [14] Y. Zhao *et al.*, « A chemistry and material perspective on lithium redox flow batteries towards high-density electrical energy storage », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, n° 22, p. 7968-7996, nov. 2015.
- [15] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, et Q. Liu, « Redox flow batteries: a review », J. Appl. Electrochem., vol. 41, n° 10, p. 1137, 2011.
- [16] J. J. Hajek, « Brevet Français », 1949.
- [17] K. Nishikawa, T. Mori, T. Nishida, Y. Fukunaka, M. Rosso, et T. Homma, « In Situ Observation of Dendrite Growth of Electrodeposited Li Metal », J. Electrochem. Soc., vol. 157, nº 11, p. A1212-A1217, janv. 2010.
- [18] « Blue Solutions | Groupe Bolloré ». .
- [19] M. Armand et J.-M. Tarascon, « Building better batteries », Nature, vol. 451, nº 7179, p. 652-657, févr. 2008.
- [20] « Cost and Performance of Electric Vehicle Batteries | Battery Power Magazine ». .
- [21] E. J. Berg, C. Villevieille, D. Streich, S. Trabesinger, et P. Novák, « Rechargeable Batteries: Grasping for the Limits of Chemistry », J. Electrochem. Soc., vol. 162, nº 14, p. A2468-A2475, janv. 2015.

- [22] M. K. Gulbinska, *Lithium-ion Battery Materials and Engineering: Current Topics and Problems from the Manufacturing Perspective*. Springer, 2014.
- [23] M. Yoshio, R. J. Brodd, et A. Kozawa, Éd., *Lithium-ion batteries: science and technologies*. New York, NY: Springer, 2009.
- [24] H. Koga *et al.*, « Li <sub>1.20</sub> Mn <sub>0.54</sub> Co <sub>0.13</sub> Ni <sub>0.13</sub> O <sub>2</sub> with Different Particle Sizes as Attractive Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries: Insights into Their Structure », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 25, p. 13497-13506, juin 2012.
- [25] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Mannessiez, F. Weill, et C. Delmas, « Different oxygen redox participation for bulk and surface: A possible global explanation for the cycling mechanism of Li1.20Mn0.54Co0.13Ni0.13O2 », J. Power Sources, vol. 236, p. 250-258, août 2013.
- [26] H. Koga *et al.*, « Reversible Oxygen Participation to the Redox Processes Revealed for Li1.20Mn0.54Co0.13Ni0.13O2 », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, n° 6, p. A786-A792, mars 2013.
- [27] H. Koga *et al.*, « Operando X-ray Absorption Study of the Redox Processes Involved upon Cycling of the Li-Rich Layered Oxide Li 1.20 Mn 0.54 CO 0.13 Ni 0.13 O 2 in Li Ion Batteries », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, nº 11, p. 5700-5709, mars 2014.
- [28] A. Boulineau, L. Simonin, J. Colin, C. Bourbon, et S. Patoux, « First Evidence of Manganese-Nickel Segregation and Densification upon Cycling in Li-Rich Layered Oxides for Lithium Batteries », *Nano Lett.*, vol. 13, p. 3857-3863, 2013.
- [29] A. Boulineau, L. Simonin, J.-F. Colin, E. Canévet, L. Daniel, et S. Patoux, « Evolutions of Li 1.2 Mn 0.61 Ni 0.18 Mg 0.01 O 2 during the Initial Charge/Discharge Cycle Studied by Advanced Electron Microscopy », Chem. Mater., vol. 24, nº 18, p. 3558-3566, sept. 2012.
- [30] D. Peralta *et al.*, « Role of the composition of lithium-rich layered oxide materials on the voltage decay », *J. Power Sources*, vol. 280, p. 687-694, avr. 2015.
- [31] Y.-K. Sun, S.-T. Myung, B.-C. Park, J. Prakash, I. Belharouak, et K. Amine, « High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries », *Nat. Mater.*, vol. 8, n° 4, p. 320-324, avr. 2009.

Chapitre I Les généralités

# Chapitre I – Les généralités

### I. Introduction

Dans ce chapitre sont décrits les rappels bibliographiques des travaux déjà rapportés sur les différents oxydes lamellaires et leurs dérivés. La première partie présente les différentes propriétés des oxydes lamellaires de formule LiMO<sub>2</sub>, nous nous attarderons plus particulièrement sur les composés LiCoO2, LiNiO2 et LiMnO2 ainsi que sur leurs dérivés Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> et LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Nous verrons par exemple que LiCoO<sub>2</sub> présente une bonne cyclabilité, que LiNiO<sub>2</sub> est intéressant pour ces fortes capacités et que LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a révélé une bonne stabilité thermique. L'intérêt est donc de tenter de combiner ces différentes propriétés en un seul matériau, soit par substitution soit en synthétisant des matériaux composites (par le biais d'un mélange de matériaux, en créant des matériaux de type cœur-coquille ou uniquement modifiés en surface). La deuxième partie traite plus spécifiquement des matériaux du type gradients de concentration qui feront l'objet de nos travaux dans la suite de ce manuscrit. Ces composites de type gradients de concentration sont particulièrement intéressants car ils offrent la possibilité d'établir une variation contrôlée de composition du cœur jusqu'à la surface dans un agrégat de morphologie sphérique. Le but est de combiner les bonnes propriétés du cœur et de la surface sans les problèmes d'organisation entre la surface et le cœur. Les différentes compositions ainsi étudiées dans la littérature ainsi que les différents paramètres de synthèse utilisés pour la réalisation de ces gradients seront discutés.

### II. Les oxydes lamellaires

Dans cette partie seront présentés les oxydes lamellaires de formule générale  $Li_yM_zO_2$ (avec y+z=2), et plus précisément les oxydes lamellaires de formule générale  $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$  (M étant un ou plusieurs métaux de transition, particulièrement du Ni, du Mn et du Co avec x ≥ 0) et leurs dérivées actuellement sur le marché ou en développement.

# II. 1. Les oxydes lamellaires stœchiométriques du type LiMO<sub>2</sub> (M = Mn, Ni, Co)

Une grande partie de ces matériaux stœchiométriques  $LiMO_2$  (x = 0) adopte une structure du type α-NaFeO<sub>2</sub> et cristallise dans le système trigonal. Cette structure peut être décrite à partir d'un empilement cubique à faces centrées d'atomes oxygène (NaCl), en utilisant une maille hexagonale (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ). Comme illustré sur la figure 2, les feuillets MO<sub>2</sub> constitués d'octaèdres MO<sub>6</sub> partagent uniquement des arêtes entre eux. Entre chaque feuillet MO<sub>2</sub> sont localisés les ions lithium qui occupent également des sites octaédriques. Ces plans d'octaèdres occupés par les ions lithium sont appelés espace interfeuillets [1]. Les feuillets sont caractérisés par des liaisons M-O plutôt covalentes alors que les feuillets de l'espace interfeuillet sont caractérisés par des liaisons Li-O plutôt ioniques. D'après la nomenclature proposée par Delmas et al. [2] la structure de type  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> est communément appelée structure de type O3 puisque trois feuillets MO<sub>2</sub> sont nécessaires pour décrire la maille et que les ions alcalins occupent des sites octaédriques. Ainsi cette structure de type O3 présente un empilement des plans d'oxygènes selon une séquence AB CA BC le long de l'axe c (voir figure 2). Ces oxydes lamellaires stœchiométriques existent sous différentes formes, soit non-, mono- ou bi-substitués. Les propriétés de ces matériaux diffèrent selon les métaux de transition (Ni, Co ou Mn), ainsi l'intérêt de substituer un métal par rapport à un autre permet de réduire le coût, d'améliorer la sécurité et/ou d'augmenter la densité d'énergie.



Figure 2 : Représentation schématique de la structure des oxydes lamellaires du type LiMO<sub>2</sub>. L'espace feuillet est occupé par les octaèdres MO<sub>6</sub> tandis que l'espace interfeuillet est occupé par les octaèdres LiO<sub>6</sub> comme indiqué sur la figure [3].

#### II. 1. 1. L'oxyde lamellaire de cobalt lithié LiCoO2

L'oxyde lamellaire LiCoO<sub>2</sub> a été commercialisé comme matériau d'électrode positive en batteries Li-ion (avec le graphite à l'électrode négative) pour la première fois par Sony en 1991 [4]. Malgré la rareté, le coût relativement élevé et la toxicité du cobalt (Co), LiCoO<sub>2</sub> reste le matériau le plus communément utilisé sur le marché pour des applications portables du fait de multiples avantages : matériau facilement synthétisable et présentant une bonne conductivité électronique et ionique dès que x < 0.94 dans Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> [5], un fort potentiel moyen vs Li<sup>+</sup>/Li (3,9 V), une forte capacité théorique de 275 mAh/g et une excellente cyclabilité. Néanmoins, la capacité effectivement délivrée par LiCoO<sub>2</sub> dans les batteries Li-ion commerciales, LiCoO<sub>2</sub>//graphite, est relativement limitée (environ 140-155 mAh/g) car seulement 0,5 ion Li<sup>+</sup> peut être cyclé réversiblement. Des transitions de phase mettant en jeu des glissements de feuillets, voire des migrations cationiques, ainsi que de fortes variations de volume de maille s'opèrent à haut potentiel lors de la désintercalation de plus de 0,5 Li<sup>+</sup> par maille [6] : la cyclabilité s'en trouve particulièrement réduite. Des recherches récentes ont montrés qu'il est possible de cycler réversiblement jusqu'à 0,7 ion Li<sup>+</sup> en protégeant la surface à l'aide de l'oxyde d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7]–[9], permettant ainsi d'ouvrir la fenêtre de potentiel et d'augmenter la capacité du matériau sans réduire la cyclabilité.

#### II. 1. 2. L'oxyde lamellaire de nickel lithié LiNiO<sub>2</sub>

L'oxyde lamellaire LiNiO<sub>2</sub> a été largement étudié comme alternative au LiCoO<sub>2</sub>, le nickel étant moins toxique, plus abondant et moins cher que le cobalt, avec également une capacité

spécifique théorique intéressante pour LiNiO<sub>2</sub> (270 mAh/g). Cependant, la formation du composé non-stœchiométrique Li<sub>1-δ</sub>Ni<sub>1+δ</sub>O<sub>2</sub> se produit préférentiellement à celle du composé stœchiométrique LiNiO<sub>2</sub>, tout spécialement à haute température du fait d'une perte de lithium et d'une réduction spontanée pour la compensation des charges de  $\delta$  ions Ni<sup>3+</sup> en 2 $\delta$  ions Ni<sup>2+</sup> selon la distribution cationique (Li<sub>1- $\delta$ </sub>Ni<sup>2+</sup><sub> $\delta$ </sub>)(Ni<sup>3+</sup><sub>1- $\delta$ </sub>Ni<sup>2+</sup><sub> $\delta$ </sub>)O<sub>2</sub>. Les ions Ni<sup>2+</sup> présents sur les sites du Li, dans l'espace interfeuillet, perturbent la diffusion du Li au détriment des performances de la batterie. De plus, tous les nickelates apparaissent être instables thermiquement dû à une perte d'oxygène à la surface du matériau lors d'un fort état de charge (≥ 4,4 V) [10], [11]. L'oxygène ainsi libéré réagit avec les solvants organiques de l'électrolyte en dégageant gaz et chaleur ce qui entraine une augmentation de pression au sein de l'accumulateur avec possibilité d'emballement (explosion, etc.) [12]. La solution pour stabiliser la structure lamellaire de l'oxyde de nickel lithié est l'introduction de Co, soit la formation d'un oxyde de nickel cobalt lithié dérivé de LiNiO<sub>2</sub>[13]–[15], alors qu'une substitution partielle de Al, et/ou Mn au Ni est nécessaire pour augmenter la stabilité thermique du matériau dans son état désintercalé [16]–[18].

# II. 1. 3. L'oxyde lamellaire de manganèse lithié LiMnO<sub>2</sub> et l'oxyde de structure spinelle LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Pour ces atouts en matière environnementale (Mn non toxique) et économique (élément peu cher), LiMnO<sub>2</sub> a été largement étudié comme matériau d'électrode positive. Ce matériau peut exister sous deux formes : LiMnO<sub>2</sub> synthétisé à haute température, qui présente une structure non lamellaire et cristallise dans un système orthorhombique (décrit dans le groupe d'espace  $R\overline{3}m$ ) et LiMnO<sub>2</sub> strictement lamellaire qui cristallise dans un système monoclinique (décrit dans le groupe d'espace C2/m) et obtenu pour la première fois par l'équipe de Delmas et al. [19] uniquement par échange ionique de Na<sup>+</sup> par Li<sup>+</sup> dans NaMnO<sub>2</sub> de type O3. Etant donné la faible différence entre le rayon ionique de l'ion Mn<sup>3+</sup> de configuration haut spin (0,65 Å) et celui du Li<sup>+</sup> (0,76 Å), la phase Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> n'est pas stable et se transforme au cours du cyclage en une phase de structure spinelle (Li<sub>1/2</sub>MnO<sub>2</sub> = LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). En effet lors de la désintercalation du Li, l'oxydation des ions des métaux de transition s'opère avec une modification de la structure lamellaire en structure spinelle : le réseau d'oxygène reste le même tandis que 25% des métaux de transition migrent du feuillet vers l'espace interfeuillet via les sites tétraédriques vides (figure 3). Pour cette raison, le matériau LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



Figure 3 : Représentation schématique de la transition structurale de l'oxyde lamellaire en spinelle observée lors

de la désintercalation du Li pour le matériau LiMnO<sub>2</sub>. L'empilement compact AB CA BC, avec A, B et C les positions d'un réseau triangulaire, des plans d'atomes d'oxygène est indiqué sur la figure. (Adaptée de la réf [20]).

Le faible coût, la faible toxicité et la bonne stabilité à l'état chargé (fortement délithié) sont les caractéristiques les plus attractives de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Le terme « stabilité », dans ce cas, se réfère à l'absence de perte d'oxygène à la surface du matériau lors de la désintercalation du Li. La stabilité du spinelle est d'origine structurale et elle est liée à la distribution cationique tridimensionnelle du spinelle comparée à celle de la structure lamellaire [6]. La capacité spécifique modeste de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (100-120 mAh/g) est partiellement compensée par un fort potentiel moyen (4,05 V vs Li\*/Li). Néanmoins, l'inconvénient majeur d'un tel matériau est la dissolution du Mn<sup>2+</sup> (formé par réaction de dismutation d'un processus redox interne 2Mn<sup>3+</sup> →  $Mn^{2+} + Mn^{4+}$ ) avec le HF formé par la réaction du sel LiPF<sub>6</sub> avec les traces d'eau de l'électrolyte. Cette dissolution des ions Mn<sup>2+</sup> est activée à haute température et provoque une chute de capacité drastique car les ions Mn<sup>2+</sup> sont réduits à la négative, qu'ils viennent polluer. D'autres composés de structure spinelle du type LiNi<sup>II</sup><sub>0,5</sub>Mn<sup>IV</sup><sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> ont été étudiés, ils présentent un plateau de potentiel autour de 4,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Ces matériaux appelés aussi « spinelle 5V », actifs dans un domaine de potentiel représentant un véritable défi pour la stabilité de l'électrolyte, mettent en jeu les couples redox Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> et Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>4+</sup> avec un échange de 0,5 Li<sup>+</sup> par métal de transition (c'est-à-dire une capacité réversible de 135 mAh/g). Selon les méthodes de synthèses utilisées (état solide, sol-gel, co-précipitation,...), des phases secondaires telles que NiO et LixNi1-xO2 peuvent apparaitre comme des impuretés et être à l'origine d'une détérioration de leurs performances électrochimiques. L'équipe de Patoux et al. [21] a obtenu un composé monophasé LiNi<sub>0,4</sub>Mn<sub>1,6</sub>O<sub>4</sub> pur, avec une faible chute de capacité à régime rapide (C et C/5). La dissolution du Mn est également moins sévère pour les « spinelles 5V » que pour LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, du fait d'une quantité négligeable d'ions Mn<sup>3+</sup> dans la structure spinelle.

#### II. 1. 4. Les oxydes lamellaires mono ou bi-substitués

Différentes stratégies ont été adoptées pour améliorer la perte de capacité au cours du cyclage, pour diminuer l'instabilité thermique à l'état chargé de la batterie et le coût. Des systèmes mono et bi-substitués ont ainsi été étudiés. La substitution partielle du cobalt au nickel a été envisagée afin de réduire le coût du matériau d'électrode (comparé à celui de LiCoO<sub>2</sub>), elle a aussi permis d'améliorer le contrôle de la stœchiométrie et de la structure du nickelate de lithium LiNiO<sub>2</sub> (qui est obtenu à partir d'une quantité stœchiométrique en Co supérieure à 0,3, soit LiNi<sub>0.70</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>2</sub>). En effet, cette substitution déstabilise la formation d'ions Ni<sup>2+</sup> dans les sites du métal de transition dans le feuillet et par compensation des charges dans l'espace interfeuillet (voir § II.1.2) et renforce donc le caractère lamellaire de la structure en permettant ainsi une amélioration des performances électrochimiques [13]-[15]. Les systèmes bi-substitués présentant une substitution partielle du cobalt et de l'aluminium au nickel sont appelés aussi NCA. La composition la plus optimisée est le Li(Ni<sub>0.80</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub> (qui présente une capacité réversible de 190 mAh/g à un potentiel moyen de 3,7 V) [22], [23]. La substitution partielle du cobalt et de l'aluminium au nickel se révèle être la clef pour contrôler à la fois le caractère lamellaire de la structure mais aussi optimiser la stabilité thermique à l'état chargé. Le cation Al<sup>3+</sup> occupe les sites octaédriques des feuillets NiO<sub>2</sub>, ainsi la petite taille de l'ion Al<sup>3+</sup> déstabilise la présence d'ion Ni<sup>2+</sup> dans l'espace feuillet et par conséquent dans l'espace interfeuillet, et favorise ainsi l'obtention de structures 2D. De plus, le cation Al<sup>3+</sup> étant électrochimiquement inactif, sa présence réduit la capacité délivrée par le matériau d'électrode tout en améliorant la stabilité thermique à haut potentiel à l'état chargé de la batterie et la cyclabilité [16]–[18]. Ceci s'explique par le fait que la capacité est in fine limitée par le nombre de centres redox, cette stabilité accrue s'explique donc par une quantité résiduelle de Li en fin de charge et par conséquent par un nombre limité d'ions instables de type Ni<sup>4+</sup>. La plus grande cyclabilité est quant à elle expliquée par une plus faible variation des paramètres de maille et de volume. De plus, ce cation Al<sup>3+</sup> est stable en site tétraédrique, leur migration vers ces sites bloque/retarde toutes les transitions de phases induites par la perte d'oxygène et donc empêche la formation des phases spinelle.

#### Chapitre I – Les généralités

L'étude des composés ternaires de formule Li(Ni<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>)O<sub>2</sub> constitue l'autre approche poursuivie pour améliorer les performances électrochimiques des matériaux d'électrode positive de type oxydes lamellaires. En effet, en règle générale les ions Mn sont à l'état tétravalent pour ce type de composés, dans un état d'oxydation stable en température, et donc largement à l'origine d'une stabilité accrue du matériau en température, à l'état chargé de la batterie. L'espoir, ici, est de réunir à l'intérieur d'un même composé les atouts du Ni, Co et Mn, qui respectivement améliorent les performances en termes de capacité, d'efficacité coulombique et de stabilité thermique. Parmi les compositions étudiées, Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> (plus communément appelé NMC) a été largement commercialisé. Il présente une capacité réversible de 150 mAh/g cyclé entre 2,5 V et 4,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li qui est améliorée à 200 mAh/g avec une borne de potentiel fixée au-delà de 4,6 V. L'effet du Ni, Co et Mn dans le composé NMC est résumé dans la figure 4 [24], la composition du type LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (appelée 622) apparait être aujourd'hui le meilleur compromis. D'autres matériaux prometteurs sont également étudiés en parallèle, et offrent des perspectives d'amélioration par rapport aux oxydes lamellaires stoechiométriques actuels. Ce sont par exemple les oxydes lamellaires dits de « haute capacité », riches en Li et en Mn, qui sont actuellement à l'étude pour tenter d'augmenter la densité d'énergie des accumulateurs.



Figure 4 : Graphique montrant la relation entre la capacité de décharge (noir), stabilité thermique (bleu) et la capacité de rétention (rouge) des composés Li(Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>)O<sub>2</sub> en fonction de leur composition en Ni, Mn et Co donnée entre parenthèses (adaptée de la réf [24]).

# II. 2. Les oxydes lamellaires riches en lithium et en manganèse du type $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$

La structure des composés riches en Li de composition Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> ou encore oxydes lamellaires surlithiés dérive de celle des oxydes lamellaires LiMO<sub>2</sub>, avec une substitution de x Li au métal  $M^{3+}$  (de dégrée d'oxydation moyen 3+) des feuillets MO<sub>2</sub>. La compensation de charge est assurée par une augmentation de l'état de valence du reste des éléments M suivant l'équation  $Li(M^{3+}_{1-3x}M^{4+}_{2x}Li^{+}_{x})O_{2}$ . Pour la composition x=1/3, correspondant au matériau Li(Li<sub>1/3</sub>M<sub>2/3</sub>)O<sub>2</sub> aussi noté Li<sub>2</sub>MO<sub>3</sub>, les métaux de transition sont uniquement de valence 4+.  $Li_2MnO_3$  a été le plus étudié parmi les matériaux riches en Li, il adopte une structure de type O3 et cristallise dans un système monoclinique (décrit dans le groupe d'espace C2/m). Cependant, ce matériau est considéré comme électrochimiquement inactif dû à l'impossibilité de désintercaler les ions Li<sup>+</sup> lors de la charge, du fait que les ions Mn<sup>4+</sup> situés dans les octaèdres ne peuvent pas s'oxyder au-delà de l'état tétravalent. L'empilement oxygéné est similaire à celui de la structure  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>. D'après la figure 5a, les sites octaédriques de l'espace interfeuillet sont occupés par les atomes de Li tandis que les sites octaédriques du feuillet sont occupés à 1/3 par des atomes de Li et à 2/3 par des métaux de transition M, soit dans une proportion 1:2. Du fait de la différence de rayons ioniques entre Li<sup>+</sup> et Mn<sup>4+</sup> respectivement égaux à 0,74 et 0,54 Å, ce composé présente un ordre bidimensionnel dans les plans cationiques. Cet ordre bidimensionnel peut se décrire dans une maille de surstructure  $3a_{hex} \times 3a_{hex}$  ou encore dans une maille réduite  $\sqrt{3}a_{hex} \times \sqrt{3}a_{hex}$  qui est représentée à la figure 5b. Ainsi, Li<sub>2</sub>MO<sub>3</sub> (ou encore Li(Li<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>)O<sub>2</sub>) peut aussi être décrit comme un oxyde lamellaire classique dans le groupe d'espace  $R\overline{3}m$  (système rhomboédrique), avec dans ce cas une répartition statistique des ions Li<sup>+</sup> et Mn<sup>4+</sup> dans les feuillets. Cette description ne permet pas de décrire l'ordre entre les ions Li<sup>+</sup> et Mn<sup>4+</sup> dans les couches de métaux de transition, et ainsi d'indexer les pics supplémentaires associés situés entre 20° et 30° ( $2\theta_{Cu}$ ) dans les diffractogrammes de rayons X (ces pics sont par contre indexés dans le groupe d'espace C2/m permettant de décrire l'ordre cationique des métaux de transition dans les feuillets).



Figure 5 : Représentation schématique de la structure des oxydes lamellaires du type Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> a) avec le feuillet qui est occupé à la fois par des métaux de transition M et du Li tandis que l'espace interfeuillet est occupé uniquement par du Li et b) montre les différentes mailles décrivant l'ordre bidimensionnel des plans cationiques ordonnés (avec comme atomes A du Li (et pour certaines compositions aussi du Ni (Ni<sup>2+</sup>)) et les atomes B des métaux de transitions M). (Adaptée de la réf [3])

Dans le cas d'un oxyde lamellaire riche en lithium,  $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$  (avec M = Ni, Co, Mn, ...), la présence de Co et Ni entraine une distribution cationique légèrement différente. Les métaux de transition Ni, Co et Mn sont respectivement principalement présents à l'état divalent, trivalent et tétravalent. Ni<sup>2+</sup> est un gros cation comme Li<sup>+</sup> (respectivement de rayons ioniques 0,69 Å et 0,72 Å), alors que les ions Co<sup>3+</sup> et Mn<sup>4+</sup> sont des cations plus petits (respectivement de rayons ioniques 0,69 Å et 0,72 Å), alors que les ions Co<sup>3+</sup> et Li<sup>+</sup> (pour ce dernier, présent en excès dans les feuillets) occupent préférentiellement les sites  $\alpha$  de la surstructure  $3a_{hex} \times 3a_{hex}$ , tandis que Mn<sup>4+</sup> et Co<sup>3+</sup> occupent préférentiellement les sites  $\beta$ , du fait que pour toutes ces compositions  $\alpha$ : $\beta$  est proche de 1:2 (figure 6). En fonction de la composition et par conséquent du ratio gros cations / petits cations, l'ordre est plus ou moins étendu dans les feuillets, ceci se traduit par les pics supplémentaires associés situés entre 20° et 30° (2 $\theta_{Cu}$ ) plus ou moins larges et donc plus ou moins bien définis.



Figure 6 : Représentation schématique de la structure des oxydes lamellaires du type  $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$  (avec M = Ni, Co, Mn,...) montrant les différentes mailles décrivant l'ordre bidimensionnel des plans cationiques ordonnés, avec les sites  $\alpha$  occupé par du Li et du Ni (Ni<sup>2+</sup>) et les sites  $\beta$  occupé par du Co (Co<sup>3+</sup>) et du Mn (Mn<sup>4+</sup>). (Adaptée de la réf [3])
Les oxydes lamellaires riches en Li et en Mn, de composition Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> où x est compris entre 0 et 1/3 (ou également noté sous la forme (1-y)Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>.yLiMO<sub>2</sub>), sont très attractifs, car ils présentent de fortes densités d'énergie à moindre coût [25], [26]. Ils délivrent en effet une capacité spécifique de 230-250 mAh/g dans les bornes de potentiel 2,5 V - 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Cette capacité est obtenue lorsque le potentiel atteint 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li, à la limite de la stabilité de l'électrolyte. Elle est exceptionnelle comparée à celles délivrées par les oxydes lamellaires stœchiométriques LiMO<sub>2</sub> ( $\leq$  200 mAh/g), et ne peut pas être expliquée par la seule oxydation des métaux de transition. En effet, elle est associée à une réaction de désintercalation et de réintercalation du lithium compensée en partie par la participation de l'anion oxygène aux processus redox comme a pu le montrer Koga et al. pour le composé Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>Mn<sub>0.54</sub>O<sub>2</sub> [27]–[30]. Comme confirmé sur la figure 7a, ces matériaux riches en Li (Li/M > 1) révèlent un long plateau observé seulement lors de la première charge, qui n'est habituellement pas présent pour les oxydes lamellaires  $Li_{1-x}M_{1+x}O_2$  (x  $\leq$  1). Ainsi lors de cette charge, tous les métaux de transition ont atteint leurs états tétravalents au commencement du plateau. Initialement Dahn et al. [31] avait proposé un mécanisme de compensation de charge pour la désintercalation du Li associée à une perte d'oxygène comme si Li<sub>2</sub>O se formait [32]. In fine la quantité d'oxygène perdue s'est révélée être bien trop faible par rapport à celle réellement nécessaire pour contrebalancer toute la désintercalation du Li durant le plateau [33]. La capacité exceptionnelle peut en fait s'expliquer par une participation réversible de l'anion oxygène aux processus redox dans le cœur du matériau et sans modification structurale majeure. Néanmoins, il y a une instabilité de l'oxygène oxydé en extrême surface qui conduit à une perte irréversible d'oxygène. Celle-ci est à l'origine d'une réorganisation cationique avec une migration des métaux de transition de la surface vers le cœur du matériau et une densification du réseau métal-oxygène qui induit la formation d'une phase de type splayered (« à mi-chemin » entre une structure lamellaire et une structure spinelle). Ces modifications structurales de surface engendrent une chute continue du potentiel au cours du cyclage (voir figure 7b), et par conséquent de la densité d'énergie. L'autre inconvénient majeur de ces matériaux riches en Li et en Mn est la puissance, la tendance à l'ordre dans les feuillets tend à bloquer la conduction électronique. De plus, ces matériaux présentent souvent une activation au début du cyclage c'est-à-dire une augmentation de la capacité de décharge (dans le cas du matériau Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub>, cette activation se fait durant les 7 1<sup>er</sup> cycles) visible dans la figure 7b). Ce phénomène n'est pas encore bien compris, mais on pourrait imaginer que les réorganisations structurales au cours du cyclage engendrent une évolution de la morphologie du matériau, c'est à dire une augmentation de la porosité et de la surface spécifique et donc une augmentation de la capacité au cours du cyclage.



Figure 7 : Courbes électrochimiques pour la batterie Li//Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2 :</sub> a) courbes de cyclage obtenues (du 1<sup>er</sup> cycle au 10<sup>ème</sup>) montrant un plateau irréversible au 1<sup>er</sup> cycle observé à 4,5 V vs Li<sup>+</sup>/Li et b) évolution du potentiel et de la capacité de décharge au cours des cycles.

Des travaux plus récents démontrent le rôle de la quantité de Li et de Mn présents dans les oxydes lamellaires surlithiés, sur la chute de potentiel [34]. Ils ont décrit le comportement électrochimique de 4 matériaux Li<sub>2</sub>Mn<sup>4+</sup>O<sub>3</sub>, Li<sub>1,26</sub>Ni<sup>2+</sup><sub>0,11</sub>Mn<sup>4+</sup><sub>0,63</sub>O<sub>2</sub>, Li<sub>1,20</sub>Ni<sup>2+</sup><sub>0,20</sub>Mn<sup>4+</sup><sub>0,60</sub>O<sub>2</sub> et Li<sub>1,12</sub>Ni<sup>2+</sup><sub>0,32</sub>Mn<sup>4+</sup><sub>0,56</sub>O<sub>2</sub> cyclés dans les bornes de potentiel de 2,5 à 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li. D'après la figure **8**, le potentiel chute rapidement lors de l'activation (les 20 premiers cycles) avec l'augmentation de la capacité. Ce phénomène pourrait être attribué à une forte quantité de Mn<sup>4+</sup> qui permet d'activer le processus redox sur l'oxygène. Ainsi, plus le ratio Mn<sup>4+</sup>/Ni<sup>2+</sup> est élevé, plus le nombre de cycles nécessaire pour l'activation est important. Mais visiblement le potentiel continue à chuter au-delà de cette activation, ceci serait dû à la migration des cations qui continue même après 50 cycles. Il a été judicieusement montré que cette activation et le réarrangement structural peuvent être stoppés lorsque les matériaux sont cyclés jusqu'à 4,15 V. Ainsi, la réduction des bornes de potentiel permet d'obtenir des performances électrochimiques des matériaux riches en Li proches de celles des NMC.



Figure 8 : Comparaison de trois oxydes lamellaires riches en Li, Li<sub>1,26</sub>Ni<sub>0,11</sub>Mn<sub>0,63</sub>O<sub>2</sub>, Li<sub>1,20</sub>Ni<sub>0,20</sub>Mn<sub>0,60</sub>O<sub>2</sub> et Li<sub>1,12</sub>Ni<sub>0,32</sub>Mn<sub>0,56</sub>O<sub>2</sub> : a) évolution du potentiel moyen de décharge au cours du cyclage et b) capacité de décharge en fonction du nombre de cycles (adaptée de la réf [34])

Sathiya et al [35]–[37] ont étudié la série de composés Li<sub>2</sub>Ru<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub>O<sub>3</sub> qui délivrent une capacité de décharge variant entre 75 et 200 mAh/g selon la quantité de Sn (avec y respectivement compris entre 0,75 et 0,25). D'après la figure 9, la chute de potentiel associée aux réorganisations cationiques induites par la perte d'oxygène de surface est graduellement réduite avec l'augmentation de la quantité de Sn dans le matériau. Elle est quasi nulle après 100 cycles pour le matériau y = 0,75. Par contre, en remplaçant les ions Sn<sup>4+</sup> (avec un rayon ionique de 0,74 Å) par un ion Ti<sup>4+</sup> de plus petite taille (de 0,69 Å), la chute de potentiel est plus prononcée avec une perte irréversible croissante des oxygènes de type oxygènes oxydées (O<sup>2-</sup>  $\leftrightarrow$  (O<sub>2</sub>)<sup>n-</sup>). Ainsi, il est possible de jouer sur la composition des oxydes lamellaires afin de stabiliser la réaction redox sur l'oxygène même en surface, et par conséquent de maintenir au cours du cyclage une large capacité réversible sans chute de potentiel et donc d'énergie.



Figure 9 : Evolution des courbes de décharge obtenues sur 100 cycles en batteries au lithium pour une série d'oxydes lamellaires Li<sub>2</sub>Ru<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>3</sub> : a) Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub>, b) Li<sub>2</sub>Ru<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>O<sub>3</sub>, c) Li<sub>2</sub>Ru<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> et Li<sub>2</sub>Ru<sub>0,25</sub>Sn<sub>0,75</sub>O<sub>3</sub>, et d) Li<sub>2</sub>Ru<sub>0,75</sub>Ti<sub>0,25</sub>O<sub>3</sub>. Les capacités réversible obtenues pour les matériaux Li<sub>2</sub>Ru<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> et Li<sub>2</sub>Ru<sub>0,25</sub>Sn<sub>0,75</sub>O<sub>3</sub> sont comparées dans l'encadré donné en c) (adaptée de la réf [37]).

Comme rapporté dans les références [38]–[40] le composé Li<sup>+</sup><sub>1,2</sub>Ni<sup>2+</sup><sub>0,18</sub>Mn<sup>4+</sup><sub>0,59</sub>Mn<sup>3+</sup><sub>0,02</sub>Mg<sup>2+</sup><sub>0,01</sub>O<sub>2</sub> étudié au CEA Liten est plutôt caractérisé par une activité redox irréversible de l'oxygène, comme le suggère notamment la chute de potentiel observée au cours du cyclage. Cette perte d'oxygène entraine une migration des métaux de transition, déstabilisés dans les sites de surface, vers le cœur. Une étude EELS a révélé la migration

préférentielle des ions Mn, et ainsi l'établissement d'un gradient de concentration en Mn et en Ni dans le domaine densifié (figure 10). Le matériau est par conséquent enrichi en Ni à la surface. Ce sont ces modifications de compositions et de structures qui sont à l'origine de la chute continue de potentiel durant le cyclage.



Figure 10 : Images STEM-HAADF à haute résolution, les cartes chimiques et les courbes mettant en évidence le pourcentage atomique du Mn et du Ni obtenu d'après les expériences STEM-EELS du matériau
Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,18</sub>Mn<sub>0,61</sub>Mg<sub>0,01</sub>O<sub>2</sub> : a) du matériau initial et b) du matériau après 50 cycles de charge/décharge à un régime de C/10. La ligne pointillée blanche met en évidence la transition entre la phase lamellaire et la phase de type spinelle localisées respectivement dans le cœur et à la surface du matériau (adaptée de la réf [38]).

Récemment, les travaux rapportés par les équipes de Bruce et al. [41] et de Ceder et al. [42] ont permis d'avancer encore dans la compréhension des mécanismes mis en jeu au cours du cyclage des matériaux surlithiés. Bruce et al. ont étudié le matériau Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>O<sub>2</sub> dont l'excès de capacité provient d'une faible perte d'oxygène en surface ainsi que d'un processus redox réversible sur l'anion oxygène (processus dominant) [27]. Bruce et al. ont confirmé ce mécanisme en combinant différentes spectroscopies, ils ont ainsi démontré la formation d'un état vide (d'un trou), localisé au sommet de la bande de valence des ions oxygènes entourés de Li<sup>+</sup> et Mn<sup>4+</sup>. La liaison O-(Mn<sup>4+</sup>/Li<sup>+</sup>) est en effet plus ionique que la liaison O-(Ni<sup>4+</sup>/Co<sup>4+</sup>) et favorise ainsi la localisation des trous sur les oxygènes situés dans son environnement. La figure 11 montre l'évolution des spectres SXAS (Soft X-ray Absorption Spectroscopy) au seuil K de l'oxygène. La figure 11a montre deux pics à 530 et 532 eV au début de la charge (ce sont ces deux pics qui nous intéressent principalement). Ces pics s'élargissent à partir du plateau à 4,5 V (à partir du spectre (ii)), ceci est lié à l'augmentation des trous associés à l'oxygène. Ceci est confirmé par la figure 11b qui montre l'intensité relative des pics entre 525 et 535 eV, la différence d'intensité intégré lié au plateau jusqu'à la fin de la charge est en accord avec la perte d'oxygène et la formation de trou sur l'oxygène.



Figure 11 : Evolution des spectres de spectroscopie d'absorption des rayons X enregistrés au seuil K de l'oxygène (O K-edge SXAS) au cours du cyclage du matériau Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>0,54</sub>Ni<sub>0,13</sub>Co<sub>0,13</sub>O<sub>2</sub> en batterie au Li : a) Spectres SXAS collectés à différents états de charge/décharge au cours du premier cycle de la batterie et b) la courbe de cyclage correspondante (en haut) et la variation de l'intensité intégré du spectre O K-edge SXAS dans la région comprise entre 525 et 535 eV (zone grisé dans la figure a) (en bas). (Adaptée de la réf [41])

Ceder et al. ont mené une étude théorique de type DFT (la théorie de la fonctionnelle de la densité) pour comprendre l'importance des ions Li<sup>+</sup> en excès pour obtenir le redox sur l'oxygène et ainsi l'excès de capacité. L'analyse des densités d'états électroniques a été réalisée en considérant différents environnements locaux autour des ions oxygènes, comme illustré à la figure 12 pour l'oxyde LiNiO<sub>2</sub> présentant un désordre cationique. L'activité redox sur l'oxygène dans les oxydes lamellaires riches en lithium vient d'une configuration spécifique Li-O-Li (figure 12d). La direction Li-O-Li est de 180° dans la structure, c'est-à-dire que dans cette configuration un des Li provient de l'espace feuillet et l'autre Li de l'espace interfeuillet. L'orbitale *2p* de l'oxygène n'a pas d'orbitale métallique avec laquelle s'hybrider selon cette direction et, ne pouvant pas s'hybrider avec l'orbitale *2p* du lithium (du fait d'une différence trop importante en énergie), l'électron de l'anion oxygène peut être facilement extrait lors de la charge et explique ainsi le surplus de capacité.



Figure 12 : L'effet de l'environnement local atomique sur l'état électronique de l'ion oxygène dans l'oxyde LiNiO<sub>2</sub> (présentant un désordre cationique). La variation des environnements cationiques autour de l'oxygène entraine une modification des densités d'états : a) La projection de la densité d'états sur les niveaux 2p de l'oxygène coordonné par 2 Li<sup>+</sup> et 4 Ni<sup>3+</sup>, b) par 3 Ni<sup>3+</sup> et 3 Li<sup>+</sup> et c) par 2 Ni<sup>3+</sup> et 4 Li<sup>+</sup>. d) L'isosurface de la densité d'état (jaune) autour de l'oxygène entouré de 4 Li<sup>+</sup> et 2 Ni<sup>3+</sup> dans un domaine d'énergie compris entre 0 et -1,64 eV, formant une configuration spécifique Li-O-Li. (Adaptée de la réf [42])

### II. 3. Les matériaux composites : les mélanges, les matériaux avec un coating et avec un cœur-coquille

Dans la littérature, il existe plusieurs exemples d'électrodes positives composées d'un mélange de deux matériaux actifs permettant de répondre aux différents caractéristiques tels que réduire la capacité irréversible, augmenter la durée de vie, accroître la densité d'énergie ou la puissance des batteries [43], [44]. Par exemple, un mélange de la spinelle LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec une petite quantité d'oxyde lamellaire comme LiCoO<sub>2</sub> [45], LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> [46] ou LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> [47] permet de diminuer ou encore de supprimer la dissolution du Mn<sup>2+</sup> dans l'électrolyte et donc d'améliorer ses performances en cyclage. De même, le simple mélange de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec l'oxyde lamellaire Li<sub>1,06</sub>Ni<sub>1/5</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>2/5</sub>O<sub>2</sub> conduit à l'obtention de très bonnes performances en cyclage avec une augmentation de la capacité de décharge et une très bonne cyclabilité [48]. D'autres résultats intéressants ont été rapportés en combinant également l'olivine LiFePO<sub>4</sub> avec les oxydes lamellaires tels que 0,5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>.0,5LiNi<sub>0,44</sub>Mn<sub>0,31</sub>Co<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> [49], LiCoO<sub>2</sub> [50] et Li<sub>1,17</sub>Ni<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,58</sub>O<sub>2</sub> [51].

Comme décrit dans le paragraphe précédent, les oxydes lamellaires riches en Li présentent des capacités réversibles très attractives lorsqu'ils sont cyclés au-delà de 4,6 V. Néanmoins, cette borne haute en potentiel est à la limite de la stabilité des électrolytes couramment utilisés. Ainsi, le développement de matériaux présentant un coating est une stratégie intéressante pour protéger les matériaux dits actifs d'une attaque direct du HF de l'électrolyte, mais également pour améliorer les propriétés de transport et la stabilité thermique. Ces coatings peuvent être des oxydes de métaux tels que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [52]–[54], CuO [55], MgO [56], Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> [57], ZrO<sub>2</sub> [58], [59], TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZnO ou des fluorures de métaux tels que CaF<sub>2</sub> [60], ou AIF<sub>3</sub>. Un coating peut se présenter de différentes façons, avec un recouvrement total ou partiel, cellesci sont présentées à la figure 13. Le revêtement partiel (figure 13a) consiste en une petite modification de surface, par exemple, en utilisant des petites particules très réactives au HF et permettant ainsi à celui-ci de se fixer préférentiellement sur ces petites particules plutôt que sur le matériau actif. Ces petites particules sont appelées des « scavangers » [52]. Le deuxième cas, c'est un revêtement partiel qui devient total après un traitement thermique (figure 13b) [56]. La zone située entre les particules et le matériau actif est une interphase plus couvrante résultant d'une inter diffusion et donc d'une réactivité entre le matériau actif et le revêtement. Le dernier cas, est un revêtement total et plus épais (figure 13c), qui ne doit pas être bloquant pour la diffusion du Li [53], [54].



Figure 13 : Différents types de coating rapportés dans la littérature a) les coatings partiels, b) les coatings partiels qui deviennent couvrants et c) les coatings complètement couvrants

Le coating est une « masse morte », ainsi il y a une réelle optimisation à faire pour limiter sa teneur et ne pas bloquer la diffusion du Li tout en recouvrant totalement la surface. Cette « masse morte » engendre intrinsèquement une diminution des performances massiques en cyclage. Afin de palier à cela, de nouveaux systèmes sous la forme de cœur-coquille (plus communément appelés core-shell) ont été mis au point avec des matériaux électrochimiques actifs du cœur à la coquille. Le but majeur est donc de combiner à la fois les bonnes propriétés du cœur et celles de la coquille afin d'obtenir un matériau optimisé [61]–[64]. Les problèmes majeurs de ces composites de type cœur-coquille ou présentant un coating sont la forte variation de volume qui peut être observée au cours du cyclage et induire une « décohésion » entre la surface et le cœur [65], [66], ainsi que la nécessité d'inclure une étape supplémentaire lors de la synthèse. Ainsi sont à l'étude les gradients de concentration, qui présentent une variation continue de composition du cœur jusqu'à la surface et qui ne devraient donc pas présenter ce problème de « cohésion » entre la surface et le cœur. De plus, ils peuvent être obtenus en une seule étape lors de la synthèse.

#### III. Les gradients de concentration (GDC)

Les gradients de concentrations (GDC) ont été initiés pour la 1<sup>ère</sup> fois dans le domaine des matériaux d'électrode positive de type oxydes lamellaires pour batteries Li-ion par Y.-K. Sun en 2009 [67]. Ces composés présentent une morphologie avec des agglomérats sphériques de particules « enchevêtrées ». La composition des particules du cœur est différente de celle des particules de surface, avec une évolution continue de la concentration en métaux de transition du cœur vers la surface comme schématisé à la figure 14. Ces matériaux sont préparés pour ainsi contrôler leurs propriétés de cœur (énergie ...) et de surface (stabilité chimique ...) et les optimiser par synergie.



Figure 14 : Représentation schématique d'un agglomérat sphérique d'oxydes lamellaires LiNi<sub>0,75</sub>Mn<sub>0,15</sub>Co<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub> présentant un GDC : ce gradient se traduit ici par une diminution de la teneur en Ni et en Co et, à l'inverse, par une augmentation de la teneur en Mn du cœur vers la surface des agglomérats (adaptée de la réf [68]).

#### III. 1. Les méthodes de synthèse

Les GDC ont pour la plupart été réalisés sur des oxydes lamellaires riches en Ni. Seulement quelques synthèses d'oxydes lamellaires riches en manganèse et de spinelles ont été rapportées. Ces GDC sont principalement synthétisés par co-précipitation et selon le type de gradient, en termes de composition et de structure, les paramètres de synthèse diffèrent largement : le pH, les débits d'injection des solutions de métaux de transition, la nature et les concentrations des solutions de départ, la température du réacteur, la vitesse d'agitation et les températures de calcination pour former les oxydes. Les tableaux, donnés ci-après, récapitulent les différents paramètres de synthèse connus pour tous les GDC obtenus par co-précipitation rapportés dans la littérature : les oxydes lamellaires riches en nickel (tableaux 2 et 3), les oxydes lamellaires riches en manganèse (tableau 4) et les spinelles (tableau 6). Le tableau 5 donne les différents GDC synthétisés par la voie hydrothermale, c'est une méthode de synthèse développée très récemment. Dans le cas de synthèse par co-précipitation, le composé intermédiaire peut être un carbonate ou un hydroxyde mixte et homogène en métaux de transition. Le pH nécessaire pour sa précipitation est de l'ordre de 11 pour les oxydes lamellaires riches en Ni, et de 7,5 - 8 pour les spinelles et oxydes lamellaires riches en Mn. La

température de calcination pour les oxydes lamellaires riches en Mn est de l'ordre de 900°C et typiquement comprise entre 750°C et 850°C pour les oxydes lamellaires riches en Ni. En outre, le diamètre des agrégats ainsi obtenus est typiquement de l'ordre de 8 - 15  $\mu$ m, un diamètre suffisant pour l'obtention du gradient. La taille des particules qui composent ces agrégats sphériques ne dépasse pas 1  $\mu$ m.

Auteurs [Référence associée]	Composition moyenne du matériau formé (n° du point apparaissant sur la figure 16)	Composition du cœur	Composition de la surface	Tailles des agrégats Précurseur/Oxyde (Particules primaires)	рН	Calcination T(°C), t(hrs), Précurseur de lithium	Débit d'injection des solutions de métaux de transition	Volume du réacteur (L)	Concentration des précurseurs de sulfates de métaux de transition, de NaOH et de NH <sub>4</sub> OH respectivement	Conditions d'agitation dans le milieu réactionnel (température, vitesse, atmosphère)	Types d'analyses pour la quantificatio n des métaux de transition
YK. Sun et al. [67]	LiNi0,64C00,18Mn0,18O2(1)	LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.10</sub> Mn <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0.46</sub> Co <sub>0.23</sub> Mn <sub>0.31</sub> O <sub>2</sub>	14 μm / 14 μm		780°C 20h (LiNO <sub>3</sub> )					EPMA
YK. Sun et al. [69]	LiNi0,72C00,18Mn0,10O2 (2)	LiNi <sub>0,80</sub> Co <sub>0,20</sub> O <sub>2</sub>	LiNi0,55C00,15Mn0,30O2	14 µm / 14 µm		750°C 20h (LiOH)					EPMA
YK. Sun et al. [70]	LiNi0,67C00,15Mn0,18O2 (3)	LiNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,15</sub> Mn <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	LiNi0,57C00,15Mn0,28O2	15 μm (~nm) / 15 μm (~1 μm)	11	750°C 20h (LiOH)				50°C et 1000 rpm	EPMA
YK. Sun et al. [71]	LiNi <sub>0,83</sub> Co <sub>0,07</sub> Mn <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub> (4)	LiNi <sub>0,86</sub> Co <sub>0,05</sub> Mn <sub>0,09</sub> O <sub>2</sub>	LiNi0,68C00,12Mn0,20O2	12 μm (~nm) / 12 μm (< 0,5 μm)		730°C 15h (LiOH)		4 L	2 mol/l, 2 mol/l NaOH	Sous atm N <sub>2</sub>	EPMA
YK. Sun et al. [68]	LiNi <sub>0,75</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub> (5)	LiNi0,70C00,10Mn0,20O2	LiNi <sub>0,86</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,04</sub> O <sub>2</sub>	12 µm / 10 µm		750°C 20h (avec LiOH)					EPMA
H.J. Noh, YK. Sun et al. [72]	LiNi <sub>0,54</sub> Co <sub>0,16</sub> Mn <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub> (6)	LiNi <sub>0,66</sub> Co <sub>0,04</sub> Mn <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,51</sub> Co <sub>0,19</sub> Mn <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	12 µm (1-3 µm) oxydes		875°C 10h (LiOH)		4 L	4 mol/l NaOH	Sous atm N <sub>2</sub>	EPMA
JW. Ju, YK. Sun et al. [73]	LiNi <sub>0,64</sub> Co <sub>0,16</sub> Mn <sub>0,20</sub> O <sub>2</sub> (7)	LiNi0,75C00,05Mn0,20O2	LiNi0,62C00,18Mn0,20O2			780°C 10h (LiOH)		4 L	3 mol/l NaOH	Sous atm N <sub>2</sub>	EPMA
	LiNi0,59C00,16Mn0,25O2 (8)	LiNi0,70C00,05Mn0,25O2	LiNi0,57C00,18Mn0,25O2	12 µm (1-3 µm) oxydes		845°C 10h (LiOH)					
	LiNi <sub>0,51</sub> Co <sub>0,16</sub> Mn <sub>0,33</sub> O <sub>2</sub> (9)	LiNi0,62C00,05Mn0,33O2	LiNi <sub>0,48</sub> Co <sub>0,19</sub> Mn <sub>0,33</sub> O <sub>2</sub>			920°C 10h (LiOH)					
SJ. Yoon, YK. Sun et al. [74]	LiNi <sub>0,60</sub> Co <sub>0,15</sub> Mn <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> (Core-shell Gradient) (10)	LiNi <sub>0,70</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,20</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,50</sub> Co <sub>0,20</sub> Mn <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	12 μm(100-300 nm) / 12 μm	11,7	850°C 10h (LiOH)		4 L	2 mol/l, 4 mol/l NaOH,	Sous atm N <sub>2</sub> 1000rpm	EPMA
SJ. Yoon, YK. Sun et al. [75]	LiNi <sub>0,65</sub> Co <sub>0,08</sub> Mn <sub>0,27</sub> O <sub>2</sub> (11)	LiNi <sub>0,89</sub> Co <sub>0,01</sub> Mn <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	LiNi0,61C00,09Mn0,30O2	10 µm / 10 µm		840°C 10h (LiOH)			4 mol/l NaOH	Sous atm N <sub>2</sub>	EPMA
EJ. Lee, YK. Sun et al. [76]	LiNi <sub>0,60</sub> Co <sub>0,15</sub> Mn <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> (10) (épaisseur du GDC de 0,2 µm)	LiNi <sub>0,70</sub> Co <sub>0,05</sub> Mn <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,58</sub> Co <sub>0,17</sub> Mn <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>			825°C 10h (LiOH)		4 L	1,2 mol/l, 4 mol/l NaOH et 2 mol/l NH <sub>4</sub> OH		
	LiNi <sub>0,59</sub> Co <sub>0,16</sub> Mn <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> (8) (épaisseur du GDC de 0,5 µm)	LiNi <sub>0,70</sub> Co <sub>0,05</sub> Mn <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,57</sub> Co <sub>0,18</sub> Mn <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	12 μm (1-3 μm) oxydes		845°C 10h (LiOH)					EPMA
	LiNi <sub>0,56</sub> Co <sub>0,19</sub> Mn <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> (12) (épaisseur du GDC de 1 µm)	LiNi <sub>0,70</sub> Co <sub>0,05</sub> Mn <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,55</sub> Co <sub>0,20</sub> Mn <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>			875°C 10h (LiOH)					
Y. Li, YK. Sun et al. [77]	LiNi <sub>0,60</sub> Co <sub>0,20</sub> Mn <sub>0,20</sub> O <sub>2</sub> (13)	LiNi <sub>0,72</sub> Co <sub>0,17</sub> Mn <sub>0,11</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,61</sub> Co <sub>0,15</sub> Mn <sub>0,24</sub> O <sub>2</sub>	10 μm (<0,5 μm) / 10 μm (~1 μm)	11,5	500°C 10h, (700, 800 et 875°C) 15h (LiOH)		4 L	2 mol/l	Sous atm N <sub>2</sub> , 55°C et 1000 rpm	FIB-STEM
BB. Lim, YK. Sun et al. [78]	LiNi <sub>0,65</sub> Co <sub>0,13</sub> Mn <sub>0,22</sub> O <sub>2</sub> (14)	LiNi <sub>0,72</sub> Co <sub>0,11</sub> Mn <sub>0,17</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,60</sub> Co <sub>0,12</sub> Mn <sub>0,28</sub> O <sub>2</sub>			830°C 10h (LiOH)		40 L	4 mol/l NaOH et 2 mol/l NH4OH	Sous atm N <sub>2</sub>	EPMA
KJ. Park, YK. Sun et al. [79]	LiNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,06</sub> Mn <sub>0,14</sub> O <sub>2</sub> (15)	LiNi <sub>0,96</sub> Co <sub>0,01</sub> Mn <sub>0,03</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,64</sub> Co <sub>0,06</sub> Mn <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	10 μm (<0,5 μm) / 10 μm (~ nm)		760°C 15h (LiOH) sous flux d'oxygène		40 L	4 mol/l NaOH et 2 mol/l NH4OH	Sous atm N <sub>2</sub>	EPMA
BB. Lim, YK. Sun et al. [80]	LiNi <sub>0,84</sub> Co <sub>0,06</sub> Mn <sub>0,09</sub> Al <sub>0,01</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,90</sub> Co <sub>0,05</sub> Mn <sub>0,04</sub> Al <sub>0,01</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,79</sub> Co <sub>0,05</sub> Mn <sub>0,15</sub> Al <sub>0,01</sub> O <sub>2</sub>	10 μm ( ~ 200 nm)		750°C (LiOH)					EPMA
Z. Huang et al. [81]	LiNi <sub>0,333</sub> Co <sub>0,333</sub> Mn <sub>0,333</sub> O <sub>2</sub> (16) LiNi <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,4</sub> O <sub>2</sub> (17) LiNi <sub>0,416</sub> Co <sub>0,168</sub> Mn <sub>0,416</sub> O <sub>2</sub> (18) LiNi <sub>0,45</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,45</sub> O <sub>2</sub> (19)	Riche en Co mais pauvre en Li	Riche en Li mais pauvre en Co	5-6 µm (<0,5 µm) / 5-6 µm (1 µm) 5-6 µm (<0,5 µm) / 5-6 µm (1 µm) 5-6 µm (<0,5 µm) /5-6 µm (1 µm) 3-4 µm (<0.5 µm)/3-4 µm (1 µm)	11	950°C 16h (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )				Sous atm N <sub>2</sub> , 50°C et 1500 rpm	EDX
K. Du et al. [82]	LiNi <sub>0,85</sub> Co <sub>0,12</sub> Mn <sub>0,03</sub> O <sub>2</sub> (20)	LiNi0,90C00,10O2	LiNi0,60C00,25Mn0,15O2	5-17 μm (~ nm) / 5-17 μm (<0,5 μm)	11,5	550°C 4h, 750°C 12h			1,5 mol/l, 3 mol/l NaOH	Sous atm N <sub>2</sub> ,	EDX
						(LiOH)			et 2 mol/l NH <sub>4</sub> OH	50°C et 600 rpm	
C. Hua et al. [83]	LiNi <sub>0,80</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub> (21)	LiNi <sub>0,6</sub> Co <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	LiNiO <sub>2</sub>	8-12 μm (~ nm) / 8-12 μm (<0,5 nm)	11,5	550°C 4h, 750°C 12h (LiOH)			1,5 mol/l, 4 mol/l NaOH et 2 mol/l NH <sub>4</sub> OH	Sous atm N <sub>2</sub> , 50°C et 750 rpm	EDX
LW. Liang et al. [84]	LiNi <sub>0,60</sub> Co <sub>0,20</sub> Mn <sub>0,20</sub> O <sub>2</sub> (13)	LiNi <sub>0,83</sub> Co <sub>0,17</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,22</sub> Co <sub>0,17</sub> Mn <sub>0,60</sub> O <sub>2</sub>	10 μm (<1 μm) / 10 μm (~1 μm)		550°C 4h, 820°C 12h sous oxygène (LiOH)		10 L	4 mol/l NaOH	Sous atm N <sub>2</sub>	EDX
LW. Liang et al. [85]	LiNi <sub>0,70</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,20</sub> O <sub>2</sub> (22)	LiNiO <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,51</sub> Co <sub>0,16</sub> Mn <sub>0,33</sub> O <sub>2</sub>	10 μm (0,5 μm) / 10 μm (0,5 μm)		550°C 4h sus air et 810°C 12h sous oxygène (LiOH)		10 L	1,5 mol/l et 4 mol/l NaOH	Sous atm N <sub>2</sub>	EDX
PY. Hou et al. [86]	LiNi <sub>0,60</sub> Co <sub>0,20</sub> Mn <sub>0,20</sub> O <sub>2</sub> (13)	LiNi <sub>0,78</sub> Mn <sub>0,02</sub> Co <sub>0,20</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,40</sub> Co <sub>0,20</sub> Mn <sub>0,38</sub> O <sub>2</sub>	10 μm (<0,5 μm) / 10 μm (1 μm)	11,6	800°C 16h (LiOH)	0,8 L/h pour (Ni, Co)SO₄ et 0,4 L/h pour (Ni, Co, Mn)SO₄	10 L	2 mol/l, 10 mol/l NaOH et 2 mol/l NH₄OH	Sous atm N <sub>2</sub> , 50°C et 800 rpm	EDX
PY. Hou et al. [87]	LiNi <sub>0,50</sub> Co <sub>0,20</sub> Mn <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub> (23)	LiNi <sub>0,6</sub> Co <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,44</sub> Co <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,36</sub> O <sub>2</sub>	10 μm (0,5 μm) / 10 μm (0,5μm)	11	750°C et 900°C (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	170 L	2,5 mol/l, 10 mol/l NaOH et 1,5 mol/l NH4OH	Sous atm N <sub>2</sub> , 50°C et 500 rpm	EDX
D. Song et al. [88]	LiNi <sub>0,50</sub> Co <sub>0,20</sub> Mn <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub> (23)	LiNi <sub>0,60</sub> Co <sub>0,20</sub> Mn <sub>0,20</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,42</sub> Co <sub>0,20</sub> Mn <sub>0,38</sub> O <sub>2</sub>	10 μm précurseurs (0,5 μm)	compris entre 11,2 et 11,8	900°C 2h et 800°C 10h (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )			2 mol/l et 1,5 mol/l NH₄OH	600 rpm	EDX
JY. Liao et al. [89]	LiNi <sub>0,62</sub> Co <sub>0,14</sub> Mn <sub>0,24</sub> O <sub>2</sub> (Coating Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )) (24)	LiNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub>	3 µm (~0.5 µm) pour l'oxyde	11	800°C 15h (LiOH)			2 mol/l, 2 mol/l NaOH et 0,5 mol/l NH4OH	Sous atm N <sub>2</sub>	EDX
J. Wang et al. [90]	LiNi <sub>0,73</sub> Co <sub>0,12</sub> Mn <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub> (Coating Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (25)	LiNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,4</sub> O <sub>2</sub>	12 µm (100-200 nm) pour l'oxyde	11	480°C 5h, 750°C 20h (LiOH)				Sous atm N <sub>2</sub>	EDX

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des conditions utilisées pour la synthèse par co-précipitation des oxydes lamellaires riches en Ni sous la forme de gradients de concentration

et rapportées dans la littérature.

Auteurs [Référence associée]	Composition moyenne du matériau formé (n° du point apparaissant sur la figure 16)	Composition du cœur	Composition de la surface	Tailles des agrégats Précurseur/Oxyde (Particules primaires)	pН	Calcination T(°C), t(hrs), Précurseur de lithium	Débit d'injection des solutions de métaux de transition	Volume du réacteur (L)	Concentration des précurseurs de sulfates de métaux de transition, de NaOH et de NH₄OH respectivement	Conditions d'agitation dans le milieu réactionnel (température, vitesse, atmosphère)	Types d'analyses pour la quantification des métaux de transition
YK. Sun et BC. Park [91]	LiNi <sub>0,64</sub> Co <sub>0,24</sub> Mn <sub>0,12</sub> O <sub>2</sub> (26)	LiNi <sub>0,80</sub> Co <sub>0,13</sub> Mn <sub>0,07</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,40</sub> Co <sub>0,40</sub> Mn <sub>0,20</sub> O <sub>2</sub>	10-30 µm / 10-30 µm	11	500°C 10h, 780°C 20h (LiOH)	0,3 L/h pour les sulfates et	4 L	2,4 mol/l	Sous atm N <sub>2</sub> , 50°C et 1000	EDX
	LiNio 70C00 08Mno 2202 (28)	LiNio 80C00 10Mino 10O2	LiNio 475C:00 05Mpo 475O2	-		2011 (EIOTI)	0,00 Emploi Mitteri			rpm	
		LiNio 80C00 13Mno 05Alo 05	LiNio,475000,0510110,47502								
		O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>								
YK. Sun et J. Noh [92]		LiNi <sub>0,85</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,60</sub> Co <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	12 µm oxydes	11	280°C 10h, 750°C	0,3 L/h pour les sulfates et	4 L	2,4 mol/l, 4,8 mol/l NaOH	Sous atm N <sub>2</sub> ,	EPMA
		LiNi <sub>0,85</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	LiNi0,70C00,08Mn0,22O2			15h (LiNO <sub>3</sub> )	0,03 L/h pour NH₄OH		et 3,6 mol/l NH4OH	50°C et 1000	
		LiNi <sub>0,85</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,70</sub> Co <sub>0,05</sub> Mn <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>							rpm	
		LiNi <sub>0,78</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,02</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,80</sub> Co <sub>0,05</sub> Mn <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub>								
		LiNi <sub>0,80</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,70</sub> Co <sub>0,05</sub> Mn <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>								
		LiNi <sub>0,85</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,63</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,27</sub> O <sub>2</sub>								
YK. Sun et HJ. Noh [93]	LiNi <sub>0,80</sub> Co <sub>0,07</sub> Mn <sub>0,13</sub> O <sub>2</sub> (29)	LiNi <sub>0,80</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,80</sub> Mn <sub>0,20</sub> O <sub>2</sub>	12 μm (~ nm) /12 μm	11	280°C 10h, 750°C	0,3 L/h pour les sulfates et	4 L	2,4 mol/l, 4,8 mol/l NaOH	Sous atm N <sub>2</sub> ,	EPMA
	LiNi <sub>0,75</sub> Co <sub>0,07</sub> Mn <sub>0,18</sub> O <sub>2</sub> (30)	LiNi <sub>0,75</sub> Co <sub>0,125</sub> Mn <sub>0,125</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,75</sub> Mn <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	(~ µm)		15h (LINO <sub>3</sub> )	0,03 L/h pour NH4OH		et 3,6 mol/l NH <sub>4</sub> OH	50°C et 1000	
	LINI0,70C00,09Mn0,21O2 (31)	LINI0,70C00,15Mn0,15O2	LINI <sub>0,70</sub> Mn <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>	-						rpm	
	LiNi0,65C00,10Mn0,25O2 (32)	LINI0,65CO0,175Mn0,175O2	LINI <sub>0,65</sub> Mn <sub>0,35</sub> O <sub>2</sub>	-							
	LINI0,70C00,09Mn0,21O2 (31)	LINI0,70C00,15MN0,15O2	LINI0,70Mn0,30O2				0,2 L/h pour les sulfates et 0,1 L/h pour NH₄OH	8 L	10 mol/l NaOH et 4,8 mol/l NH <sub>4</sub> OH	Sous atm N <sub>2</sub> , 50°C et 450 rpm	
	LiNi <sub>0,72</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,18</sub> O <sub>2</sub> (33)	LiNi <sub>0,90</sub> Co <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,70</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,30</sub> O <sub>2</sub>				0,3 L/h pour les sulfates et	4 L	2,4 mol/l, 4,8 mol/l NaOH	Sous atm N <sub>2</sub> ,	
							0,03 L/h pour NH₄OH		et 3,6 mol/l NH₄OH	50°C et 1000 rpm	
YK. Sun [94]		LiNia 88C00 05Mno 07O2	LiNin 52Con 16Mnn 32O2			450°C 5h. 820°C 10h	0.3 L/h pour les sulfates et	4 L		Sous atm N <sub>2</sub> .	
		LiNi <sub>0,88</sub> Co <sub>0,05</sub> Mn <sub>0,07</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,60</sub> Co <sub>0,12</sub> Mn <sub>0,28</sub> O <sub>2</sub>			(LiOH)	0,3 L/h pour NH₄OH			50°C et 1000	
										rpm	
JR. Yu et M-H Choi [95]		LiNi <sub>0,65</sub> Co <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,4</sub> Co <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	8-13 µm précurseurs	11	550°C 10h, 750°C 20h	6,9 L/h pour les sulfates et 0,48 L/h pour NH <sub>4</sub> OH	70 L	2,5 mol/l	50°C 400rpm	EDX
DC. Hwang, JS. Lim et KH. Han [96]	LiNi <sub>0,80</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub> (21)	LiNi <sub>0,84</sub> Co <sub>0,11</sub> Mn <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	LiNi <sub>0,78</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,12</sub> O <sub>2</sub>	10 µm oxydes							

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des conditions utilisées pour la synthèse par co-précipitation pour former des oxydes lamellaires riches en Ni sous la forme de gradients de

concentration et répertoriées dans les brevets (ne sont pas rapportés les brevets asiatiques uniquement disponibles dans leur langue d'origine)

Auteurs [Référence associée]	Composition moyenne du matériau formé (n° du point apparaissant sur la figure 16)	Composition du cœur	Composition de la surface	Tailles des agrégats Précurseur/Oxyde (Particules primaires)	pН	Calcination T(°C), t(hrs), Précurseur de lithium	Débit d'injection des solutions de métaux de transition	Volume du réacteur (L)	Concentration des précurseurs de sulfates de métaux de transition, de NaOH et de NH₄OH respectivement	Conditions d'agitation dans le milieu réactionnel (température, vitesse, atmosphère)	Types d'analyses pour la quantification des métaux de transition
GM. Koenig et al. [97]	Li <sub>1,2</sub> (Mn <sub>0,62</sub> Ni <sub>0,38</sub> ) <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub> (34)	Li <sub>1,2</sub> (Mn <sub>0,37</sub> Ni <sub>0,63</sub> ) <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1,2</sub> (Mn <sub>0,62</sub> Ni <sub>0,38</sub> ) <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub>	20 µm / 15 µm (<	8	600°C 15hr, 900°C	1 L/h		2 mol/l, 2 mol/l Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	500 rpm et 60°C	EDX
				0,5 µm)		15hr (LiCO <sub>3</sub> )			et 0,2 mol/l NH4OH		
X. Yang et al. [98]	Li <sub>1,13</sub> (Ni <sub>0,233</sub> Co <sub>0,233</sub> Mn <sub>0,534</sub> ) <sub>0,87</sub> O <sub>2</sub> (35)	Li1,13(Ni0,32C00,31Mn0,37)0,87O2	Li1,13(Ni0,27C00,25Mn0,48)0,87O2	10 µm (~ nm) / 10		500°C 8h, 900°C					EDX
				μm (~1 μm)		10h (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )					
X. Yang, R. Yu et al. [99]	Li1,14(Ni0,25C00,15Mn0,60)0,86O2 (36)	Li1,14(Ni0,25C00,50Mn0,25)0,86O2	Li1,14(Ni0,25C00,10Mn0,65)0,86O2	8 µm (~ nm) / 8 µm	7,5	500°C 8h, 900°C			1,5 mol/l et 1,5 mol/l	800 rpm et 55°C	EDX
				(< 0,5 µm)		16h (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
R. Yu, X. Yang et al. [100]	Li <sub>1,5</sub> Mn <sub>0,75</sub> Ni <sub>0,20</sub> Mg <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	Li1,5Mn0,75Ni0,25O2	Li1,5Mn0,75Ni0,10Mg0,15O2	10 µm (~ nm) / 10	7,5	500°C 6h, 850°C			1,6 mol/l, 1,6 mol/l	600 rpm et 55°C	EDX
				um (< 0.5 um)		12h (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des conditions utilisées pour la synthèse par co-précipitation pour former des oxydes lamellaires riches en Mn sous la forme de gradients de

concentration et rapportées dans la littérature.

Auteurs [Référence associée]	Composition moyenne du matériau formé (n° du point apparaissant sur la figure 16)	Composition du cœur	Composition de la surface	Tailles des agrégats Précurseur/Oxyde (Particules primaires)	Calcination T(°C), t(hrs), Précurseur de lithium	Nature des précurseurs de métaux de transition	Conditions du traitement thermique dans le milieu réactionnel	Types d'analyses pour la quantification des métaux de transition
ZD. Huang et al. [101]	LiMn <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,2</sub> Co <sub>0,3</sub> O <sub>2</sub> (37) modifié par	LiMn <sub>0,82</sub> Ni <sub>0,05</sub> Co <sub>0,13</sub> O <sub>2</sub>	LiMn <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,31</sub> Co <sub>0,44</sub> O <sub>2</sub>	10 µm (~ nm) / 10 µm (~ 100 nm)	400°C 2h, 750°C 10h et	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O,	160°C 10h	EDX
	l'addition d'acide L-ascorbique				900°C (LiCH <sub>3</sub> COO.H <sub>2</sub> O)	Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O,		
						Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O et urée		
W. Chen et al. [102]	LiNi <sub>0,84</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,04</sub> Al <sub>0,02</sub> O <sub>1,90</sub> F <sub>0,10</sub>	Composition riche en Ni	Composition enrichie en AI et en Mn	10 μm (< 0,5 μm)	500°C 5h et 650°C 12h (LiOH)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	180°C 7,5h	EDX
			(diminution du Ni)		. ,	et CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des conditions utilisées pour la synthèse hydrothermale pour former des oxydes lamellaires riches en Mn et des oxydes lamellaires riches en

Ni sous la forme de gradients de concentration et rapportées dans la littérature.

Auteurs [Référence associée]	Composition moyenne du matériau formé (n° du point apparaissant sur la figure 16)	Composition du cœur	Composition de la surface	Tailles des agrégats Précurseur/Oxyde (Particules primaires)	pН	Calcination T(°C), t(hrs), Précurseur de lithium	Débit d'injection des solutions de métaux de transition	Volume du réacteur (L)	Concentration des précurseurs de sulfates de métaux de transition, de NaOH et de NH <sub>4</sub> OH respectivement	Conditions d'agitation dans le milieu réactionnel (température, vitesse, atmosphère)	Types d'analyses pour la quantification des métaux de transition
W. Wen et al. [103]	LiMn <sub>1,912</sub> Ni <sub>0,072</sub> Co <sub>0,016</sub> O <sub>4</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LiMn <sub>1,45</sub> Ni <sub>0,45</sub> Co <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	9 µm (< 0,5 µm) / 9 µm (<0,5 µm)	7,3	480°C 6h, 780°C 20h (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	1 ml/min MnSO₄, 0,6 ml/min (Ni,Mn,Co)SO₄, 1,03 ml/min Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et 0,2 ml/min NH₄OH		1,6 mol/l, 1,6 mol/l Na₂CO₃ et 0,5 mol/l NH₄OH	45°C et 800 rpm	EDX
W. Wen et al. [104]	LiMn <sub>1.5</sub> Mg <sub>0.056</sub> Ni <sub>0,444</sub> O4	LiMn <sub>1,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub>	LiMn <sub>1,5</sub> Mg <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub>	8-10 μm (~ nm) / 8-10 μm	8	480°C 6h et 720°C 20h (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	1 ml/min MnSO <sub>4</sub> /NiSO <sub>4</sub> , 0,5 ml/min (Mn, Mg)SO <sub>4</sub> , 1,05 ml/min Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et 0,3 ml/min NH <sub>4</sub> OH		1,6 mol/l et 1,6 mol/l Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	55°C et 800 rpm	EPMA
T. Kozawa et al. [105]	LiNi <sub>0,32</sub> Mn <sub>1,68</sub> O4	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>			De 600 à 800 °C 2h (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )					EDX

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des conditions de synthèse utilisées pour former des spinelles sous la forme de gradients de concentration et existants rapportées dans la

littérature

Le mode de synthèse par co-précipitation en solution permet de mélanger intimement les différents précurseurs et favorise ainsi une meilleure répartition statistique et homogène (à l'échelle atomique) des éléments de transition au sein des matériaux obtenus. Il consiste à utiliser deux solutions initiales à base de sulfates de métaux. Durant la synthèse, la première solution de sulfates est continuellement introduite dans la deuxième solution de sulfates (de composition en métaux de transition identique à celle du cœur), qui est sous agitation, et le mélange qui en résulte est introduit dans un réacteur. Séparément, une solution basique composée d'hydroxyde d'ammonium (NH<sub>4</sub>OH), utilisé comme agent chelatant, et de carbonate de sodium (NaCO<sub>3</sub>) (ou hydroxyde de sodium NaOH), utilisé comme précipitant, est ajoutée dans le réacteur afin de réguler le pH. La solution ainsi obtenue est agitée et chauffée pendant plusieurs heures. Elle est ensuite filtrée, lavée puis séchée. Le carbonate (ou l'hydroxyde) de métaux de transition ainsi obtenu est calciné avec un précurseur de lithium (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiOH, etc.) pour former l'oxyde. Généralement, pour les composés riches en Ni, la calcination est réalisée sous atmosphère d'azote. Pour les composés riches en Mn, elle se fait sous air.

La méthode présentée par l'équipe de T. Kozawa et al. [105] fournit une nouvelle approche pour obtenir un GDC. Pour cela, ils préparent un core-shell de composition LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> au cœur et LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> à la surface. Ils tamisent du MnO<sub>2</sub> afin d'obtenir des tailles d'agrégat de 45 à 100 µm, qu'ils mélangent avec du Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NiO. Ce mélange est introduit dans un broyeur à billes de type attriteur pendant 18 min, à température ambiante avec une vitesse d'agitation en dessous de 4500 rpm. Le core-shell est ainsi réalisé sous différentes températures 600°C, 700°C et 800°C pendant 2h sous air. Les auteurs mettent en évidence une évolution du GDC avec la température de calcination comme illustré dans les analyses EDX de la figure 15d : on passe d'un core-shell pour le matériau non calciné, à un GDC à 600°C (figure 15a), à un intermédiaire entre le GDC et la composition homogène à 700°C (figure 15b) et à une composition homogène à 800°C (figure 15b). Ces analyses EDX ont été obtenues sur des agrégats polis en section au cross polisher. Les cartographies des figures 15a, b et c confirment bien cette évolution du core-shell vers une composition homogène.



Figure 15 : Cartographies EDX du Ni (violet) et du Mn (jaune) obtenues pour le matériau LiNi<sub>0,32</sub>Mn<sub>1,68</sub>O<sub>4</sub> poli en section et calciné à : a) 600°C, b) 700°C et c) 800°c pendant 2h. d) Analyses EDX du matériau poli en section donnant le pourcentage atomique du Mn et du Ni en fonction de la distance au centre des agrégats (adaptée de la réf [105]).

Une nouvelle méthode, récemment développée, consiste à obtenir le GDC par synthèse solvo/hydrothermale. Celle-ci présente l'intérêt de jouer sur d'autres paramètres que ceux explorés par la voie co-précipitation (additifs, temps de séjour,...). Z.-D. Huang et al. [101] jouent sur l'augmentation de la porosité et donc de la surface spécifique des agrégats sphériques grâce à l'ajout d'acide L-ascorbique dans le milieu réactionnel afin d'améliorer les performances en cyclage. En effet, leurs synthèses consistent à dissoudre les précurseurs de métaux de transition (tableau 5) de l'éthanol et de l'eau distillée (pour les deuxièmes auteurs) sous agitation ou ultrason. La différence de solubilité des différents précurseurs en métaux de transition (les précurseurs ne précipitent donc pas en même temps) permet la formation du précurseur GDC. Le précurseur ainsi formé est calciné avec un précurseur de lithium afin d'obtenir l'oxyde.

Toutes les compositions moyennes des précurseurs hydroxydes (correspondant aux croix sur la figure 16) et des précurseurs carbonates (correspondant aux ronds sur la même figure 16) à GDC ont également été placées dans le diagramme de phase donné à la figure 16. Ainsi la plupart des précurseurs/oxydes à GDC étudiés dans la littérature sont riches en Ni. L'oxyde

riche en Ni met principalement en jeu le couple redox Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>4+</sup>, alors que celui riche en Mn met en jeu les deux couples redox Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> et Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>4+</sup>. Ces composés riches en Ni présentent pour la plupart un cœur riche en Ni et une surface plus riche en Mn afin de fournir à la fois de fortes capacité, cyclabilités et stabilité thermique à l'état chargé de la batterie. En effet, les oxydes lamellaires riches en Ni assurent une forte capacité, alors que ceux enrichis en Mn assurent une bonne cyclabilité et stabilité thermique. Le GDC d'un tel matériau composite permettrait d'obtenir l'effet synergique de ces trois propriétés (forte capacité, cyclabilité et stabilité).



Figure 16 : Diagramme de phase pour les précurseurs riches en Ni et en Mn. Les croix/ronds rouges et les ronds vertes correspondent aux compositions riches en Ni et riches en Mn respectivement et les croix bleues aux compositions riches en Ni identifiées dans les brevets. Les ronds représentent les précurseurs carbonates alors que les croix représentent des hydroxydes. Les références correspondent directement aux références indiquées dans les tableaux 2, 3, 4 et 5 entre parenthèses.

#### III. 2. Les différentes compositions

Y.-K. Sun est ainsi à l'origine de nombreux GDC de compositions riches en Ni. Le développé est oxyde lamellaire de composition premier ainsi un movenne LiNi<sub>0.64</sub>Mn<sub>0.18</sub>Co<sub>0.18</sub>O<sub>2</sub> (1) avec un cœur de composition LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (NMC 811) et une surface de composition LiNi<sub>0.46</sub>Mn<sub>0.31</sub>Co<sub>0.23</sub>O<sub>2</sub> (NMC 532), soit une diminution de la teneur en Ni et une augmentation des teneurs en Co et en Mn du cœur à la surface des agrégats comme illustré à la figure 17d. Le précurseur hydroxyde nécessaire à l'obtention de l'oxyde montre une légère différence d'épaisseur du gradient (flèche verte sur la figure 17b et d) due à la diffusion des métaux de transition lors du traitement thermique de 780°C pendant 20h (figure 17b).



Figure 17 : Comparaison des analyses de compositions réalisées pour le précurseur hydroxyde et pour l'oxyde lamellaire obtenu à partir de celui-ci : clichés de microscopie électronique à balayage et résultats des analyses microsonde associés au précurseur hydroxyde (a-b) et à l'oxyde lamellaire LiNi<sub>0,46</sub>Co<sub>0,23</sub>Mn<sub>0,31</sub>O<sub>2</sub> (c-d). Dans les deux cas, il y a un changement de composition en Ni, Mn et Co à travers les agrégats (adaptée de la réf [67]).

Les propriétés électrochimiques des 3 matériaux, le GDC,  $LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O_2$  (composition du cœur) et  $LiNi_{0,46}Mn_{0,31}Co_{0,23}O_2$  (composition de surface), ont été étudiées, en pile bouton face au lithium métal dans une fenêtre de potentiel comprise entre 3 et 4,4 V vs Li<sup>+</sup>/Li à 55°C à un régime de C/2 (figure **18a** et **b**) et en batterie type pouch-cell face à du graphite entre 3 et 4,2 V à 55°C avec un régime de 1C (figure **18c**). Les régimes de cyclage C/2 et 1C correspondent

à un courant C que l'on impose pour intercaler respectivement un ion Li<sup>+</sup> en 2 heures et en 1 heure. Comme spécifié aux figures **18** et **19** et comme attendu, le GDC apporte à la fois une bonne capacité, similaire à la composition de cœur, ainsi qu'une bonne cyclabilité et stabilité thermique, comparable à la composition de surface. Par ailleurs, des tests de stabilité thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur ces 3 matériaux cyclés jusqu'à 4,3 V vs. Li<sup>+</sup>/Li en présence de l'électrolyte composé de 1M LiPF<sub>6</sub> et des solvants carbonate d'éthylène et carbonate de diéthyle indiquent que le GDC est thermiquement plus stable que le matériau de composition homogène LiNi<sub>0,8</sub>Mn<sub>0,1</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> [67].



Figure 18 : (a) Courbes électrochimiques de la charge et de la décharge (1<sup>er</sup> cycle) de LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> et du matériau à GDC LiNi<sub>0,64</sub>Co<sub>0,18</sub>Mn<sub>0,18</sub>O<sub>2</sub> testés en batteries au Lithium à 55°C et à un régime de C/2. (b) Evolution de la capacité réversible au cours du cyclage de LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>, du matériau à GDC LiNi<sub>0,64</sub>Co<sub>0,18</sub>Mn<sub>0,18</sub>O<sub>2</sub> et de LiNi<sub>0,46</sub>Co<sub>0,23</sub>Mn<sub>0,31</sub>O<sub>2</sub> en batteries au Lithium, entre 3 et 4,4 V, à 55°C et à un régime C/2. (c) Evolution de la capacité réversible obtenue à un régime de 1C (régime plus rapide), en batteries de type pouch-cell, avec du graphite mésoporeux de type « microbead » à l'électrode négative, LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> ou le matériau à GDC à l'électrode positive, avec un potentiel compris entre 3 et 4,2 V. L'électrolyte utilisé est 1M LiPF<sub>6</sub> dans un mélange de carbonates d'éthylène et de diéthyle (1:1 en volume) (adaptée de la réf [67]).



Figure 19 : Résultats des analyses réalisées par calorimétrie différentielle à balayage montrant le flux de chaleur issus de la réaction du matériau avec l'électrolyte (1M LiPF<sub>6</sub> EC/DEC) lors d'une charge à 4,3 V. Comparaison des matériaux désintercalés obtenus à partir de Li<sub>1</sub>Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>, à GDC Li<sub>1</sub>Ni<sub>0,64</sub>Co<sub>0,18</sub>Mn<sub>0,18</sub>O<sub>2</sub> et Li<sub>1</sub>Ni<sub>0,46</sub>Co<sub>0,28</sub>Mn<sub>0,31</sub>O<sub>2</sub> (adaptée de la réf [67]).

Des travaux plus récents de Y.-K. Sun avec l'équipe de E.-J. Lee [76] ont permis de mettre au point un autre GDC du type LiNi<sub>0,6-x</sub>Co<sub>0,15+x</sub>Mn<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (x=0 (FCG2); 0,01 (FCG5) et 0,04 (FCG10); (10), (8) et (12) respectivement) avec différentes étendues de GDC comme illustré à la figure 20a. Ces travaux ont permis de comprendre plus en détail ces systèmes préparés sous la forme de GDC. En effet, ils ont analysé l'effet de la température et du régime de cyclage sur les performances en batteries de ces matériaux présentant des épaisseurs de gradients différentes. Une diminution de l'épaisseur du GDC (donc une augmentation de la teneur en Ni et une diminution de la teneur en Mn dans le matériau) améliore la capacité de décharge initiale mais diminue comme attendu les performances en cyclage à long terme, ici jusqu'à 2500 cycles (figure 20b). Cependant, les performances à régimes rapides (de C/5 à 5C) et à basse température (de 25°C à -20°C), comme indiqué sur la figure 21, se détériorent plus rapidement dû à la diminution des propriétés de transport avec l'augmentation de l'épaisseur du GDC.



Figure 20 : a) Représentation schématique des matériaux à GDC du type LiNi<sub>0,6-x</sub>Co<sub>0,15+x</sub>Mn<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (x=0 (FCG2) ; 0,01 (FCG5) et 0,04 (FCG10)) et présentant des épaisseurs de GDC différentes et b) performances en cyclage de ces matériaux testés en batteries de type pouch-cell, utilisant du graphite mesoporeux du type « microbead » à l'électrode négative et les matériaux à GDC à l'électrode positive, à un régime 1C à 25°C dans les bornes de potentiel comprises entre 3 et 4,3V. L'électrolyte utilisé est 1,2M LiPF<sub>6</sub> dans un mélange de carbonates d'éthylène et d'éthyle-méthyl (3 :7 en volume) (adaptée de la réf [76]).



Figure 21 : Performances électrochimiques du matériau de composition homogène (nommé CC) et des matériaux FCGx à GDC testés en batteries au Lithium entre 2,7 et 4,3V : a) à des régimes compris entre C/2 et 5C à 25°C et b) pour des températures comprises entre 25°C et -20°C à un régime de C/2 (adaptée de la réf [76]).

Quelques synthèses d'oxydes lamellaires riches en lithium et en manganèse sont rapportées. Par exemple, X. Yang et al. [99] proposent un GDC de composition moyenne Li<sub>1,14</sub>(Ni<sub>0.25</sub>Co<sub>0.15</sub>Mn<sub>0.60</sub>)<sub>0.86</sub>O<sub>2</sub> (36) qui présente une composition riche en Co au cœur et riche en Mn à la surface. Soit une augmentation de la concentration en Mn, une diminution de la concentration en Co et une concentration constante du Ni du cœur à la surface de la sphère, comme schématisé dans la figure 22a et comme montré sur les analyses EDX de la figure 22b. Ce matériau délivre une forte capacité de 204,3 mAh/g (2 - 4,6 V, C/2) et montre d'excellentes performances en cyclage de 93,8% de capacité retenue après 200 cycles (figure 23a) comparée à la rétention de capacité du matériau sans GDC de même composition moyenne de 66,3% (figure 23b). A 5C, l'échantillon présente une capacité de 150 mAh/g et une rétention de capacité de 95,2% après 100 cycles, alors que le matériau sans GDC délivre seulement 125 mAh/g avec une capacité de rétention de seulement 47,6% après 100 cycles comme illustré dans la figure 23c). Par ailleurs, les auteurs ont montré une chute de potentiel plus importante pour le matériau homogène que celui du gradient. En effet, cette chute de potentiel provient de la réorganisation structurale induite par le déplacement de l'oxygène au sein du matériau.



Figure 22 : a) Représentation schématique d'un agglomérat sphérique d'oxydes lamellaires surlithiés Li<sub>1,14</sub>Ni<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,60</sub>Co<sub>0,15</sub>O<sub>2</sub> présentant un GDC et b) Analyses EDX d'un agglomérat poli en section , avec une diminution de la concentration en Co et à l'inverse une augmentation de celle du Mn, du cœur à la surface des particules. La composition en Ni reste constante (adaptée de la réf [99]).



Figure 23 : Performances en cyclage du matériau Li<sub>1,14</sub>Ni<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,60</sub>Co<sub>0,15</sub>O<sub>2</sub> testé en piles boutons face à du lithium métal, entre 2 et 4,6V, et avec l'électrolyte 1M LiPF<sub>6</sub> dans un mélange de carbonates d'éthylène et de diméthyle (1:1 en volume) : a) pour le matériau à GDC et b) pour le matériau homogène, à un régime de C/2 (en encart sont données les courbes de charge et de décharge aux 1<sup>er</sup>, 50<sup>ème</sup>, 100<sup>ème</sup>, 150<sup>ème</sup>, 200<sup>ème</sup> cycles) et c) pour le matériau à GDC (en rouge) et le matériau de composition homogène (noire) à un régime de 5C (adaptée de la réf [99]).

#### **IV. Conclusions**

Cette étude bibliographique sur les oxydes lamellaires tels que les composés LiCoO<sub>2</sub> et LiNiO<sub>2</sub> ainsi que leurs dérivés Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> et LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> démontre leurs limites d'application dans les batteries Li-ion. Ils présentent, en effet, des problèmes de perte d'oxygène d'où une instabilité thermique à l'état chargé (pour LiNiO<sub>2</sub> et Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>), une dissolution du Mn<sup>2+</sup> à haute température (pour LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et des changements de phases (pour LiCoO<sub>2</sub>) ou des migrations de métaux de transition (pour Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>) au cours du cyclage.

Les oxydes lamellaires mono- et bi-substitués ont fait l'objet de recherches intenses. Des matériaux tels que le NCA (Li(Ni<sub>0,80</sub>Co<sub>0,15</sub>Al<sub>0,05</sub>)O<sub>2</sub>) et le NMC (Li(Ni<sub>0,80</sub>Co<sub>0,15</sub>Al<sub>0,05</sub>)O<sub>2</sub>) sont ainsi aujourd'hui commercialisés. Ces composés sont intéressants puisqu'ils permettent de combiner à la fois les bonnes propriétés de LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub> et LiMnO<sub>2</sub> (pour le NMC). Néanmoins, il reste encore des verrous à lever, par exemple, à augmenter leurs densités d'énergie et de puissance, ainsi que leur stabilité chimique, structurale et thermique en modifiant par exemple leur surface.

Les coatings ou les composites de type cœur-coquille peuvent être des solutions aux problèmes de la dégradation de surface (dissolution) du matériau par une attaque directe par le HF de l'électrolyte, mais permettent également d'améliorer les propriétés de transport et de la stabilité thermique. Les problèmes majeurs de ces systèmes sont la forte variation de volume qui peut être observée au cours du cyclage, et induire une « décohésion » entre la surface et le cœur.

Ainsi la préparation de gradients de concentration représente justement une démarche innovante puisqu'elle permet de s'affranchir de cette variation de volume tout en protégeant la surface des matériaux. L'objectif qui a été poursuivi lors de ces recherches était de préparer des nouveaux matériaux combinant à la fois des bonnes capacités comme les oxydes lamellaires riches en Li et en Mn, qui présentent les meilleures capacités des matériaux d'électrodes positives développés jusqu'ici-ci, et à la fois de protéger/stabiliser sa surface afin d'éviter tout problème de perte d'oxygène et/ou de migration des métaux de transitions lors du cyclage et à l'origine d'une chute du potentiel moyen de décharge et donc de l'énergie délivrée. Dans l'idéal, les matériaux visés présenteraient un cœur riche en Li et en Mn et une surface enrichie en Co et Ni.

### **Références bibliographiques**

- [1] P. Rozier et J. M. Tarascon, « Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges », J. Electrochem. Soc., vol. 162, nº 14, p. A2490-A2499, janv. 2015.
- [2] C. Delmas, C. Fouassier, et P. Hagenmuller, « Structural classification and properties of the layered oxides », *Phys. BC*, vol. 99, n° 1, p. 81-85, janv. 1980.
- [3] L. Croguennec et M. R. Palacin, « Recent Achievements on Inorganic Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 9, p. 3140-3156, mars 2015.
- [4] M. Armand et J.-M. Tarascon, « Building better batteries », *Nature*, vol. 451, nº 7179, p. 652-657, févr. 2008.
- [5] M. Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur, et C. Delmas, « The insulator-metal transition upon lithium deintercalation from LiCoO2: electronic properties and 7Li NMR study », J. Mater. Chem., vol. 9, n° 5, p. 1135-1140, 1999.
- [6] M. K. Gulbinska, *Lithium-ion Battery Materials and Engineering: Current Topics and Problems from the Manufacturing Perspective*. Springer, 2014.
- [7] F. Zhao, Y. Tang, J. Wang, J. Tian, H. Ge, et B. Wang, « Vapor-assisted synthesis of Al2O3-coated LiCoO2 for high-voltage lithium ion batteries », *Electrochimica Acta*, vol. 174, p. 384-390, août 2015.
- [8] D. Zuo *et al.*, « Comparative study of Al2O3-coated LiCoO2 electrode derived from different Al precursors: uniformity, microstructure and electrochemical properties », *Electrochimica Acta*, vol. 178, p. 447-457, oct. 2015.
- [9] X. Li *et al.*, « Significant impact on cathode performance of lithium-ion batteries by precisely controlled metal oxide nanocoatings via atomic layer deposition », *J. Power Sources*, vol. 247, p. 57-69, févr. 2014.
- [10] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, et J. Yamaki, « Thermal behavior of Li1–yNiO2 and the decomposition mechanism », *Solid State Ion.*, vol. 109, n° 3–4, p. 295-302, juin 1998.
- [11] J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, et S. von, « Thermal stability of LixCoO2, LixNiO2 and λ-MnO2 and consequences for the safety of Li-ion cells », *Solid State Ion.*, vol. 69, n° 3-4, p. 265-270, 1994.
- [12] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, et C. Chen, « Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery », *J. Power Sources*, vol. 208, p. 210-224, juin 2012.
- [13] C. Delmas, I. Saadoune, et A. Rougier, « Proceedings of the 6th International Meeting on Lithium BatteriesThe cycling properties of the LixNi1-yCoyO2 electrode », *J. Power Sources*, vol. 44, nº 1, p. 595-602, avr. 1993.
- [14] E. Zhecheva et R. Stoyanova, « Stabilization of the layered crystal structure of LiNiO2 by Cosubstitution », Solid State Ion., vol. 66, nº 1-2, p. 143-149, oct. 1993.
- [15] A. Rougier, « Effect of cobalt substitution on cationic distribution in LiNi1 y CoyO2 electrode materials », Solid State Ion., vol. 90, nº 1-4, p. 83-90, sept. 1996.
- [16] T. Ohzuku, T. Yanagawa, M. Kouguchi, et A. Ueda, « Innovative insertion material of LiAl1/4Ni3/4O2 (R-m) for lithium-ion (shuttlecock) batteries », J. Power Sources, vol. 68, nº 1, p. 131-134, sept. 1997.
- [17] M. Guilmard, « Effects of aluminum on the structural and electrochemical properties of LiNiO2 », J. Power Sources, vol. 115, nº 2, p. 305-314, avr. 2003.
- [18] S. H. Park, K. S. Park, Y. K. Sun, K. S. Nahm, Y. S. Lee, et M. Yoshio, « Structural and electrochemical characterization of lithium excess and Al-doped nickel oxides synthesized by the sol–gel method », *Electrochimica Acta*, vol. 46, n° 8, p. 1215-1222, janv. 2001.
- [19] F. Capitaine, P. Gravereau, et C. Delmas, « A new variety of LiMnO2 with a layered structure », Solid State Ion., vol. 89, nº 3, p. 197-202, août 1996.

- [20] M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux, et C. Delmas, « Thermal Stability of Lithium Nickel Oxide Derivatives. Part I: LixNi1.02O2 and LixNi0.89Al0.16O2 (x = 0.50 and 0.30) », *Chem. Mater.*, vol. 15, n° 23, p. 4476-4483, nov. 2003.
- [21] S. Patoux *et al.*, « High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application », *J. Power Sources*, vol. 189, n° 1, p. 344-352, avr. 2009.
- [22] M. Jo, M. Noh, P. Oh, Y. Kim, et J. Cho, « Batteries: A New High Power LiNi <sub>0.81</sub> Co <sub>0.1</sub> Al <sub>0.09</sub> O <sub>2</sub> Cathode Material for Lithium-Ion Batteries (Adv. Energy Mater. 13/2014) », Adv. Energy Mater., vol. 4, n° 13, p. n/a-n/a, sept. 2014.
- [23] R. Robert et P. Novak, « Structural Changes and Microstrain Generated on LiNi0.80Co0.15Al0.05O2 during Cycling: Effects on the Electrochemical Performance », J. Electrochem. Soc., vol. 162, n° 9, p. A1823-A1828, juin 2015.
- [24] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, et Y.-K. Sun, « Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[NixCoyMnz]O2 (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries », J. Power Sources, vol. 233, p. 121-130, juill. 2013.
- [25] M. M. Thackeray, S.-H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, R. Benedek, et S. A. Hackney, « Li2MnO3-stabilized LiMO2 (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries », *J. Mater. Chem.*, vol. 17, n° 30, p. 3112-3125, août 2007.
- [26] F. Zhou, X. Zhao, A. van Bommel, X. Xia, et J. R. Dahn, « Comparison of Li[Li[sub 1/9]Ni[sub 1/3]Mn[sub 5/9]]O[sub 2], Li[Li[sub 1/5]Ni[sub 1/5]Mn[sub 3/5]]O[sub 2], LiNi[sub 0.5]Mn[sub 1.5]O[sub 4], and LiNi[sub 2/3]Mn[sub 1/3]O[sub 2] as High Voltage Positive Electrode Materials », J. Electrochem. Soc., vol. 158, n° 2, p. A187, 2011.
- [27] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Mannessiez, F. Weill, et C. Delmas, « Different oxygen redox participation for bulk and surface: A possible global explanation for the cycling mechanism of Li1.20Mn0.54Co0.13Ni0.13O2 », J. Power Sources, vol. 236, p. 250-258, août 2013.
- [28] H. Koga *et al.*, « Li <sub>1.20</sub> Mn <sub>0.54</sub> Co <sub>0.13</sub> Ni <sub>0.13</sub> O <sub>2</sub> with Different Particle Sizes as Attractive Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries: Insights into Their Structure », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 25, p. 13497-13506, juin 2012.
- [29] H. Koga et al., « Reversible Oxygen Participation to the Redox Processes Revealed for Li1.20Mn0.54Co0.13Ni0.13O2 », J. Electrochem. Soc., vol. 160, n° 6, p. A786-A792, mars 2013.
- [30] H. Koga *et al.*, « Operando X-ray Absorption Study of the Redox Processes Involved upon Cycling of the Li-Rich Layered Oxide Li <sub>1.20</sub> Mn <sub>0.54</sub> Co <sub>0.13</sub> Ni <sub>0.13</sub> O <sub>2</sub> in Li Ion Batteries », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, nº 11, p. 5700-5709, mars 2014.
- [31] Z. Lu et J. R. Dahn, « Understanding the Anomalous Capacity of Li/Li[NixLi(1/3-2x/3)Mn(2/3-x/3)O2 Cells Using In Situ X-Ray Diffraction and Electrochemical Studies », J. Electrochem. Soc., vol. 149, n° 7, p. A815, 2002.
- [32] A. D. Robertson et P. G. Bruce, « Mechanism of Electrochemical Activity in Li2MnO3 », Chem. Mater., vol. 15, n° 10, p. 1984-1992, mai 2003.
- [33] R. Armstrong et al., « Demonstrating Oxygen Loss and Associated Structural Reorganization in the Lithium Battery Cathode Li(Ni0,2Li0,2Mn0,6)O2 », Journal of American Chemical Society, p. 8694-8698, 2006.
- [34] D. Peralta *et al.*, « Role of the composition of lithium-rich layered oxide materials on the voltage decay », *J. Power Sources*, vol. 280, p. 687-694, 2015.
- [35] M. Sathiya *et al.*, « High Performance Li <sub>2</sub> Ru <sub>1-y</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>3</sub> (0.2 ≤ y ≤ 0.8) Cathode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries: Their Understanding », *Chem. Mater.*, vol. 25, n° 7, p. 1121-1131, avr. 2013.
- [36] M. Sathiya *et al.*, « Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes », *Nat. Mater.*, vol. 12, n° 9, p. 827-835, juill. 2013.
- [37] M. Sathiya *et al.*, « Origin of voltage decay in high-capacity layered oxide electrodes », *Nat. Mater.*, vol. 14, n° 2, p. 230-238, déc. 2014.

- [38] A. Boulineau, L. Simonin, J. Colin, C. Bourbon, et S. Patoux, « First Evidence of Manganese-Nickel Segregation and Densification upon Cycling in Li-Rich Layered Oxides for Lithium Batteries », Nano Lett., vol. 13, p. 3857-3863, 2013.
- [39] A. Boulineau, L. Simonin, J.-F. Colin, E. Canévet, L. Daniel, et S. Patoux, « Evolutions of Li 1.2 Mn 0.61 Ni 0.18 Mg 0.01 O 2 during the Initial Charge/Discharge Cycle Studied by Advanced Electron Microscopy », Chem. Mater., vol. 24, nº 18, p. 3558-3566, sept. 2012.
- [40] L. Simonin *et al.*, « In situ investigations of a Li-rich Mn–Ni layered oxide for Li-ion batteries », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 22, p. 11316, 2012.
- [41] K. Luo *et al.*, « Charge-compensation in 3d-transition-metal-oxide intercalation cathodes through the generation of localized electron holes on oxygen », *Nat. Chem.*, vol. 8, n° 7, p. 684-691, mars 2016.
- [42] D.-H. Seo, J. Lee, A. Urban, R. Malik, S. Kang, et G. Ceder, « The structural and chemical origin of the oxygen redox activity in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials », *Nat. Chem.*, vol. 8, nº 7, p. 692-697, mai 2016.
- [43] J. W. Fergus, « Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 4, p. 939-954, févr. 2010.
- [44] P. Albertus, J. Christensen, et J. Newman, « Experiments on and Modeling of Positive Electrodes with Multiple Active Materials for Lithium-Ion Batteries », J. Electrochem. Soc., vol. 156, n° 7, p. A606, 2009.
- [45] A. Manthiram et W. Choi, « Suppression of Mn Dissolution in Spinel Cathodes by Trapping the Protons within Layered Oxide Cathodes », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 10, n° 9, p. A228, 2007.
- [46] K.-W. Nam, W.-S. Yoon, H. Shin, K. Y. Chung, S. Choi, et X.-Q. Yang, « In situ X-ray diffraction studies of mixed LiMn2O4–LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 composite cathode in Li-ion cells during charge–discharge cycling », J. Power Sources, vol. 192, n° 2, p. 652-659, juill. 2009.
- [47] T. Numata, C. Amemiya, T. Kumeuchi, M. Shirakata, et M. Yonezawa, « Advantages of blending LiNi0.8Co0.2O2 into Li1+xMn2-xO4 cathodes », *J. Power Sources*, vol. 97-98, p. 358-360, juill. 2001.
- [48] S. K. Jeong, J. S. Shin, K. S. Nahm, T. Prem Kumar, et A. M. Stephan, « Electrochemical studies on cathode blends of LiMn2O4 and Li[Li1/15Ni1/5Co2/5Mn1/3O2] », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 111, n° 2-3, p. 213-217, oct. 2008.
- [49] K. G. Gallagher, S.-H. Kang, S. U. Park, et S. Y. Han, « xLi2MnO3·(1–x)LiMO2 blended with LiFePO4 to achieve high energy density and pulse power capability », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 22, p. 9702-9707, nov. 2011.
- [50] N. Imachi, Y. Takano, H. Fujimoto, Y. Kida, et S. Fujitani, « Layered Cathode for Improving Safety of Li-Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n<sup>o</sup> 5, p. A412, 2007.
- [51] J. F. Whitacre, K. Zaghib, W. C. West, et B. V. Ratnakumar, « Dual active material composite cathode structures for Li-ion batteries », J. Power Sources, vol. 177, nº 2, p. 528-536, mars 2008.
- [52] H. Liu *et al.*, « Understanding the Role of NH <sub>4</sub> F and Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Surface Co-modification on Lithium-Excess Layered Oxide Li <sub>1.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.6</sub> O <sub>2</sub> », ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 7, n° 34, p. 19189-19200, sept. 2015.
- [53] K. Araki, N. Taguchi, H. Sakaebe, K. Tatsumi, et Z. Ogumi, « Electrochemical properties of LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 cathode material modified by coating with Al2O3 nanoparticles », J. Power Sources, vol. 269, p. 236-243, déc. 2014.
- [54] G. Kobayashi *et al.*, « Improving cycling performance of Li-rich layered cathode materials through combination of Al2O3-based surface modification and stepwise precycling », *J. Power Sources*, vol. 303, p. 250-256, janv. 2016.
- [55] B. Li, Y. Yu, et J. Zhao, « Facile synthesis of spherical xLi2MnO3·(1–x)Li(Mn0.33Co0.33Ni0.33)O2 as cathode materials for lithium-ion batteries with improved electrochemical performance », J. Power Sources, vol. 275, p. 64-72, févr. 2015.

- [56] S. J. Shi *et al.*, « Enhanced cycling stability of Li[Li0.2Mn0.54Ni0.13Co0.13]O2 by surface modification of MgO with melting impregnation method », *Electrochimica Acta*, vol. 88, p. 671-679, janv. 2013.
- [57] Y. Liu *et al.*, « Improved electrochemical performance of Li1.2Ni0.2Mn0.6O2 cathode material with fast ionic conductor Li3VO4 coating », *Ionics*, vol. 21, n° 10, p. 2725-2733, oct. 2015.
- [58] Z. Wang *et al.*, « Cycle performance improvement of Li-rich layered cathode material Li[Li0.2Mn0.54Ni0.13Co0.13]O2 by ZrO2 coating », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 235, p. 570-576, nov. 2013.
- [59] Y. Huang, J. Chen, J. Ni, H. Zhou, et X. Zhang, « A modified ZrO2-coating process to improve electrochemical performance of Li(Ni1/3Co1/3Mn1/3)O2 », J. Power Sources, vol. 188, n° 2, p. 538-545, mars 2009.
- [60] X. Liu, J. Liu, T. Huang, et A. Yu, « CaF2-coated Li1.2Mn0.54Ni0.13Co0.13O2 as cathode materials for Li-ion batteries », *Electrochimica Acta*, vol. 109, p. 52-58, oct. 2013.
- [61] J. Camardese, D. W. Abarbanel, E. McCalla, et J. R. Dahn, « Synthesis of Spherical Core-Shell Ni(OH)2-Ni1/2Mn1/2(OH)2 Particles via a Continuously Stirred Tank Reactor », J. Electrochem. Soc., vol. 161, nº 6, p. A890-A895, avr. 2014.
- [62] J. Li, J. Camardese, R. Shunmugasundaram, S. Glazier, Z. Lu, et J. R. Dahn, « Synthesis and Characterization of the Lithium-Rich Core–Shell Cathodes with Low Irreversible Capacity and Mitigated Voltage Fade », Chem. Mater., vol. 27, n° 9, p. 3366-3377, mai 2015.
- [63] J. Camardese, J. Li, D. W. Abarbanel, A. T. B. Wright, et J. R. Dahn, « The Effect of Lithium Content and Core to Shell Ratio on Structure and Electrochemical Performance of Core-Shell Li(1+x)[Ni0.6Mn0.4](1-x)O2 Li(1+y)[Ni0.2Mn0.8](1-y)O2 Positive Electrode Materials », J. Electrochem. Soc., vol. 162, nº 3, p. A269-A277, déc. 2014.
- [64] H. Shi et al., « Core-shell structured Li[(Ni0.8Co0.1Mn0.1)0.7(Ni0.45Co0.1Mn0.45)0.3]O2 cathode material for high-energy lithium ion batteries », J. Alloys Compd., vol. 587, p. 710-716, févr. 2014.
- [65] Y.-K. Sun, S.-T. Myung, H.-S. Shin, Y. C. Bae, et C. S. Yoon, « Novel Core–Shell-Structured Li[(Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub>) <sub>0.8</sub> (Ni <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub>) <sub>0.2</sub>]O <sub>2</sub> via Coprecipitation as Positive Electrode Material for Lithium Secondary Batteries », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 13, p. 6810-6815, avr. 2006.
- [66] Y.-K. Sun, S.-T. Myung, B.-C. Park, et K. Amine, « Synthesis of Spherical Nano- to Microscale Core–Shell Particles Li[(Ni 0.8 Co 0.1 Mn 0.1) 1 - x (Ni 0.5 Mn 0.5) x ]O 2 and Their Applications to Lithium Batteries », Chem. Mater., vol. 18, n° 22, p. 5159-5163, oct. 2006.
- [67] Y.-K. Sun, S.-T. Myung, B.-C. Park, J. Prakash, I. Belharouak, et K. Amine, « High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries », *Nat. Mater.*, vol. 8, nº 4, p. 320-324, avr. 2009.
- [68] Y.-K. Sun *et al.*, « Nanostructured high-energy cathode materials for advanced lithium batteries », *Nat. Mater.*, vol. 11, n° 11, p. 942-947, oct. 2012.
- [69] Y.-K. Sun, D.-H. Kim, C. S. Yoon, S.-T. Myung, J. Prakash, et K. Amine, « A Novel Cathode Material with a Concentration-Gradient for High-Energy and Safe Lithium-Ion Batteries », Adv. Funct. Mater., vol. 20, n° 3, p. 485-491, févr. 2010.
- [70] Y.-K. Sun, D.-H. Kim, H.-G. Jung, S.-T. Myung, et K. Amine, « High-voltage performance of concentration-gradient Li[Ni0.67Co0.15Mn0.18]O2 cathode material for lithium-ion batteries », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 28, p. 8621-8627, déc. 2010.
- [71] Y.-K. Sun, B.-R. Lee, H.-J. Noh, H. Wu, S.-T. Myung, et K. Amine, « A novel concentrationgradient Li[Ni0.83Co0.07Mn0.10]O2 cathode material for high-energy lithium-ion batteries », J. Mater. Chem., vol. 21, n° 27, p. 10108, 2011.
- [72] H.-J. Noh, J.-W. Ju, et Y.-K. Sun, « Comparison of Nanorod-Structured LiNi0.54Co0.16Mn0.3002 with Conventional Cathode Materials For Li-Ion Batteries », *ChemSusChem*, vol. 7, p. 245-252, 2014.

- [73] J.-W. Ju, E.-J. Lee, C. S. Yoon, S.-T. Myung, et Y.-K. Sun, « Optimization of Layered Cathode Material with Full Concentration Gradient for Lithium-Ion Batteries », J. Phys. Chem. C, vol. 118, nº 1, p. 175-182, janv. 2014.
- [74] S.-J. Yoon, S.-T. Myung, H.-J. Noh, J. Lu, K. Amine, et Y.-K. Sun, « Nanorod and Nanoparticle Shells in Concentration Gradient Core-Shell Lithium Oxides for Rechargeable Lithium Batteries », *ChemSusChem*, vol. 7, n° 12, p. 3295-3303, déc. 2014.
- [75] S.-J. Yoon, K.-J. Park, B.-B. Lim, C. S. Yoon, et Y.-K. Sun, « Improved Performances of Li[Ni0.
   65Co0. 08Mn0. 27]O2 Cathode Material with Full Concentration Gradient for Li-Ion Batteries », J. Electrochem. Soc., vol. 162, n° 2, p. A3059–A3063, 2015.
- [76] E.-J. Lee, H.-J. Noh, C. S. Yoon, et Y.-K. Sun, « Effect of outer layer thickness on full concentration gradient layered cathode material for lithium-ion batteries », J. Power Sources, vol. 273, p. 663-669, janv. 2015.
- [77] Y. Li *et al.*, « Synthesis of full concentration gradient cathode studied by high energy X-ray diffraction », *Nano Energy*, vol. 19, p. 522-531, janv. 2016.
- [78] B.-B. Lim *et al.*, « Advanced Concentration Gradient Cathode Material with Two-Slope for High-Energy and Safe Lithium Batteries », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, n° 29, p. 4673-4680, août 2015.
- [79] K.-J. Park *et al.*, « A high-capacity Li[Ni0.8Co0.06Mn0.14]O2 positive electrode with a dual concentration gradient for next-generation lithium-ion batteries », *J Mater Chem A*, vol. 3, n° 44, p. 22183-22190, 2015.
- [80] B.-B. Lim, S.-T. Myung, C. S. Yoon, et Y.-K. Sun, « Comparative Study of Ni-Rich Layered Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries: Li[Ni0.85Co0.11Al0.04]O2 and Li[Ni0.84Co0.06Mn0.09Al0.01]O2 with Two-Step Full Concentration Gradients », ACS Energy Lett., vol. 1, n° 1, p. 283-289, juill. 2016.
- [81] Z. Huang, J. Gao, X. He, J. Li, et C. Jiang, « Well-ordered spherical LiNixCo(1–2x)MnxO2 cathode materials synthesized from cobolt concentration-gradient precursors », J. Power Sources, vol. 202, p. 284-290, mars 2012.
- [82] K. Du, C. Hua, C. Tan, Z. Peng, Y. Cao, et G. Hu, « A high-powered concentration-gradient Li(Ni0.85Co0.12Mn0.03)O2 cathode material for lithium ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 263, p. 203-208, oct. 2014.
- [83] C. Hua, K. Du, C. Tan, Z. Peng, Y. Cao, et G. Hu, « Study of full concentration-gradient Li(Ni0.8Co0.1Mn0.1)O2 cathode material for lithium ion batteries », J. Alloys Compd., vol. 614, p. 264-270, nov. 2014.
- [84] L.-W. Liang, K. Du, Z.-D. Peng, Y.-B. Cao, et G.-R. Hu, « Synthesis and electrochemical performance of LiNi0.6Co0.2Mn0.2O2 as a concentration-gradient cathode material for lithium batteries », *Chin. Chem. Lett.*, vol. 25, n° 6, p. 883-886, juin 2014.
- [85] L. Liang, G. Hu, Y. Cao, K. Du, et Z. Peng, « Synthesis and characterization of full concentrationgradient LiNi0.7Co0.1Mn0.2O2 cathode material for lithium-ion batteries », J. Alloys Compd., vol. 635, p. 92-100, juin 2015.
- [86] P. Y. Hou, L. Q. Zhang, et X. P. Gao, « A high-energy, full concentration-gradient cathode material with excellent cycle and thermal stability for lithium ion batteries », J Mater Chem A, vol. 2, nº 40, p. 17130-17138, août 2014.
- [87] P. Hou *et al.*, « A novel core-concentration gradient-shelled LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 as high-performance cathode for lithium-ion batteries », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 31, p. 15923, mars 2014.
- [88] D. Song, P. Hou, X. Wang, X. Shi, et L. Zhang, « Understanding the Origin of Enhanced Performances in Core–Shell and Concentration-Gradient Layered Oxide Cathode Materials », ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 7, nº 23, p. 12864-12872, juin 2015.
- [89] J.-Y. Liao et A. Manthiram, « Surface-modified concentration-gradient Ni-rich layered oxide cathodes for high-energy lithium-ion batteries », J. Power Sources, vol. 282, p. 429-436, mai 2015.

- [90] J. Wang et al., « Al2O3 Coated Concentration-Gradient Li[Ni0.73Co0.12Mn0.15]O2 Cathode Material by Freeze Drying for Long-Life Lithium Ion Batteries », *Electrochimica Acta*, vol. 174, p. 1185-1191, août 2015.
- [91] Y.-K. Sun et B.-C. Park, *Positive active material comprising a continuous concentration gradient of a metal composition for lithium battery, method of preparing the same, and lithium battery including the same.* Google Patents, 2014.
- [92] H. J. N. Yang-Kook Sun, « Anode active material with whole particle concentration gradient for lithium secondary battery, method for preparing same, and lithium secondary battery having same », 2014.
- [93] H. J. N. Yang-Kook Sun, « Cathode active material with whole particule concentration gradient for lithium secondary battery, method for preparing the same, and lithium secondary battery having the same », 06-janv-2015.
- [94] Y.-K. Sun, Method of preparing cathode active material precursor for lithium rechargeable battery, cathode active material precursor for lithium rechargeable battery prepared thereby, and cathode active material formed using the cathode active material precursor. Google Patents, 2013.
- [95] J.-R. Yu et M.-H. Choi, Method for preparing positive electrode active material precursor and positive electrode material for lithium secondary battery having concentration-gradient layer using batch reactor, and positive electrode active material precursor and positive electrode material for lithium secondary battery prepared by the method. Google Patents, 2011.
- [96] D. Hwang, J. Lim, et K. Han, LITHIUM SECONDARY BATTERY. 2015.
- [97] G. M. Koenig, I. Belharouak, H. Deng, Y.-K. Sun, et K. Amine, « Composition-Tailored Synthesis of Gradient Transition Metal Precursor Particles for Lithium-Ion Battery Cathode Materials », *Chem. Mater.*, vol. 23, n° 7, p. 1954-1963, avr. 2011.
- [98] X. Yang *et al.*, « Spherical lithium-rich layered Li1.13[Mn0.534Ni0.233Co0.233]0.87O2 with concentration-gradient outer layer as high-performance cathodes for lithium ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 232, p. 338-347, juin 2013.
- [99] X. Yang *et al.*, « Suppressed capacity/voltage fading of high-capacity lithium-rich layered materials via the design of heterogeneous distribution in the composition », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 11, p. 3899, 2014.
- [100] R. Yu et al., « Design and Preparation of a Lithium-rich Layered Oxide Cathode with a Mg-Concentration-Gradient Shell for Improved Rate Capability », ChemElectroChem, vol. 2, n° 9, p. 1346-1354, sept. 2015.
- [101] Z.-D. Huang *et al.*, « High rate and thermally stable Mn-rich concentration-gradient layered oxide microsphere cathodes for lithium-ion batteries », *Energy Storage Mater.*, vol. 5, p. 205-213, oct. 2016.
- [102] W. Chen *et al.*, « Controlled synthesis of concentration gradient LiNi0.84Co0.10Mn0.04Al0.02O1.90F0.10 with improved electrochemical properties in Li-ion batteries », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 63, p. 58173-58181, juin 2016.
- [103] W. Wen, S. Chen, Y. Fu, X. Wang, et H. Shu, « A core–shell structure spinel cathode material with a concentration-gradient shell for high performance lithium-ion batteries », J. Power Sources, vol. 274, p. 219-228, janv. 2015.
- [104] W. Wen, X. Wang, S. Chen, H. Shu, et X. Yang, « Design and preparation of spherical high voltage LiNi0.5Mn1.5O4 with a novel concentration-gradient shell for lithium ion batteries », J. Power Sources, vol. 281, p. 85-93, mai 2015.
- [105] T. Kozawa et M. Naito, « Facile preparation of core@shell and concentration-gradient spinel particles for Li-ion battery cathode materials », Sci. Technol. Adv. Mater., vol. 16, n° 1, p. 15006, févr. 2015.

# Chapitre II

# Méthodes et techniques expérimentales utilisées

### Chapitre II – Méthodes et techniques expérimentales utilisées

### I. Introduction

Les principales méthodes et techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse sont décrites dans ce chapitre. Tout d'abord sont décrites les méthodes de caractérisation telles que l'analyse ICP-OES qui permet d'identifier et de quantifier les métaux de transition (manganèse, cobalt et nickel) et le lithium présents dans le matériau, l'analyse ATG qui permet de mesurer une variation de masse au cours d'un traitement thermique et l'analyse DSC qui permet de déterminer la stabilité thermique des matériaux à l'état chargé de la batterie et d'identifier la nature des flux de chaleur. Dans un deuxième temps est décrite la diffraction des rayons X sur poudre qui permet de caractériser la structure cristalline des matériaux. La troisième partie est dédiée à la comparaison des techniques d'analyses élémentaires par microscopie (MEB-EDX, EPMA (microsonde) et STEM-EDX) utilisées pour caractériser les gradients de concentrations (étendue et composition) ainsi qu'à celle des méthodes de préparation des échantillons (la méthode Cross section polisher pour l'identification au MEB-EDX et EPMA et la méthode FIB pour l'identification au STEM). La dernière partie est consacrée à expliquer le protocole de préparation des accumulateurs afin de les tester électrochimiquement.

# II. Méthodes de caractérisation de la composition, de la structure et de la stabilité thermique des matériaux

# II. 1. Dosages chimiques du lithium et des métaux de transition par ICP-OES (spectrométrie de masse à plasma induit – spectrométrie à émission optique)

La spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif est une méthode d'analyse chimique permettant de mesurer quantitativement la teneur de la quasi-totalité des éléments simultanément contenus dans un matériau. Les seuls éléments qui ne peuvent pas être dosés par la méthode sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, l'hélium et les halogènes. Dans le cas de nos matériaux, les éléments dosés sont le lithium et les métaux de transition tels que le manganèse, le nickel et le cobalt. Son nom usuel est « ICP - OES », il est issu de la dénomination anglaise « Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer ». L'appareil utilisé est un spectromètre Varian 720-ES. J'ai réalisé ces analyses en collaboration avec Laetitia Etienne du service collectif d'Analyses Chimiques et Thermiques de l'ICMCB.

Un spectromètre ICP peut être divisé en quatre parties [1]-[2] comme illustré sur la figure 24 :

- Le système d'introduction de l'échantillon
- Le système d'atomisation et d'excitation
- Le système optique
- Le système de détection

Une étape de préparation des échantillons est nécessaire avant son analyse, j'ai donc réalisé toutes les mises en solution ainsi que les préparations d'échantillons : environ 10 mg de matériau est dissout à chaud dans 5 ml d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée (37%) puis dans 5 autres ml d'une solution d'acide nitrique, puis dilué en complétant une fiole jaugée à 100 ml avec de l'eau distillée ultra pure. Un blanc d'analyse est réalisé pour retirer le bruit de fond correspondant à l'acide utilisé pour acidifier les échantillons ainsi que pour l'eau utilisée pour la dilution. Un passeur automatique d'échantillons couplé à une pompe péristaltique introduit la solution précédemment préparée dans une chambre de nébulisation où elle est transformée en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes à l'aide d'argon gazeux. Deux mises en solution ont été réalisées pour chaque échantillon et trois mesures ont été faites pour chacune d'entre elles, afin de vérifier la reproductibilité et la précision des mesures. Comme attendu, les concentrations obtenues pour les métaux de transition sont en

bon accord avec les valeurs théoriques calculées à partir de la masse de poudre pesée. Par contre, le plus souvent, la concentration en Li est bien plus faible (25% d'écart avec la valeur théorique), cela s'explique par le fait qu'à haute température il y a une évaporation partielle du Li lors de la calcination.

Par la suite, l'aérosol ainsi formé est envoyé dans un plasma d'argon (dans lequel la température avoisine les 10 000°C), où il subit différents processus de décomposition, d'atomisation et d'ionisation conduisant à une excitation des éléments de l'échantillon. Le plasma à couplage inductif est amorcé par une décharge électrique créée dans un flux d'argon gazeux circulant à travers une série de tubes de quartz concentriques (torche) entourés par une spire (bobine d'induction). Cette bobine placée en haut de la torche est parcourue par un courant alternatif qui produit un champ électromagnétique. Dans la torche, alimentée en argon, est produite une étincelle qui va exciter l'argon gazeux. Suite à cette excitation, des particules chargées (les ions Ar) sont créées et accélérées par le champ électromagnétique engendrant des collisions entre ces particules chargées. Ces chocs vont conduire à une production d'électrons et d'ions argon, qui sont eux même accélérées.

Lorsqu'ils quittent le plasma, les éléments excités se recombinent avec un électron en émettant un photon dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément. Le système optique va permettre de séparer les photons en fonction de leur longueur d'onde et le système de détection permet de convertir les photons en courant électrique. La lumière émise par le plasma est dans ce cas analysée par un ou plusieurs monochromateurs. Son intensité est alors comparée à celle émise par le même élément, contenu dans un échantillon de référence de concentration connue et analysé dans les mêmes conditions.



Figure 24 : Schéma de l'appareillage d'un spectromètre ICP-OES

#### II. 2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui permet de déterminer la variation de masse d'un échantillon au cours d'un traitement thermique T = f(t) (T température et t temps) sous atmosphère contrôlée. L'augmentation ou la diminution de la température engendre des transformations chimiques ou physiques (décomposition, évaporation, oxydation, réduction,...) qui s'accompagnent d'une perte ou d'un gain de masse. Le dispositif, comme illustré sur la figure 25, est constitué d'une microbalance et d'un système de chauffage, l'échantillon est donc pesé et la ligne de base établie. En l'absence de réaction ou de transformation, la variation de masse sera faible. Lorsqu'une transformation de l'échantillon intervient, des réactions chimiques peuvent libérer ou former des espèces qui entrainent une variation plus ou moins importante de la masse.

Ces analyses ont été réalisées par Philippe Dagault au sein du groupe de recherche de l'ICMCB en utilisant un appareil commercial TA instruments Q600. Elles ont permis de déterminer la température de décomposition des carbonates de métaux de transition MCO<sub>3</sub>. Dans ce cas, les expériences ont été réalisées sous air, avec une montée en température de 2°C/min jusqu'à 900°C, un palier de 7h à 900°C et une descente programmée à 20°C/min.



Figure 25 : Représentation schématique d'une ATG

# II. 3. Mesure de la stabilité thermique par calorimétrie différentielle à balayage

Afin d'étudier la stabilité thermique des matériaux du type Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> à l'état chargé de la batterie Li-ion (c'est-à-dire lorsqu'ils sont désintercalés en lithium et donc oxydés), l'analyse thermique DSC (pour Differential Scanning Calorimetry) est utilisée. Les batteries Li//Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> sont chargées jusqu'à un potentiel de 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li, après un premier cycle de formation à régime C/10 entre 2,5 et 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li. A l'issue de ce cyclage, un fragment d'électrode non lavée de 5 mg est prélevé et immédiatement scellé, en boîte sèche, dans un creuset « haute pression ». J'ai réalisé la préparation des échantillons. Ceux-ci ont ensuite été introduits par Philippe Dagault dans un appareil commercial du type Perkin Elmer instrument Pyris Diamond DSC et ont subi un traitement thermique de 50°C à 400°C, avec des vitesses de chauffage et de refroidissement égales à 10°C/min. Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, deux batteries différentes pour un même matériau ont été cyclées et analysées.

Une cellule de mesure DSC se compose d'un four et d'un capteur intégré avec des positions définies pour les creusets de l'échantillon et de la référence (creuset vide) (voir figure 26). Le profil de DSC (flux de chaleur en fonction de la température) permet de détecter les pics exothermiques associés à la réaction de l'oxygène avec les composants de l'électrolyte, cet oxygène étant libéré par le matériau durant sa dégradation thermique. Le profil de DSC indique, d'une part la température jusqu'à laquelle un matériau est stable, et d'autre part l'énergie produite par la réaction entre l'oxygène libéré par la dégradation du matériau et l'électrolyte.


Figure 26 : Représentation schématique d'une DSC

#### II. 4. La diffraction des rayons X sur poudre

#### II. 4. 1. Principe de fonctionnement

La diffraction des rayons X sur poudre a été utilisée afin d'identifier la structure cristalline des matériaux synthétisés. Son principe est basé sur l'interaction des rayons X avec les électrons des atomes de l'échantillon. Comme illustré dans la figure 27, lorsqu'un cristal constitué de plans atomiques (hkl) séparés d'une distance d<sub>hkl</sub> est irradié par un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$ , celui-ci est diffracté selon un angle  $\theta_{hkl}$  à chaque fois que la loi de Bragg est vérifiée :  $2d_{hkl}sin\theta_{hkl} = n\lambda$  (avec n l'ordre de réflexion et  $\theta$  l'angle de diffraction).



Figure 27 : Principe de fonctionnement de la diffraction des rayons X

Pour permettre un affinement des données de diffraction par la méthode de Rietveld, les diffractogrammes expérimentaux doivent être de très bonne qualité. Pour cela, la durée de l'acquisition, le choix adéquat du pas de la mesure et la préparation de l'échantillon sont importants pour obtenir de bons diffractogrammes. Pour tous les matériaux, la poudre est broyée au mortier et introduite sur un porte échantillon puis arasée à l'aide d'une lame de rasoir.

#### II. 4. 2. Appareillage utilisé

Différents diffractomètres de géométrie Bragg-Brentano ont été utilisés, un au CEA et deux à l'ICMCB respectivement :

- Un diffractomètre Brüker D8 Advance avec un montage θ-2θ (le porte échantillon est mobile), une anticathode de cuivre et un filtre de nickel pour atténuer le rayonnement K<sub>β</sub> (pas de monochromateur). Le diffractogramme est enregistré entre 8 et 80° (2θ) avec un pas de 0,02°, et un temps global d'acquisition de 26 min.
- Un diffractomètre PANalytical X'Pert MPD Pro avec un montage θ-θ, une anticathode de cuivre avec la présence d'un monochromateur arrière. L'acquisition des diffractogrammes est faite en 34 min dans le domaine angulaire 8° - 80° par pas de 0,016°. Ce diffractomètre a été utilisé pour réaliser des analyses de routine.

Un diffractomètre Siemens D5000 avec un montage θ-θ (le porte échantillon est fixe), le monochromateur arrière est en graphite avec une radiation K<sub>α</sub> (K<sub>α1</sub> et K<sub>α2</sub>) du cuivre. Le domaine angulaire est de 10°-120° (2θ), avec un pas de 0,02° et un temps global d'acquisition de 63h. Ce diffractomètre a été utilisé pour réaliser des analyses précises requérant un temps d'acquisition long.

#### II. 4. 3. L'affinement des diagrammes de diffraction

La structure des divers matériaux étudiés dans ce manuscrit a été déterminée par l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X. Elle consiste à utiliser la méthode de Rietveld à l'aide du programme Fullprof. Cette méthode consiste à ajuster un profil calculé à celui observé expérimentalement, à partir d'une hypothèse structurale correcte, en tenant compte des paramètres suivants : le fond continu, la position, l'intensité et le profil des raies. Ainsi, le diffractogramme calculé est comparé au diffractogramme observé, et les paramètres du modèle sont ajustés par la méthode des moindres carrés dont l'équation (1) est la suivante :

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \tag{1}$$

Où :

- yi représente l'intensité mesurée au pas i du diffractogramme
- yci représente l'intensité calculée au pas i du diffractogramme
- wi représente la pondération assigné à chaque point du diffractogramme

L'affinement est conduit en deux étapes :

#### 1) Full pattern matching (ou méthode de Le Bail)

Cette première étape permet d'indexer les raies du diffractogramme et d'affiner les paramètres de maille. En effet, le logiciel Fullprof permet d'effectuer des affinements sans connaitre le modèle structural de la maille considérée, en prenant uniquement en compte le fond continu, la position et le profil des raies. La position des raies dépend de la longueur d'onde du faisceau incident et de la structure du matériau étudié (symétrie, groupe d'espace et paramètre de maille). Les positions des raies vont permettre d'identifier le composé étudié en se basant sur des références de composés connus à l'aide d'une base de données. L'intensité des raies n'est pas reliée à ce stade à un arrangement structural mais est modélisée par une intensité calculée par la relation (2) :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{k=1}^{k} I_k \cdot \Omega_{ik}$$
(2)

Où :

- y<sub>bi</sub> est l'intensité du fond continu au pas de mesure i
- $\Omega_{ik}$  décrit la forme du pic k à l'angle de Bragg  $2\theta_k$
- Ik est l'intensité intégrée du kième pic

Ainsi, les intensités doivent être ajustées en même temps que les autres paramètres décrivant le profil de raies. Le profil des raies correspond à la convolution de la distribution en longueurs d'onde du faisceau incident, de la géométrie du diffractomètre (de la largeur instrumentale) et du profil de diffraction de l'échantillon (taille des domaines cristallins, micro contraintes,...). Il est décrit par la fonction pseudo-Voigt (pV), qui peut s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne G et d'une fonction Lorentzienne L de même largeur à mi-hauteur H de la forme :

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \tag{3}$$

Où :

 $\eta$  est la proportion de la composante Lorentzienne

La largeur à mi-hauteur H peut être exprimée par la relation (4) de Caglioti :

$$H^{2} = U.tan^{2}(\theta) + V.tan(\theta) + W$$
<sup>(4)</sup>

Où :

- θ est l'angle de Bragg

- U, V et W sont des paramètres affinés par le programme

Le fond continu provient du dispositif expérimental et de l'interaction du faisceau incident avec l'échantillon. Des phénomènes parasites tels que la fluorescence X ou l'effet Compton peuvent perturber la mesure.

#### 2) La méthode Rietveld

Ces paramètres de maille affinés par la méthode « Full Pattern Matching » vont être ensuite utilisés pour l'affinement global du diagramme de diffraction par la méthode Rietveld. Pour cela, le fond continu, la position et le profil des raies sont affinés de la même façon que précédemment mais l'intensité des raies est cette fois évaluée à partir d'un modèle structural approché. Ainsi, les positions des ions dans la maille sont introduites conformément à l'hypothèse structurale considérée. Les paramètres supplémentaires à affiner sont donc le facteur d'échelle, les positions atomiques, les taux d'occupation et les facteurs de déplacement atomique isotrope des ions dans les différents sites de la structure.

Le diffractogramme est considéré comme la somme des contributions des réflexions de Bragg et du fond continu. L'intensité  $y_{ci}$  en chaque point i se formule alors :

$$\boldsymbol{y}_{Ci} = \boldsymbol{y}_{bi} + \boldsymbol{\Sigma}_{\varphi} \boldsymbol{S}_{\varphi} \boldsymbol{\Sigma}_{k} \boldsymbol{J}_{\varphi k} \cdot \boldsymbol{L} \boldsymbol{P}_{\varphi k} \cdot \boldsymbol{O}_{\varphi f} \cdot \left| \boldsymbol{F}_{\varphi k} \right|^{2} \cdot \boldsymbol{\Omega}_{i\varphi k}$$
(5)

Où :

- y<sub>bi</sub> est l'intensité du fond continu au pas de mesure i
- S<sub>φ</sub> est le facteur d'échelle de la phase φ
- $J_{\phi k}$  est la multiplicité de la réflexion k
- LP<sub>\u03c6k</sub> est le facteur de Lorentz
- 0<sub>φf</sub> est le facteur prenant en compte l'orientation préférentielle
- F<sub>φk</sub> est le facteur de structure correspondant à la réflexion k
- $\Omega_{i\phi k}$  est la fonction de profil chargée de répartir l'intensité intégrée de la réflexion k

Afin d'évaluer la qualité de l'affinement, plusieurs facteurs dits de qualité (ou de confiance) sont calculés. Ces facteurs s'expriment de la façon suivante :

$$R_{p} = \sum_{i} |y_{i} - y_{ci}| / \sum_{i} y_{i} \quad (6) \qquad R_{Bragg} = \sum_{i} |I_{i} - I_{ci}| / \sum_{i} I_{i} \quad (7)$$

$$R_{wp}^{2} = \sum_{i} w_{i} |y_{i} - y_{ci}|^{2} / \sum_{i} w_{i} y_{i}^{2} \quad (8)$$

$$\chi^{2} = (R_{wp}/R_{exp})^{2} \quad (9) \quad avec \qquad R_{exp}^{2} = (N - P + C) / \sum_{i} w_{i} y_{i}^{2} \quad (10)$$

Où :

- N est le nombre de points mesurés dans le diagramme
- P est le nombre de paramètre affinés
- C est le nombre de contraintes

Les facteurs de profil pondéré  $R_{wp}$  et de qualité  $\chi^2$  sont les plus représentatifs des progrès de l'affinement car leur numérateur contient la quantité minimisée par les moindres carrés.  $R_{exp}$  représente la valeur minimale attendue (en tenant compte de la statistique du diagramme expérimental).  $R_p$  et  $R_{wp}$  caractérisent l'accord entre les diffractogrammes calculé et observé. Le facteur de Bragg  $R_{Bragg}$  décrit l'accord entre la structure et les intensités observées. Plus la valeur de ces facteurs (en %) est faible plus l'affinement est bon, en particulier, dans le cas idéal on a  $\chi^2 = 1$ .

# III. Techniques basées sur la quantification des métaux de transition par microscopie et la préparation correspondante des échantillons

Cette partie du chapitre traite de la caractérisation de nos matériaux par Microscopie Electronique à Balayage couplée à l'analyse par spectrométries des rayons X par dispersion d'énergie (MEB-EDX) et par microsonde (en anglais Electron Probe Micro-Analysis, EPMA). Cette caractérisation a été indispensable afin de mettre en évidence l'apparition ou non du gradient de concentration et a requis la mise au point d'une préparation d'échantillons adéquate pour évaluer les compositions du cœur à l'extérieur des agrégats sphériques. La technique par polissage ionique (figure 28b) a été retenue car moins agressive qu'un polissage manuel du matériau enrobé dans une résine (figure 28a). En effet, le polissage manuel arrache les particules primaires au contraire du polissage ionique. Comme cela apparait dans les encarts donnés à la figure 28, cet arrachage est observé systématiquement pour chaque agrégat. Les techniques MEB-EDX et EPMA ainsi que la méthode de préparation par cross section polisher vont être décrites dans le paragraphe suivant. Le polissage par cross section polisher vont être décrites dans le paragraphe suivant. Le polissage par cross section polisher a été réalisé en collaboration avec Pascale Garreta au sein de Placamat (Plateforme Aquitaine de Caractérisation des MATériaux).



Figure 28 : Images obtenues en mode électrons secondaires d'un oxyde lamellaire du type Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub> et préparé a) par polissage manuel du matériau enrobé dans une résine, b) par cross section polisher d'une enduction du matériau.

La Microscopie Electronique à Balayage en Transmission couplé EDX (STEM-EDX, de l'anglais Scanning Transmission Electron Microscopy) a également été utilisée pour

caractériser les matériaux. Cette technique de caractérisation est exposée dans la suite de cette partie. Elle a demandé une préparation d'échantillon par faisceau d'ions focalisé (FIB, de l'anglais Focus Ion Beam) afin d'obtenir une lame mince en section du matériau. Cette technique récente permet d'obtenir des informations avec des résolutions spatiales de l'ordre du nm, ce qui n'est pas possible avec le MEB-EDX ou l'EPMA dont la résolution est de l'ordre de 1 µm. Cette technique de préparation et d'analyse ne sont pas aisées à mettre en œuvre, seuls quelques matériaux ont donc été ainsi préparés et analysés. Ces analyses ont ainsi été réalisées au sein de la Plateforme de NanoCaractérisation (PFNC) du CEA Grenoble, au sein du campus d'innovation Minatec, par Alexandre Montani pour la préparation FIB, par Adrien Boulineau pour les analyses STEM-EDX.

#### III. 1. La préparation des échantillons et les microanalyses associées

#### III. 1. 1. Préparation des échantillons par polissage ionique

Le cross section polisher Ilion<sup>+</sup>II model 697 Gatan a été utilisé pour polir les échantillons afin d'en caractériser la coupe par MEB-EDX et EPMA. Cette méthode de préparation des échantillons utilise un faisceau d'ions argon qui vient décaper la tranche de l'échantillon. L'échantillon ou plus exactement un collecteur de courant en aluminium sur lequel est enduit le matériau (sous la forme d'une électrode (matériau actif + carbone + liant) comme décrit dans les paragraphes V. 1, V. 2 et V. 3 du chapitre II) est fixé sur un support en titane au moyen d'une laque à l'argent (voir figure 29). Le décapage par un flux continu d'ions argon est réalisé en 2 étapes. La première étape consiste en un polissage réalisé en 2h à 5 kV et la seconde en un nettoyage à 1 kV. Après polissage, je réalise moi-même des analyses en ligne sur la tranche des agrégats sphériques afin d'étudier de manière plutôt qualitative la nature chimique (par MEB-EDX) et quantitative (par EPMA) des constituants du matériau.



Figure 29 : Images obtenues en mode électrons rétrodiffusés a) de la tranche d'une enduction présentant le matériau et préparée par cross section polisher, et b) l'agrandissement de a) représentant la découpe des sphères dans l'enduction

## III. 1. 2. La Microscopie Electroniques à Balayage (MEB) associée àl'analyse par Dispersion en Energie des rayons X (MEB-EDX)

L'observation de la morphologie des matériaux est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). L'interaction entre le faisceau d'électrons et la matière donne naissance à divers phénomènes (voir figure 30) dont l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés ainsi que l'émission de rayons X. Ces émissions peuvent donner lieu à la formation d'une image si on dispose du détecteur adéquat. Les images donnant le plus d'informations sur la topographie (taille et relief de la poudre) d'un échantillon massif, avec la meilleure résolution, sont celles par émission d'électrons secondaires. L'imagerie par électrons rétrodiffusés peut être utile pour obtenir des informations sur le contraste de composition (ou de numéro atomique). Le microscope est également doté d'un spectromètre EDX (EDX, de l'anglais, Energy Dispersive X-ray spectroscopy) qui permet d'analyser les rayons X émis par l'échantillon et ainsi de connaitre la composition du matériau étudié. Ainsi, cette technique couplée à l'imagerie MEB permet d'obtenir des cartographies chimiques, des lignes de compositions et des pointés chimiques.



Figure 30 : Emissions de particules lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon (poire d'interaction)

L'appareillage utilisé est un MEB Jeol 6700F au sein de la plateforme de caractérisation Placamat de Bordeaux. Les conditions d'utilisation sont différentes pour les modes secondaires, rétrodiffusés et EDX :

#### En mode électrons secondaires

Dans ce mode de fonctionnement, plus la tension d'accélération des électrons est faible, plus l'information de surface est privilégiée. Nous avons utilisé une faible tension d'accélération de 5 kV, pour obtenir un meilleur contraste pour l'observation des détails de la surface de l'échantillon. Le courant de sonde est de 3 10<sup>-11</sup> A : il n'est pas trop élevé pour améliorer la résolution et éviter la dégradation de l'échantillon mais pas trop faible pour avoir une bonne statistique de mesure. La hauteur de l'échantillon (ou distance de travail) a été choisi relativement faible (8 mm) pour améliorer la résolution.

#### En mode électrons rétrodiffusés

- Une tension d'accélération de 10 kV a été choisie. Ces électrons récupérés ont une énergie beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ainsi les électrons rétrodiffusés proviennent d'une zone plus profonde de l'échantillon que les électrons secondaires (voir figure 30) donc la tension d'accélération doit être plus importante que celle utilisée en mode électrons secondaires. Le courant de sonde, la hauteur de l'échantillon et l'émission sont identiques dans les deux modes, électrons secondaires et électrons rétrodiffusés.

#### En mode EDX

La haute tension de 20 kV est choisie pour visualiser toutes les raies caractéristiques utiles des éléments supposés exister dans l'échantillon, en respectant un rapport Ep/Ec compris entre 2 et 3 (Ep est l'énergie primaire et Ec l'énergie de la raie caractéristique la plus énergétique analysée). Dans notre cas, l'énergie la plus élevée correspond à la raie du Ni Kα de 7,5 eV soit un rapport Ep/Ec de 2,67. La statistique de comptage est meilleure avec un fort courant de sonde de 3 10<sup>-9</sup> A et une augmentation de la hauteur de l'échantillon à 15 mm permet d'obtenir une plus grande profondeur de champ et donc augmente le signal.

#### III. 1. 3. La microsonde électronique (EPMA)

La microsonde électronique ou encore nommé microsonde de Castaing (en anglais Electron Probe Micro-Analysis, EPMA) est une méthode d'analyse élémentaire qui permet de mesurer quantitativement la teneur des éléments contenus dans un matériau. Son principe est le suivant : l'échantillon subit un bombardement électronique et réémet des rayons X caractéristiques de l'élément. Les photons X émis par l'échantillon sous l'impact des électrons sont analysés par des spectromètres à rayons X par dispersion de longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersive Spectroscopy). L'appareil est généralement équipé de plusieurs spectromètres WDS (3 à 5 spectromètres) munis de 2 à 4 monochromateurs, chaque spectromètre correspond à une certaine gamme de longueur d'onde. Cela permet la mesure simultanée des pics de plusieurs éléments. Le détecteur WDS permet donc de séparer les photons X par diffraction sur un cristal monochromateur, et d'en mesurer les intensités à l'aide d'un compteur à flux d'argon. Pour la microsonde, la prépondérance a été donnée au système d'analyse quantitative, alors que pour le MEB, la plus grande importance est donnée au système de formation des images.

Le principal avantage de la microsonde est sa grande sensibilité (fort taux de comptage) et une bonne résolution spectrale. Ces qualités de sensibilité et de résolution permettent une bonne détectabilité des pics (bon rapport pic/fond continu). Ainsi la spectrométrie par WDS présente l'avantage d'une résolution spectrale 5 à 10 fois meilleure que celle de l'EDX (utilisé en microscopie à balayage) permettant une meilleure séparation de pics voisins. L'avantage du WDS est également la possibilité de faire des analyses quantitatives sur les éléments très légers à partir du Bore. Tout comme le MEB-EDX, l'appareil permet de faire des profils en ligne de composition quantitatifs, des cartographies X ou des mesures de composition locales (un pointé) sur les matériaux.

L'inconvénient majeur de la microsonde électronique est qu'elle est moins adaptée pour les analyses qualitatives. En effet, le spectromètre WDS nécessite une exploration angulaire relativement longue pour la totalité du spectre, alors que le spectromètre EDX donne instantanément une vue d'ensemble du spectre. C'est pour cela que la microsonde est bien souvent équipée également d'un spectromètre EDX.

L'instrument utilisé, situé sur la plateforme PLACAMAT, est la CAMECA SX 100 et les analyses ont été effectuées en collaboration avec Michel Lahaye. Les conditions utilisées pour tous nos matériaux sont une tension de 12 kV et un courant de 20 nA.

#### III. 2. La préparation des échantillons et les nanoanalyses associées

### III. 2. 1. Préparation des échantillons par faisceau d'ions focalisé (FIB : Focused Ion Beam)

La technique FIB va nous permettre de préparer des lames minces afin de pouvoir les utiliser principalement pour le STEM. Préalablement l'échantillon doit être enduit sur une feuille d'aluminium pour une bonne tenue mécanique (comme décrit dans le paragraphe V.2). La première étape consiste à choisir une zone d'intérêt en MEB (dans notre cas, une zone présentant une sphère) et de la protéger en déposant une fine couche de tungstène W (d'épaisseur 1-2 µm) à la surface de l'échantillon successivement par déposition assistée par faisceau d'électrons (limite l'endommagement lié aux ions) et faisceau d'ions (plus rapide et présente de meilleurs rendements). Le dégagement est effectué sur les côtés, devant et derrière la zone d'intérêt pour obtenir une lame « épaisse ». Pour plus de souplesse de manipulation de la partie de l'échantillon à abraser, la lame « épaisse » est extraite (voir figure 31) à l'aide d'un micromanipulateur intégré et attachée à une grille TEM de type Omniprobe par micro collage au tungstène. La suite de la procédure consiste à abraser l'avant et l'arrière de la sphère jusqu'à l'obtention d'une lame mince (typiquement de l'ordre de 100 nm d'épaisseur) afin de pouvoir l'analyser par STEM. Cette étape est la phase d'amincissement dont les conditions varient selon l'épaisseur de la sphère avec un courant variant de 700 à 40 pA et une tension de 30 kV. Pour finir, une phase de nettoyage consiste à réduire la couche amorphe qui se crée de façon inéluctable lors de la phase d'amincissement et qui est liée aux interactions Ion-matière. Cette seconde étape est réalisée successivement à 30, 10, 5, 2 et 1 kV avec des courants de 80 à 10 pA. Ces lames minces ont été réalisées par Alexandre Montani au sein de la PFNC avec l'instrument Dual Beam Carl Zeiss NVision 40.



Figure 31 : Abrasion et extraction de 2 sphères du matériau par la technique FIB

## III. 2. 2. La Microscopie Electronique en Transmission en mode Balayage couplé en mode EDX (STEM-EDX)

Dans la technique STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), le faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon : on parle alors de sonde. Cette sonde balaye l'échantillon. L'image est formée par détection des rayonnements (électrons ou rayons X) réémis en chaque point de l'échantillon. La résolution en image et en analyse est directement liée au diamètre de la sonde électronique. Les derniers développements permettent aujourd'hui l'obtention de sondes dont la taille est bien inférieure à l'Angstrom. Les meilleures résolutions actuelles sont de l'ordre de 50 pm. Le second intérêt est lié à la possibilité de faire de l'analyse chimique simultanée en analysant soit les rayons X réémis par EDX (STEM-EDX), soit les pertes d'énergie subies par les électrons après avoir interagi avec l'échantillon.

Dans un échantillon massif (MEB ou microsonde) le volume analysé est de l'ordre du µm. Ce volume est lié essentiellement à la diffusion électronique (comme visible sur la figure 32a) et ne dépend que peu du diamètre de la sonde. En STEM, l'échantillon étant une lame mince de très faible épaisseur (typiquement 100 nm) il y a peu de diffusion électronique. L'élargissement du faisceau dans l'échantillon est donc très limité (figure 32c).



Figure 32 : Représentation schématique d'un faisceau traversant un échantillon a) massif (la diffusion électronique et l'élargissement du faisceau dans la cible rend la résolution spatiale de l'ordre du µm), b) semimince (rendant la résolution spatiale meilleure) et c) dans une lame mince (de l'ordre du nm).

C'est pour cela qu'avec un STEM actuel, en routine, les résolutions spatiales associées aux cartographies chimiques sont de l'ordre du nm.

#### IV. Un générateur électrochimique

Un générateur électrochimique désigne un dispositif transformant spontanément l'énergie libérée lors d'une réaction d'oxydo-réduction en énergie électrique. On distingue couramment les générateurs électrochimiques rechargeables et non rechargeables :

Un générateur électrochimique rechargeable (ou encore secondaire)

 C'est un accumulateur qui permet d'être utilisé de manière réversible, c'est-à-dire avec plusieurs cycles de charge et de décharge.

#### Une générateur électrochimique non rechargeable (ou encore primaire)

 C'est une pile qui ne peut faire intervenir de système électrochimique réversible. Il ne peut donc pas se charger pour être utilisé une seconde fois. Les accumulateurs et piles sont composés d'une seule cellule électrochimique. Ces cellules sont ensuite assemblées en série et/ou en parallèle pour constituer des batteries (ou packs de batteries) de façon à obtenir la tension et la capacité de stockage souhaitées.

#### IV. 1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur repose sur l'échange réversible des ions accompagné d'un mouvement des électrons. Pour cela, ce dispositif se compose de deux électrodes (qui se composent elles-mêmes d'un collecteur de courant et d'une entité chimique redox) reliées par un circuit électrique externe via un générateur lors de la charge ou un récepteur en décharge. Les deux électrodes sont le siège de réactions d'oxydo-réduction. Pour que ces réactions puissent avoir lieu, il faut que les ions circulent librement entre les deux électrodes au moyen d'un électrolyte. Afin d'isoler électroniquement le système et d'éviter les problèmes de court-circuit, on utilise une membrane polymère appelé séparateur. Lorsque l'accumulateur fonctionne en charge et en décharge, les réactions électrochimiques mises en jeu sont respectivement les suivantes :

En décharge

à l'électrode positive (réduction cathodique) :

$$a O x_1 + n_1 e^- \to b Red_1 \tag{11}$$

• à l'électrode négative (oxydation anodique) :  $c \ Red_2 \rightarrow d \ Ox_2 + n_2 \ e^-$  (12)

En charge

- à l'électrode positive (oxydation anodique) :

$$b \operatorname{Red}_1 \to a \operatorname{Ox}_1 + n_1 e^- \tag{13}$$

- à l'électrode négative (réduction cathodique) :  $d Ox_2 + n_2 e^- \rightarrow c Red_2$  (14)

Dans le cas d'accumulateur au lithium, deux types d'accumulateur existent : les accumulateurs « Lithium-Ion » et « Lithium-Métal ». La figure 33 montre le principe de fonctionnement d'un accumulateur « Lithium-Métal », en décharge pour la figure 33a et en charge pour la figure 33b. Leurs principes diffèrent principalement par les matériaux utilisés au niveau de l'électrode négative. En effet, un accumulateur au « Lithium-Métal » se compose d'une électrode négative en lithium-métal alors que dans le cas du « Lithium-Ion », l'électrode négative est constituée d'un matériau d'insertion, tout comme l'électrode positive. Dans la majorité des accumulateurs Li-ion commerciaux, l'électrode négative est du graphite. La technologie « Lithium-Métal » présente un grand inconvénient qui est l'apparition de dendrites [3]. En effet, lors de la recharge de l'accumulateur, le cation vient se redéposer sur l'électrode négative de façon inhomogène. Des filaments dendritiques grandissent au fur et à mesure des cycles de charge et de décharge, pouvant perforer le séparateur et entrer en contact avec l'électrode positive. Ce type de problème entraine des court-circuits au sein de l'accumulateur, et donc à long terme le détériore. Ce phénomène ne subsiste pas dans les accumulateurs « Lithium-Ion », puisque l'électrode négative métallique est remplacée par un matériau d'insertion.



Figure 33 : Schéma du principe de fonctionnement d'un accumulateur « Lithium-Métal » a) en décharge et b) en charge

#### V. Tests électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques des matériaux synthétisés sont réalisées principalement en piles boutons de type CR2032. Les matériaux les plus optimisés ont également été testés en cellule complète de type « sachet souple ». Ce paragraphe présente en plus de la description des différents formats d'accumulateurs, le protocole de préparation de ces accumulateurs. Pour réaliser un accumulateur «Lithium-Métal» ou «Lithium-Ion», le protocole expérimental à suivre est décrit ci-après :

- La première étape est la réalisation d'une encre
- Cette encre est ensuite déposée sur le collecteur de courant afin de former l'électrode
- Après son séchage, l'électrode est découpée et compressée
- Pour finir, l'accumulateur est monté en pile bouton ou en « sachet souple ».

#### V. 1. La réalisation d'une encre

L'encre est une solution plus ou moins visqueuse qui contient principalement le matériau actif. Il existe deux types d'encre, les encres préparées par voie aqueuse et celles qui le sont par voie organique. L'encre nécessaire à l'élaboration de l'électrode positive sera réalisée par voie organique afin d'éviter la dégradation du matériau. L'électrode négative en graphite nécessaire aux accumulateurs « Lithium-Ion » est, cette fois ci, pour des raisons de coût et environnementale réalisée par voie aqueuse. De plus, les graphites commerciaux sont maintenant optimisés pour des formulations aqueuses.

Par voie organique, on mélange manuellement le matériau actif et le conducteur électronique. Afin d'obtenir une bonne accroche sur le collecteur de courant, le liant (dilué dans le solvant) est ajouté au mélange. Pour terminer, on ajoute un solvant qui permet d'ajuster la viscosité de l'encre pour une meilleure enduction.

Pour les électrodes positives (par voie organique) :

- 80% de matériau actif.
- 10% de conducteur électronique : Noir de carbone (Super P)
- 10% de liant : PVdF (Polyfluorure de Vinylidène)
- un solvant organique : NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone)

Dans le cas d'accumulateur Li-ion, une électrode de graphite est préparée par voie aqueuse. On mélange le matériau actif avec l'épaississant CMC (CarboxyMethylCellulose), le liant SBR (Styrène-Butadiène Rubber) et le solvant. Le SBR permet une bonne flexibilité de l'électrode. On mélange cette préparation pendant 20 min à 4000 tours par minute avec un « dispermat ». Pour terminer, on complète avec le solvant aqueux si besoin.

Pour les électrodes négatives (par voie aqueuse) :

- 96% de matière active (Graphite Hitachi SMG-HP2)
- 2% d'épaississant : CMC (CarboxyMethylCellulose)
- 2% de liant: LD417 SBR (Styrène-Butadiène Rubber)
- un solvant aqueux : eau distillée

Une fois que ces deux mélanges sont bien homogènes, les deux encres sont prêtes à être enduites sur un collecteur de courant en aluminium pour l'électrode positive et en cuivre pour l'électrode négative.

#### V. 2. L'enduction de l'encre et son séchage

Quelle que soit la nature de l'électrode, l'encre obtenue est étalée uniformément avec une épaisseur contrôlée sur la feuille en aluminium ou en cuivre servant de collecteur de courant (voir figure 34). C'est la racle qui va permettre de contrôler cette épaisseur. Une fois l'encre enduite sur le collecteur de courant, on parle alors d'électrode. L'électrode est enfin séchée dans une étuve à 60°C pendant 24h.



Figure 34 : Enduction d'une encre sur un collecteur de courant en aluminium.

#### V. 3. Préparation des électrodes

Une fois l'électrode sèche, on la découpe à l'emporte-pièce. Les emporte-pièces peuvent être variables d'un format d'accumulateur à l'autre. Dans le cas des piles boutons, des emporte-pièces standards ronds d'un diamètre de 14 mm sont utilisés. Alors que pour les « sachets souples », ce sont des électrodes carrées de 35\*35 mm pour la négative et 32\*32 mm pour la positive. Ensuite, l'électrode est compressée à 10 tonnes afin de la densifier et de favoriser la mobilité des électrons dans l'électrode (soit, une bonne percolation électronique). Les électrodes sont ensuite pesées, puis introduites dans un four à vide de type Buschi<sup>®</sup>. Une fois séchées, les électrodes sont introduites en boîte à gants pour l'assemblage des accumulateurs en milieu contrôlé.

#### V. 4. Le montage des accumulateurs

#### V. 4. 1. Les accumulateurs piles boutons

Les piles boutons sont assemblées en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon. Le protocole est simple et schématisé dans la figure 35. On introduit dans une coupelle en acier inoxydable avec un joint en polypropylène, l'électrode positive préalablement séchée. Ensuite, on ajoute le séparateur Viledon<sup>®</sup> servant de réservoir pour l'électrolyte. Et on dépose un deuxième séparateur en Celgard<sup>®</sup> 2400 d'un diamètre de 16,5 mm. Puis, on imprègne les séparateurs de 150 µL d'électrolyte. Dans le cas de pile bouton de type «Lithium-Métal», on imprègne les séparateurs avec un électrolyte composé de 1M de LiPF<sub>6</sub> dissout dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de propylène (PC) et de carbonate de diméthyle (DMC) dans les proportions volumiques 1:1:3 puis on y dépose l'électrode négative en lithium-métal. Alors que pour les cellules de type «Lithium-Ion», on utilise un électrolyte composé de 1M de LiPF<sub>6</sub> dissout dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de méthyle éthyle (EMC) et de carbonate de diméthyle (DMC) dans les proportions volumiques de 1/1/1 puis on y dépose l'électrode négative contenant du graphite. L'électrolyte 1M LiPF<sub>6</sub> dans EC:PC:DMC (1:1:3) ne peut être utilisé dans les accumulateurs « Lithium-Ion » car le carbonate de propylène (PC) s'intercale dans le graphite par exfoliation. Pour finir, on ajoute une cale en acier inoxydable, un ressort et le capot pour fermer le tout.



Figure 35 : Schéma d'assemblage d'une pile bouton

Avant d'être testée sur un banc de cyclage, la pile bouton est fermée à l'aide d'une sertisseuse en boîte à gants. A sa sortie de la boîte à gants, elle est nettoyée à l'éthanol afin de retirer toutes traces éventuelles d'électrolyte.

#### V. 4. 2. Les accumulateurs de type « sachet souple »

La réalisation de « sachets souples » (ou encore « Pouch cell » en anglais) a été faite en salle anhydre au CEA Grenoble. Lorsque les électrodes sont sèches, une patte (collecteur de courant) en aluminium (pour la positive) ou en nickel (pour la négative) est soudée aux électrodes. L'assemblage (figure 36b) se fait dans un sachet en aluminium recouvert de polymère (polypropylène). Il y a superposition de l'électrode positive, du séparateur, généralement en polyoléfine PE et/ou PP (de type Celgard<sup>®</sup> 2400) recouvrant toute l'électrode, et de la négative dans le sachet (figure 36a). Ce dernier est ensuite thermoscellé, laissant uniquement une ouverture pour l'introduction de l'électrolyte dans le « sachet souple ». Le dispositif est séché pendant une nuit. L'ajout de l'électrolyte 1M LiPF<sub>6</sub> dans EC/EMC/DMC (1/1/1) en boîte à gants permet l'activation du « sachet souple ». Pour finir, le dernier côté du sachet est ensuite thermoscellé afin de fermer le tout.



Figure 36 : a) La photo et b) le schéma d'assemblage d'un « sachet souple »

#### V. 5. Protocole de tests

Les accumulateurs (pile bouton ou « sachet souple ») sont ensuite placés sur leurs supports (figure 37) puis branchés sur le banc de cyclage de marque Biologic de modèle VMP (à l'ICMCB) et Arbin BT-2000 (pour le CEA). Toutes les mesures électrochimiques ont été menées en mode galvanostatique pour les piles boutons et en mode potentiostatique pour les « sachets souples ». Ce mode consiste à appliquer un courant constant entre les deux électrodes dans une gamme de potentiel à définir. Ces bornes de potentiel sont généralement de 2,5 à 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li correspondant aux bornes de potentiel classique pour un oxyde lamellaire surlithié et le régime de charge/décharge est de C/10 correspondant au courant fourni/imposé à la batterie pour qu'elle soit chargée/déchargée sur une durée de 10 heures.

Ainsi, ce courant est positif lors de la charge et négatif lors de la décharge. La valeur absolue de ce courant (en A) est importante à définir (voir formule 15) puisqu'il correspond à la vitesse à laquelle la pile bouton sera chargée et déchargée. Ainsi, la cellule va être soumise à un programme dans lequel plusieurs variables sont à fixer (les bornes de potentiel, le régime, ...)



Figure 37 : Les supports pour a) piles boutons et b) pouchs cell (l'étau permettant de presser la pouch cell à 1,5 newton)

Le courant (A) à définir lors du test en cyclage est calculé d'après la capacité spécifique Cs (en mAh/g) suivante :

$$Cs = \frac{F \times x}{M \times 3,6} \tag{15}$$

Où

- F est la constante de Faraday (1F = 96500 C ; 1C = 1 A.s)
- x est le nombre d'électrons impliqués dans la demi-réaction concernée
- M est la masse molaire du matériau d'électrode (g/mol)

#### Références bibliographiques

- [1] T. Agilent, « Agilent 720/725 ICP-OES RELIABLE. PRODUCTIVE. ROBUST. » [En ligne]. Disponible sur: http://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-6497EN%20720-725\_ICP-OES\_LR.pdf.
- [2] T. Agilent, « Agilent 700 Series ICP Optical Emission Spectrometers User's Guide ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/Public/2301.pdf.
- [3] K. Nishikawa, T. Mori, T. Nishida, Y. Fukunaka, M. Rosso, et T. Homma, « In Situ Observation of Dendrite Growth of Electrodeposited Li Metal », J. Electrochem. Soc., vol. 157, n° 11, p. A1212-A1217, janv. 2010.

## Chapitre III

Synthèses par coprécipitation des différents matériaux du type Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> avec et sans gradient de concentration

# Chapitre III - Synthèses par co-précipitation des différents matériaux du type $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$ avec ou sans gradient de concentration.

#### I. Introduction

Dans ce chapitre nous nous intéresserons à décrire la méthode par co-précipitation permettant de synthétiser des matériaux présentant un gradient de concentration (GDC) de composition chimique moyenne Li<sub>1,1</sub>Ni<sub>0,27</sub>Mn<sub>0,47</sub>Co<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub>. Ces GDC sont constitués d'un cœur Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub> et d'une surface de composition enrichie en Co et en Ni. Au début de ce chapitre nous présenterons le matériau de cœur Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub>, nous verrons qu'il présente de très bonnes performances en cyclage (environ 250 mAh/g sur environ 100 cycles). Néanmoins, comme expliqué dans le chapitre I § II.2, il présente une faible tenue en puissance, il fait également l'objet de réorganisations structurales irréversibles en surface du fait d'une perte d'oxygènes (sa participation aux processus redox le rend instable en surface dans son état oxydé) et de chute continue du potentiel au cours du cyclage (et par conséquent de la densité d'énergie). Le but est donc d'enrichir la surface de Co et de Ni afin de se rapprocher d'une composition LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> en surface, notamment pour pallier aux problèmes de puissance et de perte d'oxygène. Ensuite, nous décrirons le protocole de synthèse que nous avons mis en place ainsi que les paramètres clefs (pH, débit, taille du réacteur) qu'il a fallu contrôler pour obtenir le gradient de concentration au sein des agrégats sphériques d'oxydes lamellaires. Puis, nous comparons les résultats obtenus, en termes d'analyses chimiques, de diffraction des rayons X, de microscopie et d'électrochimie, pour les différents matériaux à gradient de concentration ainsi que pour celui de composition homogène (cad sans gradient). Ce matériau permettra d'estimer l'impact du gradient.

## II. Synthèse et caractérisation du matériau de cœur du gradient de concentration : Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub>

## II. 1. Première étape de la synthèse : la formation du carbonate $Ni_{0,25}Mn_{0,75}CO_3$

La première étape de la synthèse par co-précipitation est la formation d'un carbonate de composition homogène. La synthèse de ce carbonate consiste à utiliser une seule solution initiale à base de sulfates de métaux et de l'introduire dans un réacteur de 500 ml. Afin de réguler le pH, on y ajoute une solution basique à base d'hydroxyde d'ammonium NH<sub>4</sub>OH et de carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (qui permet également la formation du carbonate). Cette solution est agitée et chauffée pendant plusieurs heures, avant d'être filtrée pour récupérer le précipité ainsi formé. Celui-ci est lavé dans 3 l d'eau distillée et séché à 80°C pendant une nuit. La solution de sulfates de nickel et de manganèse permet d'obtenir des espèces M<sup>2+</sup> en solution et l'ajout du carbonate de sodium permet de précipiter un carbonate de nickel et de manganèse divalents. Les études de ce matériau ont fait déjà l'objet de recherches au CEA et ont montré que le pH optimum est de 7,5 [1]-[2]. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature, pH 7-8 pour les matériaux riches en Li et en Mn [1], [3]–[8] alors que le pH est bien supérieur pour les matériaux riches en Ni [9]–[15], comme mentionné dans les tableaux 2, 3, 4, 5 et 6 du chapitre I.

La figure **38** montre le diffractogramme obtenu pour le carbonate Ni<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,75</sub>CO<sub>3</sub>, indexé dans le groupe d'espace  $R\overline{3}c$ . Sur cette même figure sont identifiées les raies (hkl) des pics les plus intenses. Ces données de diffraction montrent des pics larges (à titre d'exemple, la largeur à mi-hauteur FWHM de la raie (104) est de 0,74° (2 $\theta_{Cu}$ )) correspondants à un matériau peu cristallisé et/ou dont la taille des cristallites est très petite (130 Å). En effet, en appliquant la formule **16** de Scherrer, ci-dessous, sur la raie (104) du diagramme de diffraction des rayons X, on peut estimer la taille des domaines cristallins soit 130 Å dans le cas des particules du carbonate.

$$D = \lambda / (\beta_{mat} \cdot cos\theta) \tag{16}$$

Où :

- D est l'estimation de la taille du domaine cristallin
- $\lambda$  est la longueur d'onde de la radiation RX
- $\beta_{mat}$  est la largeur intégrale du pic de diffraction

-  $\theta$  est l'angle de Bragg

En toute rigueur, la largeur observée ( $\beta_{obs}$ ) d'un pic de diffraction est la somme de la contribution liée au matériau ( $\beta_{mat}$ ) et de la contribution d'origine instrumentale ( $\beta_{instr}$ ) :

$$\beta_{obs} = \beta_{inst} + \beta_{mat}$$

Cependant, dans le cas où nous voulons uniquement une estimation de la taille des domaines cristallins, la largeur instrumentale est négligeable donc nous considérons  $\beta_{obs} = \beta_{mat}$ 



Figure 38 : Diffractogramme du carbonate Ni<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,75</sub>CO<sub>3</sub> indexé dans le groupe d'espace R3c

Le tableau 7 compare les compositions chimiques expérimentales, déterminées par des analyses ICP, et théorique du carbonate. La composition chimique expérimentale ainsi proposée, Ni<sup>2+</sup><sub>0,23</sub>Mn<sup>2+</sup><sub>0,77</sub>CO<sub>3</sub>, est très proche de la composition théorique. L'analyse chimique par ICP a permis de déterminer le rapport molaire Ni/Mn, et de proposer la composition du carbonate en considérant la formule Ni<sup>II</sup><sub>1-y</sub>Mn<sup>II</sup><sub>y</sub>CO<sub>3</sub>. Cette formule a pu être confirmée en réalisant une analyse thermogravimétrique, décrite à la figure **39** et complémentaire de l'analyse ICP. En effet, elle permet de déterminer la quantité de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> libérée lors de la décomposition du carbonate, comme décrit ci-après par l'équation **17** :

Dans notre cas, le carbonate a subi une montée en température de 2°C/min jusqu'à 900°C, un palier de 7h à 900°C puis une descente rapide à environ 20°C/min. La perte de masse expérimentale est de 36%, elle est cohérente avec la valeur théorique attendue de 37,5%. Nous pouvons donc confirmer la formule du carbonate de Ni<sub>0,23</sub>Mn<sub>0,77</sub>CO<sub>3</sub>.

Analyse élémentaire par ICP	Ni/Mn	Formule chimique
Données expérimentales	0,29	Ni <sup>2+</sup> 0,23Mn <sup>2+</sup> 0,77CO3
Données théoriques	0,33	Ni <sup>2+</sup> 0,25Mn <sup>2+</sup> 0,75CO <sub>3</sub>

Tableau 7 : Rapport molaire Ni/Mn obtenu par une analyse élémentaire réalisée par ICP pour le carbonate Ni<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,75</sub>CO<sub>3</sub>. Sa composition est estimée en considérant la formule chimique Ni<sup>II</sup><sub>1-y</sub>Mn<sup>II</sup><sub>y</sub>CO<sub>3</sub>, les métaux de transition Ni et Mn étant divalents.



Figure 39 : Analyse thermogravimétrique permettant de déterminer la perte de masse associée à la décomposition du carbonate. Celui-ci est calciné à 900°C pendant 7h après une montée en température à 2°C/min

Le carbonate Ni<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,75</sub>CO<sub>3</sub> ainsi obtenu a été caractérisé par MEB, comme illustré à la figure **40**. Celle-ci démontre l'obtention d'une distribution d'agglomérats sphériques de tailles comprises entre 2 et 7 µm, avec des particules primaires de seulement quelques nm.



Figure 40 : Clichés MEB du carbonate Ni<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,75</sub>CO<sub>3</sub> ainsi obtenu à différents grossissements (a) X350, b) X10 000 et c) X50 000).

## II. 2. L'oxyde lamellaire riche en lithium et en manganèse Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub>: sa synthèse et la comparaison de ses propriétés avec la référence CEA

L'oxyde lamellaire Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub> a été obtenu par calcination du carbonate de métaux de transition précédemment synthétisé, Ni<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,75</sub>CO<sub>3</sub>, avec du carbonate de lithium Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (selon la stœchiométrie 1,2:0,8) : c'est la deuxième étape de la synthèse. Le traitement thermique est réalisé à 900°C pendant 24h, avec une montée en température de 2°C/min et une descente programmée à 20°C/min. Cet oxyde lamellaire, avant d'être synthétisé à l'ICMCB, a été développé et optimisé au CEA [1]-[2]. Le point de départ, indispensable, était donc de reproduire la synthèse de cet oxyde lamellaire à l'ICMCB et de qualifier les résultats obtenus en les comparant à ceux déjà rapportés par le CEA.

#### II. 2. 1. Identification de la phase

Ces deux matériaux, l'un synthétisé par l'équipe du CEA (nommé Réf LNM CEA [1]) et notre référence synthétisée à l'ICMCB (nommé LNM), sont comparés par diffraction des rayons X à la figure 41. Ces deux diffractogrammes sont très comparables même si ils ont été obtenus avec des diffractomètres différents, un Brüker D8 Advance pour le matériau Réf LNM CEA et un Siemens D5000 pour le matériau LNM. La faible largeur des pics de diffraction (par exemple, la largeur à mi-hauteur FWHM de la raie (104) est de 0,30° ( $2\theta_{Cu}$ ) pour LNM et 0,28° (20<sub>Cu</sub>) pour Réf LNM CEA), à l'exception des petites raies larges et peu intenses observées entre 20-35° (2θ<sub>Cu</sub>), témoigne du caractère bien cristallisé de ces matériaux synthétisés à haute température. De plus, le ratio des intensités des raies (003)/(104) (I<sub>003</sub>/I<sub>104</sub> ~ 1) est élevé et les raies (110) et (018) sont bien séparées (la largeur des raies de  $\sim 0.30^{\circ}$ ), ce qui suggère la formation d'une structure lamellaire avec peu ou pas de métaux de transition dans l'espace interfeuillet. Comme le montre l'encart de la figure 41, les raies de diffraction larges et peu intenses visibles entre 20-35° (20cu) sont attribuées aux pics de surstructure mettant en évidence un ordre cationique dans les feuillets mais l'absence d'ordre à longue distance le long de l'axe d'empilement de feuillets chex (comme expliqué dans le § II.2 du chapitre I). Il y a également des petits pics supplémentaires visibles dans ce même encart qui sont attribués à Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



Figure 41 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour le matériau Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub> synthétisé par l'équipe du CEA (Réf LNM CEA) et à l'ICMCB (LNM). Le diffractogramme Réf LNM CEA est enregistré entre 8 et 80° (2θ) avec un pas de 0,02° et un temps global d'acquisition de 26 min alors que celui de LNM est enregistré dans le domaine angulaire 10 - 80° (2θ), avec un pas de 0,02° et un temps global d'acquisition de 20° et un temps global d'acquisition de 63h.

Pour comparer avec plus de précisions les diagrammes de diffraction des rayons X de ces deux matériaux de composition  $Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,6}O_2$ , des affinements ont été menés par la méthode de *Le Bail* en utilisant le programme Fullprof afin de déterminer leurs paramètres de maille et de profil de raies (ces derniers ne seront pas discutés ici du fait des conditions d'acquisition différentes). Ces deux diffratogrammes peuvent être indexés en considérant une maille monoclinique (structure de type  $Li_2MnO_3$  décrite dans le groupe d'espace *C2/m*). Les deux affinements conduisent aux mêmes paramètres de maille suivants : *a* = 4,945(1) Å, *b* = 8,572(1) Å, *c* = 5,028(3) Å et  $\beta$  = 109,26(1) °. Ces analyses DRX suggèrent une grande similitude entre les deux matériaux. Ceci est conforté par les résultats des analyses

élémentaires menées par ICP qui sont rassemblés dans le tableau 8. Les compositions chimiques expérimentales ainsi déterminées pour ces deux matériaux sont en effet proches de la composition théorique Li<sup>+</sup><sub>1,20</sub>Ni<sup>2+</sup><sub>0,20</sub>Mn<sup>4+</sup><sub>0,60</sub>O<sub>2</sub>. L'analyse chimique par ICP a permis de déterminer les rapports molaires Li/(Ni+Mn) et Ni/Mn, et de proposer la composition des oxydes lamellaires en considérant la formule Li<sup>+</sup><sub>1+x</sub>(Ni<sup>II</sup><sub>y</sub>Ni<sup>III</sup><sub>z</sub>Mn<sup>IV</sup><sub>1-y-z</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>.

Analyse élémentaire	Li/(Ni+Mn)	Ni/Mn	Formule chimique
Données théoriques	1,5	0,33	$Li^{+}_{1,20}Ni^{2+}_{0,20}Mn^{4+}_{0,60}O_{2}$
Données expérimentales pour Réf LNM CEA	1,56	0,32	$Li^{+}_{1,22}Ni^{2+}_{0,15}Ni^{3+}_{0,03}Mn^{4+}_{0,59}O_{2}$
Données expérimentales pour LNM	1,54	0,30	$Li^{+}_{1,213}Ni^{2+}_{0,180}Ni^{3+}_{0,001}Mn^{4+}_{0,606}O_{2}$

Tableau 8 : Rapports molaires Li/(Ni+Mn) et Ni/Mn obtenus par des analyses élémentaires réalisées par ICP pour les deux matériaux de composition théorique Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub>. La composition des oxydes lamellaires est proposée en considérant la formule chimique Li<sub>1+x</sub>(Ni<sup>II</sup><sub>y</sub>Ni<sup>III</sup><sub>z</sub>Mn<sub>1-y-z</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> et les ions de transition Ni et Mn présents sont majoritairement respectivement aux degrés d'oxydation +2 et +4.

Comme expliqué dans le chapitre I § II. 2, les diagrammes des oxydes lamellaires riches en lithium peuvent être indexés selon deux mailles, la maille hexagonale (groupe d'espace  $R\overline{3}m$ ) et la maille monoclinique (groupe d'espace C2/m). L'intérêt de la maille monoclinique est permettre d'indexer les pics supplémentaires situés entre 20° et 30° ( $2\theta_{Cu}$ ) (ces pics ne sont par contre pas indexés dans le groupe d'espace  $R\overline{3}m$ ). Le diffractogramme LNM a été affiné par la méthode de *Rietveld* en respectant rigoureusement les mêmes étapes que celles

par la méthode de *Rietveld* en respectant rigoureusement les mêmes étapes que celles décrites dans le chapitre II § II. 4. 3. Le diffractogramme du matériau LNM a aussi été indexé en considérant une maille hexagonale décrite dans le groupe d'espace  $R\overline{3}m$  (figure 42). En effet, l'affinement selon cette maille hexagonale permet de déceler les échanges possibles entre les ions lithium et les ions nickel de l'espace feuillet (sur le site 3a des métaux de transition) et interfeuillet (site 3b). La comparaison des diffratogrammes expérimental et calculé est présentée à la figure 42 et les paramètres affinés sont donnés dans le tableau 9. Les facteurs de qualité ( $R_{wp} = 7,27\%$ ,  $R_{Bragg} = 7,92\%$  et  $\chi^2 = 17,1$ ) sont bons et la différence ( $I_{obs} - I_{cal}$ ) est bien minimisée. Pour le matériau de composition Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub>, l'affinement a conduit à la distribution cationique suivante : (Li<sub>0,995</sub>Ni<sub>0,005</sub>)<sub>3b</sub>(Li<sub>0,195</sub>Ni<sub>0,205</sub>Mn<sub>0,6</sub>)<sub>3a</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>6c</sub> (avec une très faible quantité de Ni dans l'espace interfeuillet).



Figure 42 : Affinements par la méthode *Rietveld* du diagramme de diffraction des rayons X du matériau LNM de composition théorique Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub> synthétisés par l'équipe de l'ICMCB.

Li <sub>1,2</sub> Ni <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,6</sub> O <sub>2</sub> synthétisé à 900°C pendant 24 heures à l'ICMCB										
Groupe d'espace : R3m										
a = b = 2,8579(2)	Å									
c = 14.252(1) Å										
		_			Taux	Taux				
Atome	Site	Pos	Positions de Wyckoff			d'occupation théorique				
Li (1)	3b	0	0	0,5	0,995(4)	1				
Ni (1)	3b	0	0	0,5	0,005(4)	0				
Ni (2)	3a	0	0	0	0,195(4)	0,2				
Li (2)	3a	0	0	0	0,205(4)	0,2				
Mn (1)	3a	0	0	0	0,600	0,6				
O (1)	6c	0	0	0,2582(4)	2,000	2				
Facteurs de qualité :										
R <sub>wp</sub> = 7,27% ; R <sub>Bragg</sub> = 7,92% ; χ <sup>2</sup> = 17,1										

Tableau 9 : Paramètres obtenus d'après les affinement par la méthode Rietveld du diagramme des rayons X dumatériau LNM de composition théorique Li1,2Ni0,2Mn0,6O2 synthétisés par l'équipe de l'ICMCB.

#### II. 2. 2. Morphologie des agrégats sphériques

Les clichés MEB obtenus pour ces deux matériaux avec des microscopes haute résolution (LEO 1530 de marque ZEISS) au CEA-Liten Grenoble (MINATEC) et 6700F à l'ICMCB (PLACAMAT) sont présentés à la figure 43. Ils montrent une morphologie des agglomérats et des particules primaires similaires pour les deux matériaux. En effet, une distribution d'agglomérats sphériques de tailles comprises entre 2 et 7  $\mu$ m, et constitués de particules primaires d'une centaine de nm.



Figure 43 : Clichés MEB des oxydes lamellaires de composition Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub> synthétisés a) au CEA (équipement Minatec LEO 1530) et b) à l'ICMCB (équipement de Placamat Jeol 6700F).

#### II. 2. 3. Le comportement en cyclage

Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement électrochimique de ces 2 matériaux en cyclage dans des batteries au lithium de type piles boutons. Le cyclage galvanostatique a été réalisé avec l'électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) dans EC:PC:DMC 1:1:3 dans la fenêtre de potentiel comprise entre 2,5 et 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li à un régime de C/10. Les performances électrochimiques sont très comparables. La courbe de première charge est caractérisée par une évolution continue du potentiel jusqu'à un plateau long et irréversible à 4,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li, qui s'explique par une extraction des ions lithium compensée par une oxydation

de l'anion oxygène [2]–[4]. Cette participation de l'oxygène aux processus redox peut être partiellement irréversible notamment en surface. La capacité de première charge est élevée, de l'ordre de 280-290 mAh/g comme illustré à la figure 44a. Une évolution irréversible entre la première charge et la première décharge est visible, cette capacité de première décharge atteint les 210-220 mAh/g (figure 44a). Lors des cycles suivants, ces capacités seront réversibles pour atteindre des capacités tout à fait intéressantes de 250 mAh/g après 80 cycles (figure 44b). Néanmoins, il s'opère une réorganisation cationique qui implique une chute de potentiel (figure 44c). Cette chute de potentiel même associée à une forte capacité va engendrer une chute de densité d'énergie. La figure 44b met en évidence également une très bonne efficacité coulombique sur 80 cycles, correspondant au rapport entre la capacité de décharge (la capacité restituée par l'accumulateur en mode générateur), et la capacité de charge (celle qu'il faut fournir pour la charge).



Figure 44 : Comparaison des performances électrochimiques des deux matériaux de composition Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub> obtenus pour l'un au CEA (Réf LNM CEA) et pour l'autre à l'ICMCB (LNM) ; a) Courbes électrochimiques de charge et de décharge (1<sup>er</sup> cycle), b) évolution de la capacité de décharge au cours du cyclage et efficacité coulombique, et c) évolution du potentiel moyen de décharge et de charge en insert. Tests électrochimiques réalisés avec un électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) dans EC:PC:DMC 1:1:3 dans la fenêtre de potentiel comprise entre 2,5 et 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li à un régime de C/10. Le matériau Réf LNM CEA a été testé sur des bancs de cyclage Arbin, tandis que le LNM a été testé sur un banc VMP (Biologic)

**Chapitre III –** Synthèses par co-précipitation des différents matériaux du type Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> avec ou sans gradient de concentration

En conclusion, la synthèse par co-précipitation de la phase Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub> de composition homogène (sans gradient de concentration) est maitrisée avec des propriétés contrôlées en termes de compositions, de structures, de propriétés électrochimiques et physico-chimiques, et compatibles avec l'état de l'art. La suite de ce chapitre est consacrée à développer la synthèse d'un matériau présentant un gradient de concentration, avec au cœur Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub> et en surface une composition enrichie en Co et en Ni.

# III. La mise au point du protocole de synthèse des gradients de concentration de composition chimique moyenne Li<sub>1,1</sub>Ni<sub>0,27</sub>Mn<sub>0,47</sub>Co<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub>

#### III. 1. Le protocole expérimental

Afin d'optimiser la synthèse du GDC, le protocole expérimental a été adapté notamment pour la première étape de la synthèse qui permet la formation du carbonate de métaux de transition. Ce protocole expérimental permet ainsi de prédire le GDC en métaux de transition au sein des agglomérats sphériques. La méthode par co-précipitation a été utilisée, et le protocole est illustré dans les figures **45** et **46**. Une solution B (de composition définie en Ni, Co et Mn) est introduite dans une solution A (dont la composition en Ni, Co et Mn varie avec le temps), cette dernière est ensuite introduite dans le réacteur. Le réacteur est alimenté par une solution A qui s'enrichit en Co au cours du temps, au dépend du Mn : les agrégats sphériques croissent à partir d'un cœur constitué de Ni et de Mn jusqu'à une surface enrichie en Ni et Co. A chaque instant, la composition en métaux de transition à la surface des sphères peut être considérée comme étant la même que la composition en métaux de transition alors introduite dans le réacteur, en considérant que la précipitation est totale et que sa cinétique est suffisamment rapide.

**Chapitre III** – Synthèses par co-précipitation des différents matériaux du type Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> avec ou sans gradient de concentration



Figure 45 : Schéma illustratif du dispositif expérimental mis en place autour du réacteur pour permettre la synthèse d'un carbonate par co-précipitation et présentant un gradient de concentration



Figure 46 : Photo du dispositif expérimental, comparative du schéma illustratif.

Le calcul de la concentration des métaux de transition introduits dans le réacteur est donné en effectuant une balance molaire d'entrée/sortie dans la solution A. Les variables sont définies comme décrit ci-dessous :

Qa : Débit d'injection de la solution A dans le réacteur (ml/min)

Ca : Concentration des espèces qui alimentent le réacteur (mol/l)
Q<sub>b</sub> : Débit d'injection de la solution B dans la solution A (ml/min)

C<sub>b</sub>: Concentration des espèces qui alimentent la solution A (mol/l)

t: Temps (min)

V : Volume de la solution A dans le flacon, volume constant lors de l'ajout de la solution B (ml)

La balance molaire d'entrée/sortie dans la solution A en fonction du temps résulte de l'expression suivante :

$$\frac{d(C_a V)}{dt} = Q_b C_b - Q_a C_a \tag{18}$$

L'équation obtenue est donc :

$$\frac{d(C_a)}{dt} = \frac{Q_b C_b - Q_a C_a}{V}$$
(19)

Après reformulation, on obtient une équation différentielle du premier ordre avec coefficient constant et avec second membre. L'équation différentielle est la suivante :

$$\frac{d(C_a)}{dt} + \frac{Q_a C_a}{V} = \frac{Q_b C_b}{V}$$
(20)

Ou encore :

$$\frac{d}{dt}(C_a) + \frac{Q_a}{V}C_a = \frac{Q_b C_b}{V}$$
(21)

Il est donc possible de connaitre les concentrations A de toutes les espèces X introduites dans le réacteur en fonction du temps par résolution de l'équation (21). La solution de cette équation différentielle du premier ordre avec coefficient constant et avec second membre est du type :

$$C_{ax}(t) = K_x e^{\frac{-Qa}{V}t} + C_b$$
<sup>(22)</sup>

Les variables  $Q_a$ , V et  $C_b$  sont constantes et bien connues. A t = 0, la constante K<sub>x</sub> de toutes les espèces X peut être déterminée :

$$K_x = C_{ax}(0) - C_b \tag{23}$$

Avant d'introduire la solution B dans la solution A, il y a un délai de quelques secondes noté  $\delta t$ , ainsi avant ce délai les concentrations des solutions sont  $C_{Mn} = 1,5 \text{ mol/l}, C_{Ni} = 0,5 \text{ mol/l}$  et  $C_{Co} = 0 \text{ mol/l}$ . Puis après ce délai, les solutions de l'équation différentielle correspondantes aux concentrations des différentes espèces en fonctions du temps peuvent s'écrire :

$$C_{ax}(t) = (C_{ax}(0) - C_b)e^{-\frac{Q_a}{V}(t - \delta t)} + C_b$$
(24)

Ces concentrations peuvent être converties en nombre de mole  $n_{ax}$  soit  $n_{Ni}$ ,  $n_{Mn}$  et  $n_{Co}$  avec  $n = n_{Ni} + n_{Mn} + n_{Co}$  permettant ainsi de tracer le titre molaire  $t_m$  en fonction du temps de toutes les espèces par l'expression suivante :

$$t_m = \frac{n_x}{n} \tag{25}$$

Au commencement du processus, une solution aqueuse 2 mol/l А à de NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O/MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (Ni:Mn = 0,25:0,75 en ratio molaire) est introduite dans le réacteur et placée sous agitation à 200 tours par minute. Après un délai de quelques secondes, une solution aqueuse B à 2 mol/l de NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O/MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O/CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (Ni:Mn:Co = 0,33:0,33:0,33) est introduite dans la solution A afin de modifier continûment sa concentration en métaux avant son introduction dans le réacteur. Les débits d'injection des solutions A et B sont de 14 ml/min (ils ont été choisis égaux). Une solution de 1,8 mol/l de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> avec un agent chélatant NH<sub>4</sub>OH de 0,4 mol/l est introduite dans ce réacteur afin de faire précipiter le carbonate et de réguler le pH à 7,5. La température est maintenue dans le réacteur à 50°C grâce à un bain thermostaté. En considérant que la concentration des métaux de transition introduits dans le réacteur reflète directement la composition des carbonates précipités à la surface de la sphère, nous pouvons ainsi connaitre le profil du gradient de concentration présent dans les sphères en traçant le titre molaire t<sub>m</sub> des espèces Ni, Mn et Co en fonction du temps comme illustré sur la figure 47.



Figure 47 : Evolution du titre molaire t<sub>m</sub> du Ni, Mn et Co en fonction du temps. La composition à t = 0 (Ni<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,75</sub>CO<sub>3</sub>) correspond au titre molaire de la solution A initiale (t<sub>m</sub>Ni = 0,25 ; t<sub>m</sub>Mn = 0,75 ; t<sub>m</sub>Co = 0), elle est introduite dans un réacteur de 500 ml à un débit de 14 ml/min. Avec un délai de quelques secondes, la solution B est introduite continûment dans la solution A avec le même débit de 14 ml/min. Le volume initial V de la solution A est de 40 ml et celui de la solution B de 50 ml. La composition finale correspond à Ni<sub>0,29</sub>Mn<sub>0,53</sub>Co<sub>0,18</sub>CO<sub>3</sub> (t<sub>m</sub>Ni = 0,29; t<sub>m</sub>Mn = 0,53 ; t<sub>m</sub>Co = 0,18).

Ce modèle montre qu'en partant d'une solution A correspondant à la composition de cœur, soit Ni:Mn = 0,25:0,75, et d'une solution B de composition telle que Ni:Mn:Co = 0,33:0,33:0,33, nous pouvons estimer, dans l'hypothèse d'une précipitation immédiate et complète des espèces introduites dans le réacteur, la formation en surface d'un carbonate de composition Ni<sub>0,32</sub>Mn<sub>0,41</sub>Co<sub>0,27</sub>CO<sub>3</sub>.

### III. 2. Etude par analyse élémentaire ICP des solutions lors de la coprécipitation à la fin de la réaction

D'après la figure 47 de la partie III.1 du chapitre 3 qui estime l'évolution du titre molaire du Ni, Mn et Co au fil de la réaction, les concentrations en métaux de transition seraient respectivement de 0,29 mol/l, 0,53 mol/l, et 0,18 mol/l pour les ions Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup> en fin de réaction. Des analyses élémentaires menées par ICP ont permis de montrer que la solution A contient bien en fin de réaction ces métaux à des concentrations de 0,32 mol/l, 0,39 mol/l et 0,29 mol/l qui sont en très bon accord avec la théorie, et avec la composition de surface attendue.

Des analyses élémentaires ont également été réalisées sur le surnageant afin de déterminer la présence éventuelle de quantités résiduelles de métaux en solution et qui n'auraient donc pas réagi lors de la synthèse. Ces quantités molaires sont négligeables, de l'ordre de 0,0075 mol de Ni, 0,0023 mol de Mn et 0,0015 mol de Co. Ces quantités molaires mesurées permettent de remonter au pourcentage de perte de ces métaux dans le surnageant, soit 8%, 2% et 3% de perte de Ni, Mn et Co respectivement. Ces analyses confirment donc que tous les ions précipitent au cours de la réaction.

Enfin, comme rapporté dans le tableau **10** l'analyse ICP du précipité récupéré après séchage a permis de déterminer sa composition chimique expérimentale Ni<sup>2+</sup><sub>0,29</sub>Mn<sup>2+</sup><sub>0,53</sub>Co<sup>2+</sup><sub>0,18</sub>CO<sub>3</sub>, qui est en bon accord avec celle attendue.

Analyses élémentaires	Ni/Mn	Ni/Co	Mn/Co	Formule chimique
Données expérimentales	0,55	1,62	2,93	Ni <sup>2+</sup> 0,29Mn <sup>2+</sup> 0,53Co <sup>2+</sup> 0,18CO3
Données théoriques	0,56	1,61	2,89	Ni <sup>2+</sup> 0,293Mn <sup>2+</sup> 0,525Co <sup>2+</sup> 0,182CO3

Tableau 10 : Rapports molaires Ni/Mn, Ni/Co et Mn/Co déterminés par des analyses élémentaires menées par ICP sur le précipité récupéré après séchage

### III. 3. Optimisation des paramètres de synthèse pH et débit

#### III. 3. 1. Identification des phases

Les six matériaux présentés dans la suite ont été obtenus en deux étapes comme décrit précédemment, avec tout d'abord la synthèse du carbonate par co-précipitation puis sa calcination à haute température en présence de carbonate de lithium. Les paramètres qui ont été optimisés pour la première étape de la synthèse sont le pH (7,5 et 8), le débit (14 ml/min et 1,3 ml/min) et la taille du réacteur (0,5 l et 2 l). Lors de la deuxième étape, tous les carbonates ainsi obtenus ont été calcinés avec Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pendant 24hrs à 900°C sous air. La notation de ces matériaux est définie de la façon suivante : NOM-pH-Débit-Volume du réacteur (voir le tableau 11). Le tableau 11 montre que la première synthèse a été réalisée dans un réacteur de 0,5 l, à pH 7,5 et avec des débits d'injection des solutions de 14 ml/min. Le matériau ainsi obtenu est GDC-7,5-14-0,5. Néanmoins, plus le volume du réacteur est petit, plus la durée de l'ajout des sulfates est faible et donc moins l'évolution de la composition du GDC est grande et linéaire. Afin de mieux contrôler la formation du GDC, il a donc très rapidement été décidé d'utiliser un réacteur de 2 l. Le dernier matériau nommé homogène-7,5-1,3-2 a été obtenu à partir d'un carbonate homogène de composition identique à la composition moyenne du GDC mais sans gradient. Ce matériau de composition homogène permet d'estimer l'impact du gradient de concentration, du moins dans ces conditions de synthèse.

Notation	рΗ	Débit (ml/min)	Réacteur (I)
GDC-7,5-14-0,5	7,5	14	0,5
GDC-7,5-14-2	7,5	14	2
GDC-8-14-2	8	14	2
GDC-7,5-1,3-2	7,5	1,3	2
GDC-8-1,3-2	8	1,3	2
Homogène-7,5-1,3-2	7,5	1,3	2

 Tableau 11 : Récapitulatif des synthèses réalisées pour l'obtention des GDC et de la composition homogène en fonction des paramètres de synthèse que sont le volume du réacteur, le pH et le débit.

Les diffractogrammes obtenus pour les six matériaux issus de ces synthèses en deux étapes sont présentés à la figure **48** et sont typiques d'oxydes lamellaires. La présence des pics de surstructure visibles entre 20° et 25° sur la figure **48** suggère que ce sont en partie des oxydes lamellaires surlithiés. Cependant, les diffractogrammes révèlent également la présence d'une

phase spinelle de type LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dont les pics de diffraction sont indexés par les tirets noirs sur la figure 48. A pH = 7,5, la quantité de phase spinelle est plus élevée qu'à pH = 8, et plus particulièrement pour le matériau GDC-7,5-14-0,5 comme cela apparait clairement sur l'encart de la figure 48 avec le pic à 30,9° ( $2\theta_{Cu}$ ). De plus, le ratio des intensités des raies (003)/(104) est similaire d'une synthèse à l'autre ( $I_{003}/I_{104} \sim 1,40$ ), ce qui suggère la formation d'une structure lamellaire avec peu ou pas de métaux de transition dans l'espace interfeuillet. Les raies (110) et (018) sont bien séparées (la largeur des raies FWHM<sub>110</sub> ~ 0,30° et FWHM<sub>018</sub> ~ 0,20°). Les résultats des analyses élémentaires réalisées par ICP pour déterminer la composition cationique de ces matériaux sont rassemblés dans le tableau 12. Comme visible sur la figure 48, tous ces matériaux présentent à la fois une phase de type lamellaire surlithiée et une phase de type spinelle, dans des proportions différentes, et peuvent être décrits par la formule :  $(1-y)Li_{1+x}M_{1-x}O_2$ ,  $yLiM_2O_4$ , avec un ratio Li/M > 1 pour  $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$  et un ratio Li/M < 1pour LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Le matériau GDC-7,5-14-0,5 présente un large déficit en lithium (Li/M = 0,84), en bon accord avec la présence de la phase de type spinelle beaucoup plus importante que pour les autres matériaux. En effet, les analyses ICP des autres matériaux montrent un ratio Li/M compris entre 1,06 et 1,13.



Figure 48 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les différents matériaux de type GDC et de la composition homogène synthétisés dans différentes conditions (celles-ci sont rappelées par le biais de leur nom NOM-pH-débit-volume du réacteur).

Matériau	Li/M avec M = Ni, Mn, Co	Ni/Mn	Ni/Co	Mn/Co	Composition cationique
GDC-7,5-14-0,5	0,84	0,43	2,00	4,69	$Li^{+}_{0,91}Ni^{2+}_{0,28}Mn^{3+}_{0,55}Mn^{4+}_{0,11}Co^{3+}_{0,14}$
GDC-7,5-14-2	1,06	0,51	1,57	3,06	$Li^{+}{}_{1,03}Ni^{2+}{}_{0,27}Mn^{3+}{}_{0,20}Mn^{4+}{}_{0,33}Co^{3+}{}_{0,17}$
GDC-8-14-2	1,10	0,55	1,49	2,71	$Li^{+}{}_{1,05}Ni^{2+}{}_{0,27}Mn^{3+}{}_{0,13}Mn^{4+}{}_{0,37}Co^{3+}{}_{0,18}$
GDC-7,5-1,3-2	1,10	0,56	1,53	2,75	$Li^{+}_{1,05}Ni^{2+}_{0,28}Mn^{3+}_{0,12}Mn^{4+}_{0,37}Co^{3+}_{0,18}$
GDC-8-1,3-2	1,13	0,54	1,56	2,87	$Li^{+}{}_{1,06}Ni^{2+}{}_{0,27}Mn^{3+}{}_{0,11}Mn^{4+}{}_{0,39}Co^{3+}{}_{0,17}$
Homogène-7,5-1,3-2	1,12	0,52	1,64	3,18	$Li^{+}_{1,05}Ni^{2+}_{0,27}Mn^{3+}_{0,14}Mn^{4+}_{0,37}Co^{3+}_{0,17}$

Tableau 12 : Analyses élémentaires réalisées par ICP pour les différents matériaux de type GDC et de la composition homogène synthétisés dans différentes conditions (celles-ci sont rappelées par le biais de leur nom NOM-pH-débit-volume du réacteur).

Les paramètres de maille des différentes phases (lamellaire et spinelle) constitutives des matériaux ont pu être affinés par la méthode de Le Bail. Un exemple d'affinement est donné à la figure 49 et les paramètres ainsi obtenus sont donnés dans le tableau 13. La phase lamellaire a été indexée en considérant une maille hexagonale (décrite dans le groupe d'espace  $R_3^3m$ ) car les pics supplémentaires de la surstructure sont trop larges pour que leur profil puisse être bien pris en compte. La phase spinelle est, quant à elle, indexée dans une maille cubique (décrite dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ). Les paramètres de maille de la phase lamellaire ainsi que ceux de la phase spinelle sont relativement proches pour tous les matériaux (a = b ~ 2,858 Å et c ~ 14,263 Å pour la phase lamellaire et a = b = c ~ 8,140 Å pour la phase spinelle). Seul, le matériau GDC-7,5-14-0,5 affiné avec une phase lamellaire et 2 phases spinelles, présentent des paramètres de maille différents (a = b = 2,8488(5) Å et c = 14,258(3) Å pour la phase lamellaire et a = b = c = 8,175(1) et 8,197(3) Å pour les phases spinelles). Le rapport c/a pour la phase lamellaire est proche de 5, ce qui démontre que cette phase est bien lamellaire (dans le cas d'une phase spinelle indexée dans le groupe d'espace  $R\overline{3}m$  le ratio c/a est proche de 4,9). Ces matériaux n'ont pas pu être affinés par la méthode Rietveld car nous avons une méconnaissance de la composition de chacune des phases constituant les matériaux du type gradient.



Figure 49 : Affinements par la méthode de Le Bail du diagramme de diffraction des rayons X du matériau homogène-7,5-1,3-2 de composition théorique Li<sub>1,1</sub>Ni<sub>0,27</sub>Mn<sub>0,47</sub>Co<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub>.

Matériaux	Phase (groupe d'espace)	a = b (Å)	c (Å)	c/a	Volume de la maille (ų)	R <sub>wp</sub> (%)	χ²
Homogène-7.5-	Lamellaire (R $\overline{3}$ m)	2,8567(3)	14,260(3)	4,99	100,78(3)	172	2 74
1,3-2	Spinelle (Fd $\overline{3}$ m)	8,14	2(1)	-	539,7(1)	,, <u>-</u>	2,14
	Lamellaire (R $\overline{3}$ m)	2,8605 (3)	14,245(3)	4,98	100,94(3)	16.0	2.22
GDC-0-1,3-2	Spinelle (Fd $\overline{3}$ m)	8,13	7(1)	-	538,7(1)	,0	_,
GDC-7,5-1,3-2	Lamellaire (R3m)	2,8576(3)	14,269(3)	4,99	100,90(3)	20.2	2.85
	Spinelle (Fd $\overline{3}$ m)	8,139(1)		-	539,3(1)	_0, <b>_</b>	_,50
	Lamellaire (R $\overline{3}$ m)	2,8605(4) 14,263(4		4,98	101,07(3)	23.0	2 58
GDC-0-14-2	Spinelle (Fd $\overline{3}$ m)	8,140(1)		-	539,4(1)	20,0	2,00
000 75 14 2	Lamellaire (R $\overline{3}$ m)	2,8584(4)	14,277(4)	4,99	101,03(4)	20.2	2 82
GDC-7,5-14-2	Spinelle (Fd $\overline{3}$ m)	8,144(1)			540,1(1)		2,02
GDC-7,5-14-0,5	Lamellaire (R3m)	2,8488(5)	14,258(3)	5,00	100,21(3)		
	Spinelle 1 (Fd $\overline{3}$ m)	8,175(1) 8,197(3)		-	546,4(1)	22,8	2,29
	Spinelle 2 (Fd $\overline{3}$ m)			-	550,9(4)		

Tableau 13 : Paramètres obtenus d'après les affinement par la méthode *Le Bail* des diagrammes de rayons X des matériaux à GDC et de la composition homogène de composition théorique Li<sub>1,1</sub>Ni<sub>0,27</sub>Mn<sub>0,47</sub>Co<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub>.

#### III. 3. 2. La morphologie des agrégats

La taille ainsi que la morphologie des particules primaires et des agglomérats sphériques ont été analysées par microscopie électronique à balayage. La figure 50 donne une comparaison des clichés MEB observés pour les six matériaux. Pour les matériaux synthétisés dans le réacteur de 2 l, la taille des agglomérats sphériques obtenus par coprécipitation avec une injection des solutions à débit rapide est de 1 à 2 µm, tandis qu'elle atteint 10 µm de diamètre lors de l'injection des solutions à un débit lent. L'ajout rapide des sulfates entraine la formation de multiples petits agglomérats sphériques en favorisant la nucléation, alors que l'ajout lent des sulfates donne le temps aux agglomérats de croitre en permettant ainsi la formation d'un gradient linéaire de concentration. Les composés synthétisés à pH = 8 sont caractérisés par des agglomérats sphériques fissurés présentant une distribution hétérogène de tailles et de formes. A pH = 7,5 la morphologie des agglomérats est beaucoup plus homogène, et ceux-ci paraissent plus denses sans la formation de fissures. La taille des particules primaires qui les composent est de l'ordre d'une centaine de nm. Dans le cas du matériau GDC-7,5-14-0,5 synthétisé dans le réacteur de 0,5 l, la distribution des agrégats sphériques est très hétérogène et la forme facettée de certaines particules primaires de quelques µm conforte la présence de la phase de type spinelle (phase décrite dans le

groupe d'espace cubique  $Fd\bar{3}m$ ) déjà identifiée par DRX. Cette forme facettée particulière à la phase spinelle est également rapporté dans la littérature dans les travaux de Wang et al. [19] ou dans ceux de Kiziltas-Yavuz et al. [20]. La taille approximative des agglomérats sphériques de la composition homogène est de l'ordre de 7µm, légèrement plus petite que celle observée pour le matériau GDC-7,5-1,3-2. Cependant, la taille des particules primaires semble être identique pour ces composés, d'environ une centaine de nm.



Figure 50 : Clichés MEB obtenus pour les différents matériaux de type GDC et de la composition homogène synthétisés dans différentes conditions (celles-ci sont rappelées par le biais de leur nom NOM-pH-débit-volume du réacteur).

#### III. 3. 3. Le comportement en cyclage

Six de ces matériaux ont ensuite été testés en piles boutons face au lithium métal avec l'électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) dans EC:PC:DMC 1:1:3 dans la fenêtre de potentiel (2,5 - 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li) à un régime de C/10. Les résultats obtenus sont comparés à la figure 51. Pour comparaison, le premier cycle de charge/décharge de ces six matériaux est reporté à la figure 51a. Les capacités de première charge sont de 240, 242, 258, 270 et 275 mAh/g respectivement pour les matériaux GDC-7,5-14-2, GDC-8-14-2, GDC-7,5-1,3-2, GDC-8-1,3-2 et homogène-7,5-1,3-2. La signature électrochimique de ces matériaux lors de la première charge confirme l'obtention de matériaux composites, avec la présence majoritaire de la phase oxyde lamellaire riche en lithium (présence du plateau à 4,6 V et sa disparition lors de la première décharge). On peut noter une amélioration de la capacité de première charge lors de la diminution de débit. Si l'on étudie à présent la dérivée du premier cycle électrochimique par rapport au potentiel (figure 51b). Les dérivées des deux matériaux GDC-7,5-1,3-2 et homogène-7,5-1,3-2 semblent être identiques (figure 51b). Néanmoins pour le reste des autres matériaux, on remarque qu'elles sont toutes différentes lors de la première charge, ceci confirmant, encore une fois, l'obtention de matériaux de compositions et de structures différentes. Tandis que les dérivées de la première décharge de ces matériaux tendent à être similaires, excepté pour le GDC-8-14-2. Enfin, les courbes de cyclage nous permettent de comparer les performances électrochimiques en décharge de ces cinq matériaux au cours de 50 cycles (figure 51c). Les matériaux GDC-7,5-14-2, GDC-7,5-1,3-2, GDC-8-1,3-2 et homogène-7,5-1,3-2 présentent de bonnes tenues en cyclage de 88%, 89%, 86% et 92% respectivement. Tandis que le matériau GDC-8-14-2, présente une tenue en cyclage plus faible de 78%. De plus, les capacités de première décharge sont nettement meilleures pour les matériaux synthétisés à débit lent qu'à débit rapide, puisque les capacités de décharge sont de 202-205 mAh/g pour les débits lents alors que les débits rapides atteignent 195-200 mAh/g les premiers cycles. En ce qui concerne les performances électrochimiques du matériau GDC-7,5-14-0,5, très riche en phase spinelle, la courbe de dérivée obtenue est identique à celle du matériau LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> désordonné montrée dans les travaux de Patoux et al. [21]. Ainsi, les résultats de première charge/décharge sont respectivement de 92 mAh/g et 74 mAh/g pour atteindre des capacités de décharge de 120 mAh/g après 45 cycles, soit des capacités très faibles comparées à celles rapportées dans la littérature. Ceci peut s'expliquer par le faite que la spinelle est de type haut potentiel, elle doit être cyclée jusqu'à 5V pour récupérer sa pleine capacité. De plus, cette phase spinelle comme montré par l'équipe de Patoux et al. est très désordonnée, elle ne peut donc pas atteindre les capacités que l'on peut trouver dans la littérature [22].



Figure 51 : Comparaison des résultats électrochimiques obtenus pour les matériaux à GDC synthétisés dans différentes conditions (rappelées par le biais de leur nom NOM-pH-débit-volume du réacteur) : a) courbes électrochimiques de premières charge et décharge, b) dérivées correspondantes et c) évolution de la capacité réversible et de l'efficacité coulombique au cours du cyclage. Tests électrochimiques réalisés avec un électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) dans EC:PC:DMC 1:1:3 dans la fenêtre de potentiel 2,5 - 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li à un régime de C/10.

L'étude de l'influence de ces paramètres de synthèse a montré qu'un pH de 7,5 permet d'obtenir une morphologie contrôlée avec la formation d'agglomérats sphériques. Le débit lent de 1,3 ml/min et un volume de réacteur de 2 l permettent l'obtention d'agglomérats de tailles suffisantes pour contrôler la formation d'un GDC linéaire. Nous avons donc choisi dans la suite de ce travail de nous intéresser exclusivement au matériau GDC-7,5-1,3-2 dont les paramètres de synthèse sont un pH de 7,5, des débits d'injection de 1,3 ml/min et un volume de réacteur de 2 l. De plus, les résultats relativement comparables du matériau à gradient GDC-7,5-1,3-2 et du matériau homogène-7,5-1,3-2 en termes de composition, de morphologie, de structures et de propriétés électrochimiques permettent déjà de suggérer que le matériau à gradient a tendance à s'homogénéiser durant la calcination à 900°C. Pour confirmer cette hypothèse, des analyses de microscopie couplée EDX et des analyses microsonde ont été réalisées sur le carbonate (avant calcination) et sur l'oxyde lamellaire (après calcination). Les résultats seront présentés dans la partie suivante.

## III. 4. Identification du gradient de concentration dans le carbonate et dans l'oxyde lamellaire par MEB-EDX et EPMA

La caractérisation des échantillons par microscopie électronique à balayage couplée EDX (MEB-EDX) ou encore microsonde (EPMA) a demandé la mise en place d'une préparation adéquate de l'échantillon afin de pouvoir caractériser correctement le GDC à l'intérieur des agglomérats. Les échantillons utilisés pour l'analyse sont préparés à l'aide d'un système permettant de polir en section les agglomérats sphériques, un cross section polisher (voir chapitre II, § III.1.1.) qui permet de ne pas détériorer les agglomérats lors de l'abrasion par le faisceau d'ions argon : il n'y a par exemple pas d'arrachage des particules primaires. Des analyses par MEB-EDX et par microsonde ont été réalisées sur le carbonate et l'oxyde lamellaire correspondant au matériau GDC-7,5-1,3-2 afin de comparer le gradient de concentration avant et après le traitement thermique à haute température. Les résultats rassemblés sur les figures 52 et 53 correspondent aux analyses par microsonde (figures 52a et 53a) et MEB-EDX (figures 52b et 53b) réalisées sur plusieurs sphères d'un même échantillon, elles permettent de montrer l'homogénéité du matériau. Les figures 52 et 53 montrent une évolution du pourcentage atomique des 3 espèces Ni, Mn et Co au sein des agrégats sphériques pour l'oxyde lamellaire calciné à 900°C pendant 24hrs (figure 52) et dans le précurseur carbonate correspondant (figure 53). La distribution du Mn, Ni et Co est globalement homogène dans la sphère, de l'ordre de 65% de Mn, 20% de Ni et 15% de Co. Ces résultats confirment donc l'absence de GDC après calcination à haute température. Cependant, comme en témoignent les résultats présentés à la figure 53, le GDC est bien

présent initialement dans le carbonate avant calcination. En effet, il y a une augmentation du Mn de 45% à 85%, et une diminution du Ni de 32% à 12% ainsi que du Co de 25% à 2%, de la surface au cœur de l'agrégat sphérique. Ces résultats démontrent donc qu'à haute température lors de la calcination, il y a une diffusion des métaux de transition au sein de l'agrégat et une disparition du GDC.

Selon le protocole expérimental décrit à la partie III.1 et en considérant la précipitation immédiate et complète de toutes les espèces cationiques, la composition du cœur des agrégats sphériques devrait être de 25% de Ni et 75% de Mn, tandis que celle de la surface serait de 32% de Ni, 41% de Mn et 27% de Co. Les résultats de la microsonde suggèrent que le cœur des agglomérats serait plus riche en Mn (85% au lieu de 75% comme attendu) et a fortiori plus pauvre en Ni (12% au lieu de 25%). En surface, les mêmes tendances sont observées.



Figure 52 : Evolution du pourcentage atomique du Mn, Ni et Co au sein des agglomérats sphériques du GDC-7,5-1,3-2 pour les matériaux lithiés (obtenu après un traitement thermique à 900°C) (a) pour les analyses EPMA et
(b) pour les analyses MEB-EDX. Des images de l'agrégat sphérique sont montrées en haut à gauche et les spectres EDX (uniquement pour le MEB-EDX) sont montrés pour chaque analyse.



Figure 53 : Evolution du pourcentage atomique du Mn, Ni et Co au sein des agglomérats sphériques du GDC-7,5-1,3-2 pour le précurseur carbonate (a) pour l'analyse EPMA et (b) pour l'analyse MEB-EDX. Des clichés de l'agrégat sphérique sont montrés en haut à gauche et les spectres EDX (uniquement pour le MEB-EDX) sont montrés pour chaque analyse.

### **IV. Conclusions**

L'oxyde lamellaire Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub> qui est le point de départ de cette étude montre de très bonnes performances en cyclage (250 mAh/g) ainsi qu'une très bonne morphologie sphérique. Le contrôle de la sphéricité des agrégats est essentiel pour développer la synthèse de gradients de concentration. En effet, l'idée était de pouvoir réaliser un matériau de morphologie sphérique présentant un gradient de concentration avec un cœur riche en Li et en Mn proche de la composition du Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub> pour ces bonnes capacités en cyclage et une surface plus riche en Ni et Co proche de la composition LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> afin de pallier aux problèmes d'instabilité de surface et de puissance que peut rencontrer le Li<sub>1,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>2</sub>.

Afin de pouvoir réaliser cette étude, un protocole de synthèse du carbonate (précurseur du matériau) a été établi, mettant en œuvre plusieurs dizaines de synthèses différentes faisant varier notamment les paramètres pH, débit et volume du réacteur. Ces paramètres sont en effet ceux qui se sont révélés avoir le plus d'impact sur la synthèse. Afin d'obtenir avec succès la bonne composition de notre gradient de concentration, un protocole expérimental a été développé et a permis de comparer notre gradient de concentration expérimental du carbonate (obtenu par EPMA ou MEB) avec celui théorique. Nous avons montré, grâce à ce protocole, que les réactions au sein de notre réacteur étaient totales et quasi instantanées.

Les matériaux lithiés, obtenus par calcination du carbonate avec Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, issus des différentes synthèses ont été comparés et se sont révélés être très différents en termes de morphologie, composition (avec notamment la présente d'impureté de type spinelle) et performances électrochimiques. Le tableau 14 récapitule les résultats obtenus suite à la caractérisation des différents matériaux. Ils ont ensuite été caractérisés par microscopie (EPMA et MEB), ces études ont mis en évidence une diffusion des métaux de transition au sein des agglomérats lors du traitement thermique. Afin de contrôler et/ou limiter cette diffusion au sein des agglomérats sphériques, une étude poussée a été mise en œuvre en jouant sur la température du traitement thermique et la durée du palier et fera l'objet du chapitre suivant. Nous avons donc choisi dans la suite de ce travail de nous intéresser exclusivement aux matériaux issus du carbonate dont les paramètres de synthèse sont un pH de 7,5, des débits d'injection de 1,3 ml/min et un volume de réacteur de 2 l.

Matériaux	Phase (groupe d'espace)	a = b (Å)	c (Å)	Taille des agrégats (particules primaires)	Analyse élémentaire par ICP	Perf. électrochimiques 1 <sup>er</sup> cycle de décharge (45 <sup>ème</sup> cycle de décharge) en mAh/g		
La largeur des raies FWHM <sub>110</sub> ~ 0,30° et FWHM <sub>018</sub> ~ 0,20°								
000.7.5	Lamellaire ( <i>R</i> 3 <i>m</i> )	2,8488(5)	14,258(3)	1 0				
GDC-7,5 14-0.5	Spinelle 1 ( <i>Fd</i> 3 <i>m</i> )	8,17	'5(1)	$\sim 1 - 2 \mu m$ (100-500 nm)	Li <sup>+</sup> <sub>0,91</sub> Ni <sup>2+</sup> <sub>0,28</sub> Mn <sup>3+</sup> <sub>0,55</sub> Mn <sup>4+</sup> <sub>0,11</sub> Co <sup>3+</sup> <sub>0.14</sub>	74 (120)		
	Spinelle 2 ( $Fd\overline{3}m$ )	8,19	97(3)		2,			
GDC-7,5-	Lamellaire (R3m)	2,8584(4)	14,277(4)	~ 1 - 2 µm	$Li^{+}_{1,03}Ni^{2+}_{0,27}Mn^{3+}_{0,20}Mn^{4+}_{0,33}$	105 (171)		
14-2	Spinelle ( <i>Fd</i> 3 <i>m</i> )	8,14	4(1)	(100-500 nm)	Co <sup>3+</sup> 0,17	100 (111)		
GDC-8-14-	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8605(4)	14,263(4)	~ 1- 2 µm	$Li^{+}_{1,05}Ni^{2+}_{0,27}Mn^{3+}_{0,13}Mn^{4+}_{0,37}$	200 (158)		
2	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,14	0(1)	(100-500 nm)	Co <sup>3+</sup> 0,18	200 (100)		
GDC-7,5-	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8576(3)	14,269(3)	~ 10 µm	$Li^{+}_{1,05}Ni^{2+}_{0,28}Mn^{3+}_{0,12}Mn^{4+}_{0,37}$	201 (182)		
1,3-2	Spinelle ( <i>Fd</i> 3 <i>m</i> )	8,13	9(1)	(100-500 nm)	Co <sup>3+</sup> 0,18	201 (102)		
GDC-8-1,3-	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8605(3)	14,245(3)	~ 10 µm	$Li^{+}_{1,06}Ni^{2+}_{0,27}Mn^{3+}_{0,11}Mn^{4+}_{0,39}$	205 (180)		
2	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,13	37(1)	(100-500 nm)	C0 <sup>3+</sup> 0,17	200 (100)		
Homogène-	Lamellaire (R3m)	2,8567(3)	14,260(3)	~ 7 µm	$Li^{+}_{1,05}Ni^{2+}_{0,27}Mn^{3+}_{0,14}Mn^{4+}_{0,37}$	217 (201)		
7,5-1,3-2	Spinelle (Fd3m)	8,14	2(1)	(100-500 nm)	Co <sup>3+</sup> 0,17	217 (201)		

 Tableau 14 : Comparaison des paramètres de maille, de la taille des agrégats et des particules primaires, de la composition et des résultats électrochimiques pour les matériaux à GDC synthétisés dans différentes conditions (rappelées par le biais de leur nom NOM-pH-débit-volume du réacteur).

### Référence bibliographique

- [1] D. Peralta, J.-F. Colin, A. Boulineau, L. Simonin, F. Fabre, J. Bouvet, M. Chakir, P. Feydi, M. Chapuis, et S. Patoux, « Role of the composition of lithium-rich layered oxide materials on the voltage decay », *J. Power Sources*, vol. 280, p. 687-694, 2015.
- [2] D. Peralta, F. Fabre, P. Feydi, S. Martinet, M. Rey, et L. Simonin, « Matériaux d'électrode positive de batterie au lithium à base d'un oxyde lamellaire surlithié », WO 2015/014807 A1, 05-févr-2015.
- [3] E. Lee, R. Koritala, D. J. Miller, et C. S. Johnson, « Aluminum and Gallium Substitution into 0.5Li2MnO3{middle dot}0.5Li(Ni0.375Mn0.375Co0.25)O2 Layered Composite and the Voltage Fade Effect », J. Electrochem. Soc., vol. 162, n° 3, p. A322-A329, déc. 2014.
- [4] R. Shunmugasundaram, R. Senthil Arumugam, et J. R. Dahn, « High Capacity Li-Rich Positive Electrode Materials with Reduced First-Cycle Irreversible Capacity Loss », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 3, p. 757-767, févr. 2015.
- [5] X. Guan, B. Ding, X. Liu, J. Zhu, C. Mi, et X. Zhang, « Enhancing the electrochemical performance of Li1.2 », J. Solid State Electrochem., vol. 17, n° 7, p. 2087-2093, avr. 2013.
- [6] L. Xu, P. Hou, Y. Zhang, H. Zhang, D. Song, X. Shi, X. Wang, et L. Zhang, « Carbonate coprecipitation preparation of Li-rich layered oxides using the oxalate anion ligand as highenergy, high-power and durable cathode materials for lithium-ion batteries », *J Mater Chem A*, vol. 3, n° 42, p. 21219-21226, 2015.
- [7] R. Yu, X. Wang, Y. Fu, L. Wang, S. Cai, M. Liu, B. Lu, G. Wang, D. Wang, Q. Ren, et X. Yang, « Effect of magnesium doping on properties of lithium-rich layered oxide cathodes based on a one-step co-precipitation strategy », J Mater Chem A, vol. 4, n° 13, p. 4941-4951, 2016.
- [8] L. Sun, X. Yi, X. Ren, P. Zhang, et J. Liu, « Synthesis and Electrochemical Performances of Y-Doped Lithium-Rich Layered Li[Li0.2Ni0.2Mn0.6]O2 Cathode Material », J. Electrochem. Soc., vol. 163, n° 5, p. A766-A772, janv. 2016.
- [9] H. Zhang, B. Li, J. Wang, B. Wu, T. Fu, et J. Zhao, « Effects of Li2MnO3 coating on the high-voltage electrochemical performance and stability of Ni-rich layer cathode materials for lithium-ion batteries », RSC Adv., vol. 6, nº 27, p. 22625-22632, févr. 2016.
- [10] H. Xie, K. Du, G. Hu, Z. Peng, et Y. Cao, « The Role of Sodium in LiNi0.8Co0.15Al0.05O2 Cathode Material and Its Electrochemical Behaviors », J. Phys. Chem. C, vol. 120, nº 6, p. 3235-3241, févr. 2016.
- [11] S. Zhong, P. Chen, et W. Yao, « Ni-Rich Layered Oxide Li1.05(Ni0.7Mn0.3)O2 as a Highly Reversible Cathode Material for Lithium-Ion Batteries », ECS Electrochem. Lett., vol. 4, n° 6, p. A45-A48, janv. 2015.
- [12] W. Hua, J. Zhang, Z. Zheng, W. Liu, X. Peng, X.-D. Guo, B. Zhong, Y.-J. Wang, et X. Wang, « Nadoped Ni-rich LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 cathode material with both high rate capability and high tap density for lithium ion batteries », *Dalton Trans.*, vol. 43, nº 39, p. 14824-14832, sept. 2014.
- [13] N. V. Kosova, E. T. Devyatkina, et V. V. Kaichev, « Mixed layered Ni–Mn–Co hydroxides: Crystal structure, electronic state of ions, and thermal decomposition », J. Power Sources, vol. 174, n° 2, p. 735-740, déc. 2007.
- [14] J. Yang et Y. Xia, « Suppressing the Phase Transition of the Layered Ni-Rich Oxide Cathode during High-Voltage Cycling by Introducing Low-Content Li2MnO3 », ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 8, nº 2, p. 1297-1308, 2016.
- [15] J. Zheng, W. H. Kan, et A. Manthiram, « Role of Mn content on the electrochemical properties of Nickel-Rich layered LiNi0.8-xCo0.1Mn0.1+xO2 (0.0 ≤ x ≤ 0.08) cathodes for lithium-ion batteries », ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 7, n° 12, p. 6926-6934, 2015.
- [16] H. Koga, L. Croguennec, P. Mannessiez, M. Ménétrier, F. Weill, L. Bourgeois, M. Duttine, E. Suard, et C. Delmas, « Li1,20Mn0.54Co0.13Ni0.13O2 with Different Particle Sizes as Attractive Positive

Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries : Insights into Their Structure », J. Phys. Chem. C, vol. 116, p. 13497-13503, 2012.

- [17] J. R. Croy, D. Kim, M. Balasubramanian, K. Gallagher, S.-H. Kang, et M. M. Thackeray,
   « Countering the Voltage Decay in High Capacity xLi2MnO3-(1-x)LiMO2 Electrodes (M=Mn, Ni, Co) for Li-lon Batteries », J. Electrochem. Soc., vol. 159, p. A781-A790, 2012.
- [18] A. Boulineau, L. Simonin, J. Colin, C. Bourbon, et S. Patoux, « First Evidence of Manganese-Nickel Segregation and Densification upon Cycling in Li-Rich Layered Oxides for Lithium Batteries », *Nano Lett.*, vol. 13, p. 3857-3863, 2013.
- [19] Z. Wang, N. Dupré, A.-C. Gaillot, B. Lestriez, J.-F. Martin, L. Daniel, S. Patoux, et D. Guyomard, « CMC as a binder in LiNi0.4Mn1.6O4 5V cathodes and their electrochemical performance for Liion batteries », *Electrochimica Acta*, vol. 62, p. 77-83, févr. 2012.
- [20] N. Kiziltas-Yavuz, M. Yavuz, S. Indris, N. N. Bramnik, M. Knapp, O. Dolotko, B. Das, H. Ehrenberg, et A. Bhaskar, « Enhancement of electrochemical performance by simultaneous substitution of Ni and Mn with Fe in Ni-Mn spinel cathodes for Li-ion batteries », J. Power Sources, vol. 327, p. 507-518, sept. 2016.
- [21] S. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H. Lignier, C. Pagano, F. Le Cras, S. Jouanneau, et S. Martinet,
   « High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application »,
   J. Power Sources, vol. 189, n° 1, p. 344-352, avr. 2009.
- [22] S. Basu, P. P. Dahiya, M. Akhtar, S. K. Ray, J. K. Chang, et S. B. Majumder, « High energy density layered-spinel hybrid cathodes for lithium ion rechargeable batteries », *Mater. Sci. Eng. B*, avr. 2016.

# Chapitre IV

L'influence des conditions de calcination sur la nature des matériaux composites obtenus à partir du carbonate à gradient de concentration

## Chapitre IV – L'influence des conditions de calcination sur la nature des matériaux composites obtenus à partir du carbonate à gradient de concentration

### I. Introduction

Dans ce quatrième chapitre, nous nous intéressons à l'influence des conditions de synthèse sur la nature des matériaux obtenus à partir du mélange MCO<sub>3</sub> (M = Mn, Ni et Co) et Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MCO<sub>3</sub> étant le carbonate précédemment obtenu lors de la synthèse par co-précipitation. Dans le chapitre précédent, nous avons défini les meilleures conditions pour former le carbonate avec un gradient de concentration, les paramètres de synthèse optimums sont un pH de 7,5, des débits d'injection de 1,3 ml/min et un volume de réacteur de 2 l. Ainsi dans la suite de ce chapitre nous étudierons uniquement des matériaux obtenus à partir de ce carbonate et calciné en présence de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à différentes températures (600°C, 700°C, 800°C et 900°C), avec des durées de paliers variables (de 5min à 24hrs) et selon deux protocoles de calcination différents (par la méthode classique et par la méthode dite « flash », nous définirons ces deux méthodes par la suite). Tout ce chapitre concernera le mélange Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – MCO<sub>3</sub>, dont le rapport Li/M (avec M = Mn+Ni+Co) est égal à 1,1/0,9 (selon la formule suivante 0,9Ni<sub>0,295</sub>Mn<sub>0,525</sub>Co<sub>0,180</sub>CO<sub>3</sub> + 0,55Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) qui correspond à la composition stœchiométrique par rapport à la composition moyenne Li<sub>1,1</sub>Ni<sub>0,26</sub>Mn<sub>0,47</sub>Co<sub>0,17</sub>O<sub>2</sub>.

# II. Suivi de la synthèse par des analyses thermiques en température

Afin de déterminer la température de décomposition du carbonate, une analyse par thermogravimétrie (ATG) a été pratiquée sur le mélange des carbonates MCO<sub>3</sub> (M = Mn, Ni et Co) et Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. En parallèle, pour suivre la formation de l'oxyde lamellaire lors du traitement thermique, des analyses par diffraction des rayons X ont été menées : une première expérience a été réalisée lors de la montée et de la descente en température de 600°C à 900°C, puis une deuxième lors du palier de température à 900°C.

# II. 1. Etude de la stabilité thermique du mélange des précurseurs MCO<sub>3</sub> et Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Tout d'abord, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sur le mélange  $Li_2CO_3 - MCO_3$ , dont le rapport Li/M (avec M = Mn+Ni+Co) est égal à 1,1/0,9, de manière à suivre la décomposition du carbonate en oxyde lors de la seconde étape de la synthèse du matériau. Le résultat de cette analyse ATG est donné à la figure 54. La courbe rouge correspond au profil de température mesuré lors du traitement thermique : une montée en température à la vitesse de 2°C/min jusqu'à 1000°C sous air suivie d'une descente rapide. La courbe bleue donne la perte de masse associée, elle met en évidence deux phénomènes :

 Jusqu'à 550°C : une perte de masse de 40,9 % est observée, en bon accord avec la perte de masse théorique de 40,45% attendue lors de la décomposition du carbonate en oxyde selon l'équation 26.

**0,9**  $Ni_{0,29}Mn_{0,52}Co_{0,19}CO_3 + 0,55 Li_2CO_3 + 0,225 O_2 \rightarrow 1 Li_{1,1}Ni_{0,26}Mn_{0,47}Co_{0,17}O_2 + 1,4 CO_2$  (26)

 De 550°C à 1000°C : aucune perte de masse n'est observée lors de la montée en température.



Figure 54 : Résultats obtenus lors de l'analyse thermogravimétrique d'un mélange 0,55 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 0,90 MCO<sub>3</sub>
 (avec M = Mn, Ni et Co), réalisée à une vitesse constante de chauffe de 2°C/min sous air jusqu'à 1000°C et une descente rapide en température. La courbe rouge correspond à la température mesurée lors du traitement thermique et la courbe bleue à la perte de masse associée.

La figure 55 donne le diffractogramme du matériau récupéré à l'issue de l'analyse ATG, il est comparé à celui obtenu pour le matériau GDC-7,5-1,3-2 (notation utilisé dans le chapitre III - matériau obtenu à partir du même carbonate que celui utilisé pour réaliser l'analyse ATG) calciné à 900°C pendant 24hrs dans les mêmes proportions stœchiométriques. Le diffractogramme confirme bien la formation de l'oxyde lamellaire, la présence des pics de surstructure visibles entre 20° et 25°(20) suggère que le matériau contient au moins en partie un (des) oxyde(s) lamellaire(s) surlithié(s). Il révèle également la présence d'une impureté de type spinelle, les raies associées sont indexées par les traits noirs sur la figure 55. Le matériau obtenu à l'issue de l'analyse ATG présente une quantité de phase spinelle plus importante que GDC-7,5-1,3-2, comme cela apparait avec le pic à 30,9°(20). Cette perte accrue de lithium par évaporation lors de l'ATG s'explique par : (i) une température de calcination plus élevée (1000°C) et (ii) une moindre quantité de poudre et par conséquent une surface d'échange plus importante.



Figure 55 : Comparaison du diffractogramme de diffraction des rayons X enregistré pour le matériau récupéré après l'analyse thermogravimétrique réalisée jusqu'à 1000°C, avec celui du matériau référence (GDC-7,5-1,3-2) calciné à 900°C pendant 24hrs. Le rapport Li/M de 1,1/0,9 est identique pour les deux matériaux. 🛠 Ces pics n'ont pas pu être indexés.

## II. 2. Suivi du traitement thermique du mélange (MCO<sub>3</sub> - Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) par diffraction des rayons X

Pour suivre la réaction mise en jeu lors du traitement thermique du mélange Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – MCO<sub>3</sub> dans le rapport stœchiométrique Li/M de 1,1/0,9, deux expériences ont été menées. Pour éviter tout dégagement de CO<sub>2</sub> lors de l'analyse réalisée dans une chambre en température Anton-Paar HTK16, due à la décomposition des carbonates, le mélange Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - MCO<sub>3</sub> a été calciné préalablement à 600°C. La première expérience, donnée à la figure 56, montre une série de diffractogrammes enregistrée pendant 2hrs tous les 25°C lors de la montée en température à 2°C/min de 600°C jusqu'à 900°C, puis pendant 2hrs tous les 100°C lors du refroidissement de 900°C à 100°C. La deuxième expérience, donnée à la figure 57, montre les diffractogrammes acquis pendant 2hrs, toutes les 2hrs lors d'un palier d'une durée de 24hrs à 900°C, puis tous les 100°C lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante.



Figure 56 : Diffractogrammes des rayons X du mélange Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – MCO<sub>3</sub> préalablement calciné à 600°C. Acquisitions de 2hrs, tous les 25°C lors de la montée en température à 2°C/min de 600°C à 900°C, et tous les 100°C lors de la descente rapide en température jusqu'à l'ambiante. 🛠 correspondant aux pics de diffraction de la phase de type spinelle.



Figure 57 : Diffractogrammes des rayons X du mélange  $Li_2CO_3 - MCO_3$  préalablement calciné à 600°C. Acquisitions de 2hrs, toutes les 2hrs, lors du palier en température à 900°C et, tous les 100°C, lors de la descente rapide en température jusqu'à l'ambiante.

Ces diffractogrammes en température mettent en évidence une évolution de la structure et de la cristallinité du matériau avec l'augmentation de la température (figure 56) et de la durée du palier (figure 57). Le rapport des intensités des pics (003)/(104) augmente avec l'augmentation de la température (de 0,6 à 1,1) et avec l'augmentation de la durée du palier ( $I_{(003)}/I_{(104)}$  varie de 1 à 1,4) ce qui traduit une tendance à la mise en ordre des métaux de transition, préférentiellement entre l'espace feuillet et l'espace interfeuillet [1]–[5]. Le traitement thermique à haute température s'accompagne comme attendu d'un affinement des pics de diffraction et de leur déplacement vers les bas angles. L'affinement des pics s'explique par la diffusion des éléments au sein du matériau lors de l'augmentation de la température et donc par l'établissement d'un ordre cationique plus étendu entre les feuillets et espaces interfeuillets (augmentation du caractère bidimensionnel de la structure) et dans les feuillets eux-mêmes (entre les ions Li en excès, Ni, Mn et Co). L'augmentation de la température de calcination (figure 56) engendre un affinement de tous les pics de diffraction, comme le montre l'évolution

de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies d'indexations (018) et (110), qui varie de 0,6 à 0,2 pour la raie (018) et de 1,0 à 0,2 pour la raie (110). Cet affinement des pics est moins prononcé lors de l'augmentation de la durée du palier à 900°C (figure 57), avec une évolution de la largeur à mi-hauteur de 0,3 à 0,2 pour la raie (018) et de 0,4 à 0,2 pour la raie (110). La taille des domaines cristallins augmente, potentiellement au détriment du gradient de concentration présent initialement dans les agrégats sphériques des carbonates de métaux de transition. En effet comme nous l'avons déjà observé dans le chapitre III, la diffusion des métaux de transition observée à haute température peut aller jusqu'à entrainer la disparition du gradient de concentration lors de la formation de l'oxyde de métaux de transition lithié. L'évolution des pics de diffraction vers les bas angles traduit une augmentation des paramètres de maille, qui peut à la fois être associée à une modification de composition et de structure, mais aussi en partie à l'agitation thermique croissante. L'évolution des pics vers les grands angles lors de la descente en température est, cette fois, a priori principalement liée à l'agitation thermique et traduit une diminution des paramètres de maille.

On peut remarquer que les diagrammes DRX en température ne permettent pas de mettre en évidence clairement l'apparition et/ou la disparition du GDC. En effet, il n'est pas possible en utilisant cette technique de caractérisation (de la structure moyenne) de faire la différence entre la cristallisation des phases constitutives du gradient et la disparition du gradient (par homogénéisation avec la formation d'une phase de composition moyenne). Cette étude met également en évidence la formation de la phase spinelle dès 600°C, les pics de la phase spinelle s'affinent avec l'augmentation de la température (figure 56) et augmentent en intensité avec la durée du palier (figure 57). Dans la suite de cette étude, il sera indispensable de trouver la température de calcination et/ou la durée du palier en température optimale(s), afin de garder le GDC lors de la calcination du carbonate de métaux de transition pour la formation de l'oxyde lamellaire.

# III. Impact des conditions de calcination sur la nature du matériau formé

Les conditions de calcination - durée du palier à 900°C et température de calcination, - ont été modifiées afin de déterminer les conditions optimales pour maintenir le gradient de concentration initialement observé dans le carbonate. Comme il a été mis en évidence au cours de l'étude bibliographique (se référer au tableau 4 du chapitre I § III.1), la température de calcination rapportée dans la littérature pour la formation de GDC d'oxydes lamellaires de composition moyenne riche en Li et en Mn - avec à l'inverse de l'objectif visé dans le cadre de cette thèse une composition enrichie en Li et en Mn en surface - est typiquement de l'ordre de 900°C. Ainsi, nous étudierons notamment dans ce paragraphe différentes conditions de calcination à 900°C. Puis, nous diminuerons la température du traitement thermique (800°C, 700°C et 600°C) afin d'en étudier l'impact sur la nature du GDC formé. L'étude faite dans le § II.1 de ce même chapitre nous a permis d'identifier la température minimale de calcination à partir de laquelle le carbonate de métal de transition réagit pour former un oxyde, nous finirons donc cette étude par une température de calcination de 600°C.

#### III. 1. Identification des phases

Quatorze matériaux présentés dans la suite sont issus de la calcination d'un mélange de carbonates MCO<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (le carbonate de métaux de transition présentant un gradient) dans différentes conditions. Cinq d'entre eux ont été obtenus en suivant un profil de température assez classique, soit une montée en température à 2°C/min jusqu'à 900°C, suivie d'un palier de température à 900°C dont la durée varie entre 24hrs et 1hr selon le matériau et d'une descente rapide en température à environ 20°C/min. Trois autres matériaux ont été obtenus en réalisant une calcination « flash » à haute température, en 1hr, en 15min ou en 5min, en introduisant le mélange de carbonates dans un four déjà porté à 900°C et en réalisant une trempe à l'air au lieu du refroidissement continu. Le fait de s'affranchir de la montée et de la descente en température peut en effet permettre de limiter la diffusion cationique interparticules, tout en rendant possible la diffusion à plus courte distance, indispensable pour former une phase lamellaire ordonnée au sein d'une particule. Puis, cinq autres matériaux ont été obtenus à plus basses températures, deux calcinés à 800°C (l'un obtenu selon un profil de température classique avec un traitement thermique à 800°C pendant 24hrs et l'autre suite à un traitement thermique flash d'une heure), deux autres à 700°C (dans les mêmes conditions que ceux obtenus à 800°C) et enfin, un dernier à 600°C obtenu par un traitement thermique flash pendant 1hr.

Tous ces matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X, et comparé au matériau de composition homogène (nommé dans le chapitre III : homogène-7,5-1,3-2) obtenu à partir d'un carbonate, sans gradient de concentration, de composition identique à la composition moyenne du GDC visé. Comme cela a été décrit en détails dans le chapitre III, cette composition homogène a été calcinée à 900°C pendant 24hrs. La figure **58** présente les diffractogrammes obtenus pour ces quatorze matériaux de composition théorique moyenne Li<sub>1,1</sub>Ni<sub>0,27</sub>Mn<sub>0,47</sub>Co<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub>. Les matériaux synthétisés avec l'objectif de former un GDC sont nommés en juxtaposant leur température de calcination et la durée du palier (hr(s) ou min).

Les matériaux ayant subi un traitement selon la méthode flash décrite plus haut seront notés « flash ». Les matériaux ainsi obtenus sont clairement biphasés, avec une phase lamellaire de type surlithiée Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> comme le montre la présence des pics de surstructure visibles entre 20° et 25° (20) et avec une phase de type spinelle Li<sub>1+8</sub>M<sub>2-8</sub>O<sub>4</sub> dont les pics principaux sont indexés par les traits noirs donnés à la figure **58**. Cette phase de structure cubique (décrite dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ) est proche de la structure lamellaire, avec une distribution cationique différente et une occupation des sites octaédriques des feuillets et espaces interfeuillets par les métaux de transition dans les proportions 3:1 (vs. (1-x):0 dans Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>), et enfin une stœchiométrie en lithium Li/M ~ ½ (vs Li/M ~ 1).



Figure 58 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les matériaux de composition moyenne Li<sub>1,1</sub>Ni<sub>0,27</sub>Mn<sub>0,47</sub>Co<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub> et synthétisés dans différentes conditions de calcination à partir de carbonates de métaux de transition présentant (ou non) un gradient de concentration. Différentes conditions de synthèses ont été utilisées, elles sont rappelées par le biais de leur nom associant la température de calcination, la durée du traitement thermique (hr(s) ou min) et éventuellement flash.

Il est intéressant de noter que les analyses élémentaires réalisées par ICP ont révélé des ratios Li/M très similaires pour tous ces matériaux et conduit à établir la formule cationique moyenne suivante  $Li_{1,04}(\pm_{0,01})Ni_{0,27}Mn_{0,42}Co_{0,17}$ . Cette formule cationique moyenne surlithiée confirme que la phase lamellaire en présence est a priori de type surlithié (Li/M > 1), du fait de la présence de la phase spinelle (Li/M ~ ½).

Que ce soit lors d'un traitement thermique « flash » ou lors d'un traitement thermique classique, la diminution de la durée du palier et de la température de calcination s'accompagne d'un élargissement de tous les pics de diffraction (comme cela est montré par l'évolution des largeurs à mi-hauteur des raies d'indexations (104), (018) et (110) donnés dans le tableau 15), et notamment de ceux associés à la surstructure et observés entre 20° et 25°(20). L'élargissement des pics de diffraction et la moindre séparation qui en résulte (au moins en partie) apparaissent clairement dans les encarts donnés à la figure 58, entre 36° et 38°(20) (associé à la raie d'indexation (101)) ainsi qu'entre 64° et 66°(20) (associé aux raies d'indexations (018) et (110)). Comme indiqué également dans le tableau 15, le rapport des intensités des pics de diffraction (003)/(104) diminue avec la diminution de la température de synthèse et de la durée du traitement thermique.

L'élargissement des pics de diffraction observée sur la majorité des diffractogrammes dès que la température et/ou la durée du traitement thermique diminue(nt) peut s'expliquer, par la formation d'une distribution de phases isostructurales de compositions proches et formant ainsi un gradient de concentration, par la taille limitée des domaines cristallins du fait de la présence de défauts structuraux au sein d'une particule primaire (désordre cationique dans les plans de métaux de transition, ou entre les feuillets et les espaces interfeuillets), ou encore par la taille nanométrique des particules primaires (ce qui n'est pas attendu dans ce type de synthèses réalisées par voie solide à haute température).

Le matériau calciné à 600°C se révèle être mal cristallisé puisque les pics de diffraction sont larges et de faibles intensités. Ce matériau est typique d'une distribution de phases désordonnées ou encore de domaines cristallins différents à l'échelle locale, et présenterait un GDC. Une même observation peut être faite pour les matériaux obtenus à 700°C, et par la méthode « flash ».

**Chapitre IV –** L'influence des conditions de calcination sur la nature des matériaux composites obtenus à partir du carbonate à gradient de concentration

		FWHM	-						
Materiaux	(101)	(018)	(110)	Ratio I <sub>(003)</sub> /I <sub>(104)</sub>					
Avec une montée en température à 2°C/min et une descente rapide									
Homogène-900°C-24hrs	0,18	0,30	0,20	1,37					
900°C-24hrs	0,18	0,29	0,18	1,42					
900°C-15hrs	0,21	0,25	0,21	1,37					
900°C-10hrs	0,22	0,27	0,22	1,30					
900°C-5hrs	0,21	0,29	0,25	1,40					
900°C-1hr	0,30	0,40	0,29	1,16					
800°C-24hrs	0,26	0,34	0,30	1,14					
700°C-24hrs	0,44	0,69	0,93	0,80					
	Traitement thermique flash								
900°C-1hr-flash	0,25	0,43	0,29	1,13					
900°C-15min-flash	0,29	0,41	0,37	1,14					
900°C-5min-flash	0,32	0,72	0,61	0,92					
800°C-1hr-flash	0,37	0,67	0,78	1,10					
700°C-1hr-flash	0,66	0,94	0,52	0,77					
600°C-1hr-flash	0,72	1,02	1,15	0,62					

Figure 15 : Tableau comparant l'évolution des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des raies d'indexations (101), (018) et (110) et le rapport des intensités des pics (003)/(104) pour les matériaux de composition moyenne
Li<sub>1,1</sub>Ni<sub>0,27</sub>Mn<sub>0,47</sub>Co<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub>. Ceux-ci ont été obtenus dans différentes conditions de synthèse à partir de carbonates de métaux de transition présentant (ou non) un gradient de concentration. Les conditions de synthèses utilisées ont été rappelées par le biais de leur nom associant la température de calcination, la durée du traitement thermique (hr(s) ou min) et si il y a lieu, flash.

La méthodologie décrite dans le § **II.4.3.** du chapitre **II** a permis de réaliser l'affinement des diffractogrammes enregistrés pour ces quatorze matériaux par la méthode de *Le Bail*. Les diffractogrammes ont systématiquement été affinés en considérant la présence de deux phases : une phase de structure lamellaire et une phase de structure spinelle. Dans le cas d'un matériau présentant un GDC, nous sommes en présence d'une distribution de phases proches, mais légèrement différentes, en termes de compositions et de structures. Ainsi, la phase affinée peut dans les faits correspondre à une phase dite « moyenne » de toutes les phases en présence. Les réflexions associées à la phase de structure lamellaire s'indexent dans une maille hexagonale décrite dans le groupe d'espace  $R\overline{3}m$ , tandis que celles associées à la phase de structure spinelle s'indexent dans une maille cubique décrite dans le groupe

d'espace  $Fd\bar{3}m$ . Le domaine angulaire situé entre 20° et 25°(20) a été exclu de l'affinement car l'absence d'ordre cationique à longue distance dans les feuillets et entre les feuillets ne permet pas d'utiliser la maille monoclinique pour décrire le diffractogramme de la phase surlithiée et contraint à utiliser la maille moyenne hexagonale. Un exemple d'affinement réalisé pour le matériau 900°C-5hrs est présenté à la figure **59**.



Figure 59 : Diffractogramme du matériau Li<sub>1,1</sub>Ni<sub>0,27</sub>Mn<sub>0,47</sub>Co<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub> obtenu suite à un traitement thermique à 900°C pendant 5hrs (avec une montée en température de 2°C/min et une descente rapide). Diffractogramme expérimental (rouge), diffractogramme calculé par la méthode *Le bail* (noir), différence entre les diffractogrammes calculé et expérimental (vert) et positions de Bragg de la phase lamellaire (trait rouge) et de la phase de structure spinelle (trait bleu). ★ pic indexé dans la maille monoclinique, mais pas dans la maille hexagonale.

Le tableau **16** rassemble les paramètres de maille déterminés pour les deux phases présentes dans chacun des matériaux par l'affinement de leurs diagrammes de diffraction des rayons X, ainsi que les facteurs de confiance ( $R_{Bragg}$ ,  $R_{wp}$  et  $\chi^2$ ) correspondants. La comparaison des données expérimentales (points rouges) avec le diagramme de diffraction des rayons X calculé (ligne noire) montre une bonne minimisation de la différence ( $I_{obs.} - I_{calc.}$ ), confortée par les faibles valeurs obtenues pour les facteurs de qualité, qui tendent à démontrer la justesse de l'identification des phases en présence. Les paramètres de maille obtenus pour les deux

## **Chapitre IV –** L'influence des conditions de calcination sur la nature des matériaux composites obtenus à partir du carbonate à gradient de concentration

phases de structures lamellaire et spinelle sont très similaires pour les cinq matériaux homogène-900°C-24hrs, 900°C-24hrs, 900°C-15hrs, 900°C-10hrs et 900°C-5hrs obtenus selon un protocole de synthèse classique, c'est-à-dire avec une montée et une descente continues en température, et un traitement thermique à 900°C supérieur à 5hrs. Les paramètres de maille caractéristiques de la phase lamellaire sont a ~ 2,857 Å, c ~ 14,265 Å et V ~ 100,8 Å<sup>3</sup>, tandis que ceux obtenus pour la phase de type spinelle sont a ~ 8,138 Å et V = 539 Å<sup>3</sup>. La diminution de la température de calcination (c'est-à-dire 800°C et 700°C pendant 24hrs selon le protocole classique) s'accompagne de la formation d'une phase lamellaire et d'une phase spinelle présentant des paramètres de maille respectivement plus petits et plus grands que ceux observés à 900°C. Les phases ainsi formées sont donc de compositions différentes de celles constitutives des matériaux synthétisés dans les mêmes conditions à 900°C, sachant que pour les oxydes lamellaires une modification de leur composition peut avoir un impact majeur sur la distribution cationique au sein des feuillets et entre feuillets et espaces interfeuillets, et par conséquent sur la dimensionnalité de la structure. Les mêmes tendances sont observées lors des traitements thermiques « flash », avec néanmoins des paramètres de maille systématiquement plus grands pour les deux phases obtenues par la méthode « flash », révélateurs de la formation de phases de compositions encore différentes de celles déjà mentionnées. Le matériau obtenu par un traitement thermique « flash » d'une heure à 600°C apparait singulier, avec des paramètres de maille « hors de la tendance » pour les deux phases lamellaire et spinelle, qui suggèrent la formation de structures très désordonnées. Il apparait clairement que la diffraction des rayons X n'est pas la méthode de choix pour caractériser finement les matériaux composites ainsi formés, en effet elle ne permet pas de déterminer les compositions et structures observées à l'échelle locale. Tous ces matériaux présentent un rapport c/a pour la phase lamellaire qui est proche de 5, ce qui démontre que cette phase est bien de structure lamellaire.

Matériaux	Phase (groupe d'espace)	a = b (Å)	c (Å)	c/a	Volume de la maille (ų)	R <sub>wp</sub> (%)	χ²	
Avec une montée en température à 2°C/min et une descente rapide								
Homogène-	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8572(4)	14,268(3)	4,99	100,88(3)	10.2	0.07	
900°C-24hrs	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,13	9(1)	-	539,3(2)	19,5	2,97	
000%0 046m	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8578(5)	14,268(4)	4,99	100,92(4)	10.0	2.02	
900 C-24nrs -	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,13	9(1)	-	539,1(2)	19,0	3,02	
000%0 15hm	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8579(4)	14,265(4)	4,99	100,90(3)	10.1	0.00	
900 C-15hrs	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,13	57(1)	-	538,7(2)	10,1	2,08	
00080 404	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8572(5)	14,268(4)	4,99	100,87(4)	40.0	2.04	
900°C-100rs -	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,136	65(8)	-	538,7(1)	19.9	3,01	
00080 Ehre	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8572(6)	14,265(4)	4,99	100,85(4)	40.4	0.05	
900°C-5hrs	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,13	8(2)	-	538,9(2)	18,1	2,65	
00000 41	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8595(4)	14,265(4)	4,99	101,02(3)	47.0	0.00	
900°C-1hr –	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,141(1)		-	539,6(1)	0, 11	2,08	
	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8557(3)	14,242(3)	4,99	100,58(3)		4.00	
800°C-24nrs	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,20	7(4)	-	552,7(4)	21.2	1,68	
70080 046	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8543(4)	14,239(4)	4,99	100,46(3)	04 7	4 77	
700°C-24nrs -	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,27	2(2)	-	566,0(3)	21,7	1,77	
		Trai	tement thermi	que flash				
000°C the floop	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8601(6)	14,282(5)	4,99	101,18(5)	10 1	1.96	
900 C-IIII-IIasii -	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,150(1)		-	541,3(2) 18,1		1,86	
900°C-15min-	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8606(9)	14,285(6)	4,99	101,23(6)	40 F	0.00	
flash	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,16	6(3)	-	544,6(3)	10,0	2,02	
000°C Emin floob	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8635(9)	14,285(6)	4,99	101,44(6)	10 /	1 70	
900 C-omin-nasn -	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,17	6(3)	-	546,6(3)	18,4	1,79	
	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8574(7)	14,245(5)	4,98	100,73(5)	17.0	1 70	
oou C-mir-nasn -	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,23	4(4)	-	558,3(5)	17,9	1,79	
700°C the floop	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,855(1)	14,235(7)	4,98	100,46(7)	16.0	1.02	
100 C-ITIT-ITASA	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,24	8(4)	-	561,2(4)	10,9	1,93	
600°C 16+ flash	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,853(2)	14,19(1)	4,97	100,1(1)	10.0	1,57	
600°C-1hr-flash —	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,20	6(7)	-	552,7(9)	10,0		

**Chapitre IV –** L'influence des conditions de calcination sur la nature des matériaux composites obtenus à partir du carbonate à gradient de concentration

 Tableau 16 : Paramètres de maille des matériaux Li<sub>1,1</sub>Ni<sub>0,27</sub>Mn<sub>0,47</sub>Co<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub> obtenus suite à la calcination d'un

 mélange (MCO<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) dans différentes conditions, le carbonate de métaux de transition contenant un gradient

 de concentration excepté pour la composition homogène. Les facteurs de qualité ont été déterminés lors de

 l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X par la méthode de *Le Bail*.

### III. 2. Morphologie et composition chimique des agrégats

#### III. 2. 1. La morphologie des agrégats

Les morphologies des matériaux obtenus lors d'un traitement thermique à 900°C (pendant 24hrs et 1hr selon le protocole classique, ainsi que pendant 1hr et 5min selon le protocole de calcination « flash ») sont comparées à celles des matériaux 700°C-24hrs et 800°C-24hrs et du précurseur carbonate à la figure 60, qui donne pour chacun d'entre eux une série d'images MEB à 3 grandissements différents (X1 000 dans l'encart, X10 000 à gauche et X30 000 à droite de la figure). Ces images donnent une idée de la taille, de la forme et de la distribution des agrégats sphériques, et surtout de la taille des particules primaires qui composent ces agrégats sphériques. A fort grandissement (X30 000), on observe plus particulièrement que ces particules primaires sont de l'ordre de quelques dizaines de nm pour le carbonate, entre 10 et 50 nm pour le matériau 700°C-24hrs, d'une centaine de nm pour le matériau 800°C-24hrs et entre 100 et 500 nm pour le matériau 900°C-24hrs. Cette évolution avait également été observée par Koga et al. [6] pour le matériau Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Co<sub>0.13</sub>Ni<sub>0.13</sub>O<sub>2</sub> calciné à différentes températures. Les matériaux calcinés à 900°C présentent également une augmentation de la taille des particules primaires avec l'augmentation de la durée du palier, elle est d'environ 50 nm pour le matériau 900°C-5min-flash, entre 50 et 100 nm pour les matériaux 900°C-1hr-flash et 900°C-1hr, et entre 100 et 500 nm pour le matériau 900°C-5hrs. Au-delà d'un traitement thermique de 5hrs à 900°C, la taille des particules primaires qui composent les agrégats n'évolue plus. De plus, le grossissement des particules primaires est observé sans que la taille des agrégats sphériques ne soit impactée.
**Chapitre IV –** L'influence des conditions de calcination sur la nature des matériaux composites obtenus à partir du carbonate à gradient de concentration



Figure 60 : Images de microscopie électronique à balayage des agrégats et particules primaires caractéristiques du matériau carbonate, des matériaux obtenus après la calcination du mélange MCO<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à différentes températures (700°C, 800°C et 900°C pendant 24hrs) et des matériaux calcinés à 900°C avec différentes durées de palier (de 5min à 1hr selon le traitement flash, et de 1hr à 5hrs selon le traitement classique).

#### III. 2. 2. L'identification du gradient de concentrations

Les analyses effectuées en EPMA (figure 61) après polissage des agrégats sphériques par cross section polisher montrent une évolution du gradient de concentrations vers une composition homogène lors de l'augmentation de la température et de la durée du palier de température. En effet, le composé 600°C-1hr-flash présente un GDC sur la partie externe des agrégats sphériques, sur une couronne d'épaisseur environ 2,5 µm. Cette épaisseur diminue à 1,5 µm pour le matériau 700°C-1hr-flash, puis à 1 µm pour le matériau 800°C-1hr-flash, le GDC disparaissant totalement pour les matériaux 900°C-1hr-flash et 900°C-5min-flash. Cette évolution est également observée lorsque l'on passe d'une durée de palier de 1hr en mode « flash » à 24hrs en mode classique, l'épaisseur de la couronne diminuant de 1,5 µm à 1 µm

pour les composés obtenus à 700°C et de 1 µm jusqu'à disparaitre pour les composés obtenus à 800°C.



Figure 61 : Analyse EPMA qui montre l'évolution du GDC vers une composition homogène pour les matériaux obtenus à l'issue de la calcination du mélange MCO<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pendant 1hr en mode flash (à 600°C, 700°C, 800°C et 900°C), pendant 24hrs (à 700°C et 800°C) en mode classique et pendant 5min en mode flash (à 900°C). Des images des agrégats sphériques sont montrées en haut à droite de chaque analyse EPMA.

Afin d'acquérir un regard critique sur la résolution spatiale des analyses réalisées en EPMA, nous avons choisi d'étudier le matériau 600°C-1hr-flash qui présente le GDC le plus étendu au STEM-EDX. Le matériau a été préalablement poli au FIB (voir la description de la méthode

## **Chapitre IV** – L'influence des conditions de calcination sur la nature des matériaux composites obtenus à partir du carbonate à gradient de concentration

dans le chapitre II § III.2.1.) afin d'obtenir une lame mince (figure 62a) et ainsi l'analyser en STEM-EDX (figure 62b). Une analyse en ligne de la partie externe de l'agrégat sphérique a été menée comme cela est illustré sur la figure 62a. Les informations obtenues en STEM-EDX, plus précises en termes de résolution spatiale, complètent celles obtenues en EPMA : une zone riche en cobalt est en effet observée en extrême surface (d'environ 250 nm d'épaisseur), alors que le GDC est présent un peu plus en profondeur (sur une épaisseur d'environ 750 nm, ainsi beaucoup plus faible que celle déterminée en EPMA pour le même matériau) avec une zone riche en Mn au cœur de l'agglomérat. Les cartographies EDX du Co, Ni et Mn sont données à la figure 62c et mettent parfaitement en évidence la présence d'une couronne de Co à la surface de l'agrégat sphérique. Cette observation serait cohérente avec les résultats obtenus en diffraction des rayons X. En effet, les analyses DRX détectent la présence d'une phase spinelle, cette phase spinelle pourrait correspondre à la zone riche en Co mise en évidence dans les diffractogrammes du § III.1 de ce même chapitre.



Figure 62 : a) Analyse STEM-EDX d'une lame mince polie par FIB du matériau obtenu à 600°C pendant 1hr (en mode flash), avec b) l'analyse élémentaire correspondante du Mn, Ni et Co et c) les cartographies des éléments Mn, Co et Ni suite à cette analyse STEM.

# III. 2. 3. Comparaison des différentes techniques d'analyse pour l'identification du gradient de concentration

Cette étude comparative va permettre de mettre en évidence l'impact du polissage ionique par FIB sur les échantillons. En effet, il est possible que le polissage ionique engendre de la diffusion cationique au sein de la structure, ce qui expliquerait cette différence de résultats entre les analyses STEM-EDX et EPMA. La figure 63 donne une comparaison des analyses EPMA du matériau 600°C-1hr-flash poli au FIB (nommé EPMA-FIB) et poli en cross section polisher (nommé EPMA-cross polisher) et de l'analyse STEM-EDX du même matériau poli au FIB (nommé STEM-FIB). Les mesures EPMA-FIB et STEM-FIB ont été réalisées sur le même échantillon et au niveau de la même ligne d'analyse. Comme expliqué dans le chapitre II § III.2.3., du fait en partie de la diffusion électronique, en EPMA (tout comme en MEB-EDX) l'échantillon est une demi-sphère obtenue par la coupe d'un agrégat sphérique dont le volume analysé est de l'ordre du µm<sup>3</sup>, alors qu'en STEM-EDX l'échantillon est une lame mince dont le volume analysé est de l'ordre d'une centaine de nm<sup>3</sup>. C'est pour cette raison, en théorie, que l'analyse STEM-EDX est de bien meilleure résolution spatiale que l'EPMA. Pourtant, les courbes d'évolution de la teneur en Ni, Mn et Co au sein de la sphère sont identiques pour les analyses faites en EPMA quelle que soit la méthode de préparation (par FIB ou par cross section polisher). Autrement dit, l'épaisseur du matériau à analyser, une demi-sphère pour le matériau nommé EPMA-cross polisher et une lame mince pour le même matériau nommé EPMA-FIB, n'a pas d'influence sur les résultats obtenus, dans les deux cas l'épaisseur du GDC est de 2,5 µm. Alors que dans le cas de deux analyses différentes (STEM-EDX et EPMA) réalisées sur la lame mince, les résultats obtenus sont relativement différents. L'épaisseur du GDC révélée par le STEM-EDX est divisée par un facteur 3, comparé à celui obtenu en EPMA. De plus, la zone riche en Co n'est absolument pas révélée par les analyses EPMA. Autrement dit, la préparation du matériau n'a aucun impact sur la mesure (pas de réactivité mise en évidence dans notre cas), c'est la précision de la mesure elle-même qui est importante. En règle générale, la résolution du STEM-EDX est de l'ordre d'une centaine de nm alors que celle de l'EPMA est de l'ordre du µm. L'analyse EPMA permet donc de voir l'évolution du gradient de concentration en fonction des différents paramètres de synthèse et ainsi d'en tirer une tendance. L'analyse STEM-EDX, quant à elle, permet d'identifier avec précision l'épaisseur du gradient de concentration ainsi formé.

**Chapitre IV –** L'influence des conditions de calcination sur la nature des matériaux composites obtenus à partir du carbonate à gradient de concentration



Figure 63 : Comparaison de l'évolution de la teneur en Mn, Ni et Co à l'extrême surface de la sphère pour le même matériau 600°C-1hr analysé en STEM-EDX (courbe bleue) et en EPMA (courbe rouge) après un polissage au FIB, ainsi qu'en EPMA après un polissage au cross section polisher (courbe verte)

#### III. 3. Le comportement en cyclage

Ces matériaux ont ensuite été testés en piles boutons face au lithium métal avec l'électrolyte composé de 1M LiPF<sub>6</sub> dans EC:PC:DMC (1:1:3) dans la fenêtre de potentiel comprise entre 2,5 et 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li à un régime de C/10. Les performances électrochimiques des matériaux synthétisés par un traitement thermique classique sont données à la figure 64 et celles des matériaux synthétisés par un traitement thermique « flash » sont données à la figure 65.

Les premiers cycles des courbes électrochimiques des matériaux ainsi obtenus selon un traitement thermique classique et celles de ceux obtenus selon un traitement thermique « flash » sont comparés aux figures 64a et 65a respectivement. Ils sont différents d'un matériau à l'autre, on observe donc lors de la première charge une réduction de la capacité de 280 mAh/g pour le matériau 900°C-1hr à 180 mAh/g pour le matériau 900°C-5min-flash. Il s'avère que les matériaux obtenus selon un traitement thermique classique (i.e. selon un profil de température présentant classiquement la succession d'une montée en température, d'un palier et d'un refroidissement continu) présentent un long plateau à ~ 4,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li associé à l'activité redox sur l'anion [6]–[10], alors que ce plateau est très réduit pour les matériaux synthétisés selon un traitement thermique « flash ». La disparition de ce plateau indique une moindre participation de l'anion au redox en bon accord, comme nous avons pu le mentionner dans le § III. 1. de ce même chapitre, avec la formation de phases lamellaires désordonnées. Les raies de surstructure larges des matériaux synthétisés par la méthode « flash » montrent

que l'ordre dans les plans cationiques est limité, et de fait également le long de la direction d'empilement. Cela implique que localement l'ordre autour des ions Li<sup>+</sup> n'est pas idéal, contrairement à ce qui est attendue pour un surlithié. Et c'est cet ordre qui active le redox sur l'anion et donc entraine cette surcapacité [11].

Ces différences se confirment également sur les figures 64b et 65b, qui montrent l'évolution des capacités réversibles de décharge au cours des 60 premiers cycles pour les matériaux calcinés selon un traitement thermique classique et selon un traitement thermique « flash » respectivement. Les matériaux obtenus « classiquement » délivrent une capacité initiale réversible supérieure à 200 mAh/q, qui reste supérieure à 180 mAh/q après 60 cycles. Ces matériaux présentent une augmentation de la capacité réversible sur les trois premiers cycles. Comme attendu, les capacités de décharge des matériaux synthétisés par la méthode « flash » sont beaucoup plus faibles, en decà de 160 mAh/g, et par conséquent pas du tout représentatives des capacités attendues pour des oxydes lamellaires surlithiés. Les matériaux calcinés à 900°C dont le palier en température varie de 5hrs à 24hrs selon le traitement thermique classique, présentent des capacités de décharge et une stabilité en cyclage similaires. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X et par microscopie, qui ont révélé la similitude des compositions, structures et morphologies pour ces 5 matériaux. Nous observons également qu'une température de calcination en decà de 800°C (par traitement thermique « flash » ou classique) entraine une chute plus brutale de la capacité de décharge, cette chute est d'autant plus prononcée que la température est faible.

Enfin, l'évolution du potentiel moyen de décharge et de charge (donnée en encart) est comparable pour les matériaux calcinés à 900°C pendant 24hrs, 15hrs, 10hrs et 5hrs. La chute de potentiel de décharge est plus marquée pour les matériaux calcinés à 900°C pendant 1hr, 800°C et 700°C pendant 24hrs selon le traitement thermique classique, en effet comme cela est indiqué en encart de la figure 64c, une très forte augmentation de la polarisation se manifeste à partir du 20<sup>ème</sup> cycles pour le matériau 900°C-1hr et à partir du 40<sup>ème</sup> cycle pour les matériaux 800°C-24hrs et 700°C-24hrs. Tous les matériaux synthétisés présentent une chute de potentiel. On aurait pourtant pu penser que la phase spinelle contribuerait à diminuer la chute de potentiel, et que ce phénomène serait d'autant plus vrai si la phase spinelle était en surface. Une telle approche a en effet été explorée, sans considérer la formation de gradients de concentrations, par l'équipe de M. M. Thackeray et al. [12]. La composition  $0,25Li_2MnO_3.0,75LiMn_yNi_yCo_{1-2y}O_2$  (avec y = 0,25 et 0,375) a par exemple été étudiée avec différents taux de spinelle (0%, 6% et 15%), une minimisation de la chute de potentiel a notamment été observée avec 15%. L'étude de matériaux de composition

0,8Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>.0,2LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (cad lamellaire-spinelle) a démontré une minimisation de la chute de potentiel par rapport au matériau Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> [13]. La structure spinelle est en effet plus stable chimiquement du fait de sa dimensionnalité 3D.



Figure 64 : Comparaison des résultats électrochimiques obtenus pour les matériaux Li<sub>1,1</sub>Ni<sub>0,27</sub>Mn<sub>0,47</sub>Co<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub>
synthétisés par la voie classique à 900°C avec différentes durées de palier, et à 800°C et 700°C pendant 24hrs :

(a) courbes électrochimiques de premières charge et décharge, (b) évolution de la capacité réversible de décharge et de l'efficacité coulombique au cours du cyclage et (c) évolution du potentiel moyen de décharge (le potentiel moyen de charge et la différence de potentiel sont donnés en encart) au cours du cyclage. Tests
réalisés avec un électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) dans EC:PC:DMC (1:1:3) dans la fenêtre de potentiel 2,5 - 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li à un régime de C/10.



Figure 65 : Comparaison des résultats électrochimiques obtenus pour les matériaux Li<sub>1,1</sub>Ni<sub>0,27</sub>Mn<sub>0,47</sub>Co<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub> synthétisés à 900°C avec différentes durées de palier, et à 800°C et 700°C pendant 1hr (flash indique que le matériau a été obtenu en introduisant le mélange de précurseurs pendant quelques minutes à la température

indiqué dans un four) : (a) courbes électrochimiques de premières charge et décharge, (b) évolution de la capacité réversible de décharge et de l'efficacité coulombique au cours du cyclage et (c) évolution du potentiel moyen de décharge (le potentiel moyen de charge et la différence de potentiel sont donnés en encart) au cours du cyclage. Tests réalisés avec un électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) dans EC:PC:DMC (1:1:3) dans la fenêtre de potentiel 2,5 - 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li à un régime de C/10.

### **IV. Conclusion**

La caractérisation fine des matériaux obtenus à l'issue de la calcination du mélange MCO<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans différentes conditions (températures de calcination, durées du palier et protocoles de calcination différents) a permis de conclure à la formation de mélanges de phases lamellaire - spinelle quel que soit le traitement thermique utilisé. La teneur en phase spinelle reste minime comme le montre notamment la signature électrochimique. Néanmoins, la nature des phases formées évolue en termes de composition, structure et morphologie dès que la température du traitement thermique diminue en deçà de 800°C et que sa durée est réduite au deçà de 5hrs, même à 900°C (comme cela est visible dans le tableau récapitulatif **17**). Les matériaux ainsi formés, contrairement aux matériaux obtenus au-delà de 5hrs à 900°C, présentent un désordre cationique (avec un ordre autour du Li<sup>+</sup> qui n'est pas idéal) impliquant une activité moindre du redox anionique et donc de très mauvaises performances en cyclage.

Les analyses EPMA montrent une évolution du gradient de concentration avec la température, une évolution qui se traduit par un GDC à 600°C, puis par une composition de type cœur – couronne à 700°C et à 800°C, et enfin par une composition homogène à 900°C (voir tableau 17). Les analyses ont montré également qu'il était possible de faire des coupes FIB sans dégradation sur le matériau analysé. De plus, l'analyse réalisée au STEM-EDX du matériau coupé au FIB, offrant une meilleure résolution que celle faite en EPMA, a permis d'obtenir des informations beaucoup plus précises (par exemple, d'identifier la zone riche en Co à la périphérie de l'agrégat du matériau calciné à 600°C pendant 1hr (flash)). Néanmoins, l'EPMA permet de dégager une tendance sur l'évolution du GDC selon les conditions de synthèse utilisées, même si elle tend à exagérer l'étendue de celui-ci. Cette étude nous a permis de mettre en évidence qu'un traitement thermique à 900°C ne permet pas, dans les conditions de synthèse explorées, de maintenir le GDC ou une composition cœur – coquille, même si les matériaux formés présentent une composition et une structure adéquate pour activer le redox sur l'anion et donc délivrer de très bonnes performances en cyclage.

Les performances électrochimiques montrent très nettement une différence de cyclabilité, de capacité et de potentiel entre les matériaux calcinés par un traitement thermique classique et ceux calcinés par la méthode « flash ». En effet, cette dernière ne permet pas la mise en ordre nécessaire à l'obtention des oxydes lamellaires surlithiés ordonnés ce qui explique les très mauvaises performances en cyclage, tout en ne permettant pas de limiter la diffusion cationique. Alors que pour tous les matériaux obtenus par la méthode classique avec un

# **Chapitre IV** – L'influence des conditions de calcination sur la nature des matériaux composites obtenus à partir du carbonate à gradient de concentration

traitement thermique d'au moins 5hrs, les performances obtenues sont similaires et intéressante en termes de cyclabilité, de capacité et de potentiel, en bon accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X et microscopie. Les capacités électrochimiques délivrées sont de l'ordre de 200-230 mAh/g, comme illustré dans le tableau **17**, avec néanmoins une chute du potentiel moyen de charge/décharge. En effet, la formation d'un matériau lamellaire – spinelle ne permet pas de stabiliser tout le système même si la phase spinelle était bien localisée à la surface de l'agglomérat.

La formation de ces composites lamellaire-spinelle nous a amené à jouer sur l'excès de lithium utilisé lors de la synthèse pour tenter de mieux contrôler la nature des matériaux composites formés (composition et structure), à des températures de synthèse plus modérées que 900°C. Cette température élevée induit en effet une diffusion des cations au sein du solide qui ne permet pas de maintenir le GDC initialement présent dans le précurseur carbonate.

Matériaux	Phase (groupe d'espace)	a = b (Å)	c (Å)	FWHM		Taille des agrégats	Type de	Perf. électrochimiques 1er cycle de décharge		
Materiaux				(018)	(110)	(particules primaires)	GDC	(60 <sup>ème</sup> cycle de décharge) en mAh/g		
Analyse élémentaire par ICP : Li <sub>1,04(±0,01)</sub> Ni <sub>0,27</sub> Mn <sub>0,42</sub> Co <sub>0,17</sub>										
Avec une montée en température à 2°C/min et une descente rapide										
Homogène-	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8572(4)	14,268(3)	- 0.30	0.20	~ 10 µm	Homogène	205 (185)		
900°C-24hrs	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,13	9(1)	0,00	0,20	(100-500 nm)	Tomogono	200 (100)		
900°C-24hrs	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8578(5)	14,268(4)	- 0.29	0.18	~ 10 μm (100-500 nm)	Homogène	201 (175)		
000 0 2 1110	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,13	9(1)	0,20	0,10		Homogono	201 (110)		
900°C-15hrs	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8579(4)	14,265(4)	- 0.25	0,21	~ 10 µm (100-500 nm)	Homogène	225 (197)		
	Spinelle ( <i>Fd</i> 3 <i>m</i> )	8,13	57(1)	0,20			Tiomogono			
900°C-10hrs	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8572(5)	14,268(4)	- 0.27	0,22	~ 10 µm (100-500 nm)	Homogène	219 (191)		
900 0-101113	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,13	65(8)	0,21			Homogene	213 (131)		
900°C-5hrs	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8572(6)	14,265(4)	- 0.29	0,25	~ 10 μm (100-500 nm)	Homogène	209 (181)		
300 0-31113	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,13	8(2)	0,20				203 (101)		
000°C₋1hr	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8595(4)	14,265(4)	- 0.40	0.29	~ 10 µm	Homogène	245 (190)		
000 0 111	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,14	8,141(1)		0,20	(50-100 nm)		(		
800°C-24hrs	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8557(3)	14,242(3)	- 0.34	0.30	~ 10 µm	Homogène	235 (183)		
	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,20	8,207(4)		0,00	(~ 100 nm)				
700°C-24hrs	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8543(4)	14,239(4)	0.69	0,93	~ 10 μm (10-50 nm)	Homogène	265 (172)		
100 0 24113	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,27	2(2)	0,00				200 (112)		
Traitement thermique flash										
900°C-1hr-	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8601(6)	14,282(5)	- 0.43	0 29	~ 10 µm (50-100 nm)	Homogène	154 (143)		
flash	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,15	0(1)	0,10	0,20		Tiomogono			
900°C-	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8606(9)	14,285(6)	- 0.41	0.37	~ 10 µm	Homogène	137 (115)		
15min-flash	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,16	8,166(3)		0,01	(+ 50 nm)	Homogene	101 (110)		
900°C-5min-	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8635(9)	14,285(6)	0.72	0.61	~ 10 μm (50 nm)	Homogène	117 (85)		
flash	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,17	6(3)	0,12	0,01		Tiomogono	117 (00)		
800°C-1hr- flash	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8574(7)	14,245(5)	0.67	0 78	~ 10 μm	Cœur-	111 (120)		
	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,23	8,234(4)		0,10	(10-50 nm)	couronne	144 (120)		
700°C-1hr- flash	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,855(1)	14,235(7)	- 0.94	0,52	~ 10 µm (+ 10 nm)	Cœur-	160 (118)		
	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,24	8(4)	0,04			couronne			
600°C-1hr-	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,853(2)	14,19(1)	1.00	1,15	~ 10 μm (10 nm)	Gradient	156 (99)		
flash	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,20	6(7)	1,02				100 (88)		

Tableau 17 : Comparaison des paramètres de maille, de l'évolution des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des raies d'indexations (018) et (110), de la taille des agrégats et des particules primaires, le type de gradient et des résultats électrochimiques pour les matériaux de composition moyenne Li<sub>1,1</sub>Ni<sub>0,27</sub>Mn<sub>0,47</sub>Co<sub>0,16</sub>O<sub>2</sub>. Ceux-ci ont été obtenus dans différentes conditions de synthèse à partir de carbonates de métaux de transition présentant (ou non) un gradient de concentration. Les conditions de synthèses utilisées ont été rappelées par le biais de leur nom associant la température de calcination, la durée du traitement thermique (hr(s) ou min) et si il y a lieu, flash.

### Référence bibliographique

- M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux, et C. Delmas, « Thermal Stability of Lithium Nickel Oxide Derivatives. Part I: LixNi1.02O2 and LixNi0.89Al0.16O2 (x = 0.50 and 0.30) », *Chem. Mater.*, vol. 15, n° 23, p. 4476-4483, nov. 2003.
- [2] M. Guilmard, L. Croguennec, et C. Delmas, « Effects of Manganese Substitution for Nickel on the Structural and Electrochemical Properties of LiNiO2 », J. Electrochem. Soc., vol. 150, n° 10, p. A1287-A1293, janv. 2003.
- [3] M. Guilmard, C. Pouillerie, L. Croguennec, et C. Delmas, « Structural and electrochemical properties of LiNi0.70Co0.15Al0.15O2 », *Solid State Ion.*, vol. 160, n° 1–2, p. 39-50, mai 2003.
- [4] M. Guilmard, « Effects of aluminum on the structural and electrochemical properties of LiNiO2 », *J. Power Sources*, vol. 115, n° 2, p. 305-314, avr. 2003.
- [5] R. Shunmugasundaram, R. S. Arumugam, et J. R. Dahn, « A Study of Stacking Faults and Superlattice Ordering in Some Li-Rich Layered Transition Metal Oxide Positive Electrode Materials », J. Electrochem. Soc., vol. 163, nº 7, p. A1394-A1400, janv. 2016.
- [6] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Mannessiez, F. Weill, et C. Delmas, « Different oxygen redox participation for bulk and surface: A possible global explanation for the cycling mechanism of Li1.20Mn0.54Co0.13Ni0.13O2 », *J. Power Sources*, vol. 236, p. 250-258, août 2013.
- [7] H. Koga *et al.*, « Li1,20Mn0.54Co0.13Ni0.13O2 with Different Particle Sizes as Attractive Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries : Insights into Their Structure », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, p. 13497-13503, 2012.
- [8] H. Koga *et al.*, « Li <sub>1.20</sub> Mn <sub>0.54</sub> Co <sub>0.13</sub> Ni <sub>0.13</sub> O <sub>2</sub> with Different Particle Sizes as Attractive Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries: Insights into Their Structure », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 25, p. 13497-13506, juin 2012.
- [9] H. Koga *et al.*, « Reversible Oxygen Participation to the Redox Processes Revealed for Li1.20Mn0.54Co0.13Ni0.13O2 », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, nº 6, p. A786-A792, mars 2013.
- [10] H. Koga *et al.*, « Operando X-ray Absorption Study of the Redox Processes Involved upon Cycling of the Li-Rich Layered Oxide Li 1.20 Mn 0.54 Co 0.13 Ni 0.13 O 2 in Li Ion Batteries », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 11, p. 5700-5709, mars 2014.
- [11] D.-H. Seo, J. Lee, A. Urban, R. Malik, S. Kang, et G. Ceder, « The structural and chemical origin of the oxygen redox activity in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials », *Nat. Chem.*, vol. 8, n° 7, p. 692-697, mai 2016.
- [12] B. R. Long, J. R. Croy, J. S. Park, J. Wen, D. J. Miller, et M. M. Thackeray, « Advances in Stabilizing 'Layered-Layered' xLi2MnO3·(1-x)LiMO2 (M=Mn, Ni, Co) Electrodes with a Spinel Component », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, nº 14, p. A2160-A2167, janv. 2014.
- [13] J. R. Croy, D. Kim, M. Balasubramanian, K. Gallagher, S.-H. Kang, et M. M. Thackeray,
   « Countering the Voltage Decay in High Capacity xLi2MnO3-(1-x)LiMO2 Electrodes (M=Mn, Ni, Co) for Li-Ion Batteries », J. Electrochem. Soc., vol. 159, p. A781-A790, 2012.

# Chapitre V

# L'influence de l'excès de lithium sur les oxydes lamellaires obtenus à partir du carbonate à gradient de concentration

### I. Introduction

Le précédent chapitre a eu pour but d'étudier l'influence des conditions de synthèse sur la nature du « gradient de concentration » obtenu à partir d'un mélange MCO<sub>3</sub> - Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (avec M = Mn, Ni et Co), le carbonate de métaux de transition présentant lui-même un gradient. Nous avons ainsi démontré que le gradient disparait progressivement avec une augmentation de la température et, complètement à 900°C. La diminution de la température et de la durée du traitement thermique, en limitant par exemple la durée du palier à haute température, permet de limiter la diffusion des métaux de transition au sein des agglomérats et de maintenir un gradient ou encore la formation de composites de type cœur - couronne. Mais, celle-ci se fait au détriment de l'organisation cationique locale au sein des oxydes ainsi formés, et est donc défavorable aux performances électrochimiques. Les composites ainsi préparés sont de type lamellaire - spinelle.

C'est suite à ces résultats que nous avons décidé d'étudier l'influence de l'excès de lithium (Li/M) sur la nature et les performances des matériaux formés. L'objectif est bien sûr de prévenir la formation de la phase spinelle au sein des agglomérats. Dans la suite, l'excès de lithium varie de 0% à 20%, ceci correspondant respectivement à un ratio Li/M de 1,1 et de 1,3, et les températures de calcination sont maintenues à 700°C ou 800°C pendant 24hrs selon un traitement thermique classique (avec une montée et une descente en température). Nous comparerons ces matériaux à ceux obtenus à 900°C, dans les mêmes conditions de traitement thermique, à partir d'un carbonate présentant ou non un GDC et différents ratios Li/M.

# II. Impact des différents excès de lithium sur la nature du matériau formé

Dans la partie précédente, le mélange  $Li_2CO_3 - MCO_3$  (avec M = Mn, Ni et Co) est réalisé avec le rapport théorique Li/M égal à 1,1/0,9 (avec Y = 1,1) pour obtenir la composition moyenne  $Li_{1,1}Ni_{0,26}Mn_{0,47}Co_{0,17}O_2$ , selon la formule décrite ci-dessous :

Dans cette nouvelle partie, chaque mélange de carbonates (présentant une valeur définie de Y) a été calciné à différentes températures (700°C, 800°C et 900°C) avec une montée en température à 2°C/min, un palier de 24hrs à haute température, et une descente rapide en température. L'objectif est donc de faire varier le rapport Li/M afin de prévenir la formation de l'impureté de type spinelle, caractérisée par une stœchiométrie telle que Li/M ~ 0,5 (vs. Li/M  $\ge$  1 pour un oxyde lamellaire). Pour les synthèses réalisées à 700°C et 800°C, 0%, 5%, 10%, 15% et 20% d'excès de lithium ont été utilisés, alors que pour celles réalisées à 900°C seuls 0%, 5% et 20% d'excès de lithium ont été explorés. Nous avons en effet montré dans le chapitre IV que le gradient tend à disparaitre à 900°C. Nous comparerons ces résultats aux deux compositions homogènes obtenues dans les mêmes conditions de synthèse, à 900°C, avec un excès de lithium de 0% ou de 5%. Ces deux composés seront nommés dans la suite homogène-900°C-0% (nommé homogène-900°C-24hrs, dans le chapitre IV) et homogène-900°C-5%.

#### II. 1. Identification des phases

Le résultat des analyses élémentaires réalisées par ICP est rassemblé dans le tableau 18 pour les matériaux obtenus après une calcination à différentes températures (700°C, 800°C et 900°C) avec différents excès de lithium (0%, 5%, 10%, 15% et 20%). Ces analyses permettent de conforter l'augmentation effective du taux de lithium dans le composé formé avec l'augmentation de l'excès de lithium utilisé lors de la calcination, et de déterminer ainsi le ratio Li/M.

Matériau	Li/M avec M = Ni, Mn, Co	Ni/Mn	Ni/Co	Mn/Co	Composition cationique
homogène-900°C-5%	1,17	0,52	1,64	3,15	$Li^{+}_{1,08}Ni^{2+}_{0,26}Mn^{3+}_{0,08}Mn^{4+}_{0,42}Co^{3+}_{0,16}$
homogène-900°C-0%	1,12	0,52	1,64	3,18	$Li^{+}_{1,06}Ni^{2+}_{0,27}Mn^{3+}_{0,13}Mn^{4+}_{0,38}Co^{3+}_{0,16}$
900°C-20%	1,23	0,51	1,54	3,00	$Li^{+}_{1,10}Ni^{2+}_{0,25}Mn^{3+}_{0,03}Mn^{4+}_{0,45}Co^{3+}_{0,16}$
900°C-5%	1,13	0,51	1,53	2,97	$Li^{+}_{1,06}Ni^{2+}_{0,26}Mn^{3+}_{0,13}Mn^{4+}_{0,38}Co^{3+}_{0,17}$
900°C-0%	1,10	0,56	1,53	2,75	$Li^{+}_{1,05}Ni^{2+}_{0,28}Mn^{3+}_{0,12}Mn^{4+}_{0,37}Co^{3+}_{0,18}$
800°C-20%	1,30	0,50	1,54	3,08	$Li^{+}_{1,13}Ni^{2+}_{0,22}Ni^{3+}_{0,02}Mn^{4+}_{0,48}Co^{3+}_{0,15}$
800°C-15%	1,21	0,51	1,52	2,97	$Li^{+}_{1,10}Ni^{2+}_{0,25}Mn^{3+}_{0,05}Mn^{4+}_{0,44}Co^{3+}_{0,16}$
800°C-10%	1,20	0,52	1,55	2,99	$Li^{+}_{1,09}Ni^{2+}_{0,25}Mn^{3+}_{0,05}Mn^{4+}_{0,44}Co^{3+}_{0,16}$
800°C-5%	1,15	0,51	1,55	3,05	$Li^{+}_{1,07}Ni^{2+}_{0,26}Mn^{3+}_{0,11}Mn^{4+}_{0,40}Co^{3+}_{0,17}$
800°C-0%	1,09	0,50	1,56	3,10	$Li^{+}_{1,04}Ni^{2+}_{0,26}Mn^{3+}_{0,18}Mn^{4+}_{0,35}Co^{3+}_{0,17}$
700°C-20%	1,28	0,52	1,56	2,99	$Li^{+}_{1,12}Ni^{2+}_{0,23}Ni^{3+}_{0,02}Mn^{4+}_{0,47}Co^{3+}_{0,16}$
700°C-15%	1,22	0,50	1,52	3,02	$Li^{+}_{1,10}Ni^{2+}_{0,25}Mn^{3+}_{0,05}Mn^{4+}_{0,44}Co^{3+}_{0,16}$
700°C-10%	1,19	0,52	1,55	2,98	$Li^{+}_{1,09}Ni^{2+}_{0,26}Mn^{3+}_{0,06}Mn^{4+}_{0,43}Co^{3+}_{0,16}$
700°C-5%	1,18	0,50	1,56	3,10	$Li^{+}_{1,08}Ni^{2+}_{0,25}Mn^{3+}_{0,09}Mn^{4+}_{0,42}Co^{3+}_{0,16}$
700°C-0%	1,06	0,51	1,55	3,03	$Li^{+}_{1,03}Ni^{2+}_{0,27}Mn^{3+}_{0,20}Mn^{4+}_{0,33}Co^{3+}_{0,17}$

**Chapitre V –** L'influence de l'excès de lithium sur les oxydes lamellaires obtenus à partir du carbonate à gradient de concentration

Tableau 18 : Analyses élémentaires réalisées par ICP pour les matériaux obtenus après une calcination à 700°C, 800°C ou 900°C pendant 24hrs, avec un excès de Li compris entre 0% et 20%, et une vitesse de chauffe de 2°C/min et un refroidissement rapide. Ces conditions de synthèse sont rappelées par le biais de leur nom température de calcination (°C) – excès de Li (%).

Les diffractogrammes des matériaux synthétisés à 700°C, 800°C et 900°C, à partir d'un carbonate à GDC ou de composition homogène et avec différents excès de lithium, sont présentés à la figure 66. La disparition de la phase spinelle avec l'augmentation du taux de surlithiation apparait très clairement dans l'encart donné à la figure 66, entre 43° et 46° ( $2\theta_{Cu}$ ). En effet, tous les matériaux présentant un excès de lithium au-delà de 5% présentent une diminution significative des pics de diffraction associés à la phase spinelle et indexés par les traits noirs. Comme cela a été mentionné dans le chapitre précédent, la diminution de la température de calcination entraine un élargissement de tous les pics de diffraction (notamment ceux associés à la surstructure et observés entre 20° et 25°(20cu)) ainsi que la moindre séparation des pics (comme le montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies d'indexations (018) et (110) donnée dans le tableau 19). Ceci peut s'expliquer par la formation d'une distribution de phases isostructurales et de compositions proches, pouvant former un GDC. L'élargissement des pics de la surstructure avec la diminution de la température, suggère l'augmentation du désordre cationique dans les feuillet et in fine le désordre le long de l'axe c d'empilement des feuillets [1]. Comme également développé dans le chapitre précédent, le rapport des intensités des raies d'indexation I(003)/I(104) diminue à basse

température ce qui traduit un désordre croissant des métaux de transition au sein de la structure des oxydes lamellaires [2]-[5]. Ceci est vrai quel que soit le taux de surlithiation utilisé. Nous pouvons aussi remarquer que l'augmentation du taux de surlithiation, à une température donnée, s'accompagne d'un élargissement des pics de diffraction, notamment entre 0% et 5% excès de lithium (comme montré par l'évolution des largeurs à mi-hauteur des raies d'indexations (018) et (110) données dans le tableau 19), ainsi que d'une diminution du rapport des intensités des pics de diffraction  $I_{(003)}/I_{(104)}$  (figure 66). L'élargissement des pics de diffraction suggère la préservation du GDC et la diminution des intensités des pics de diffraction  $I_{(003)}/I_{(104)}$  suggère une diminution de la mise en ordre des métaux de transition entre feuillet et espaces interfeuillets. L'absence de séparation des pics (018) et (110) illustrée dans l'encart donné entre 63° et 66° (20) montre, principalement à 700°C, que l'on est en présence d'une distribution de phases, celle-ci suggère la préservation du GDC initialement présent dans le carbonate de métaux de transition. Le matériau 800°C-20% présente une séparation des pics (018) et (110) bien visible, alors que ce dédoublement avait quasi disparu pour les matériaux obtenus à 800°C au-delà de 5% d'excès de lithium. Cette évolution s'accompagne d'une diminution des largeurs à mi-hauteur des raies d'indexation (018) et (110) (tableau 19).



Figure 66 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les matériaux synthétisés à différentes températures (700°C, 800°C et 900°C) pendant 24hrs, avec différents taux de Li en excès (de 0% à 20%), avec montée et descente en température (conditions de synthèse rappelées par le biais de leur nom température de calcination (°C) - excès de Li (%)).

Matérianu	F	- Dotio Luu /luu			
Materiaux —	(018)	(110)	- Ratio I(003)/I(104)		
Homogène-900°C-5%	0,29	0,20	1,08		
Homogène-900°C-0%	0,30	0,20	1,37		
900°C-20%	0,66	0,27	0,96		
900°C-5%	0,41	0,23	1,01		
900°C-0%	0,29	0,18	1,42		
800°C-20%	0,29	0,43	0,95		
800°C-15%	0,55	0,55	0,97		
800°C-10%	0,50	0,47	1,05		
800°C-5%	0,46	0,43	1,07		
800°C-0%	0,34	0,30	1,14		
700°C-20%		1,26	0,35		
700°C-15%		1,25	0,55		
700°C-10%		1,21	0,64		
700°C-5%		1,16	0,78		
700°C-0%	0,69	0,93	0,80		

Tableau 19 : Tableau comparant l'évolution des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des raies d'indexations (018) et (110) et le rapport des intensités des pics I<sub>(003)</sub>/I<sub>(104)</sub> pour les matériaux calcinés à différentes température (700°C, 800°C et 900°C) avec différents excès de lithium (0%, 5%, 10%, 15% et 20%). La majorité d'entre eux ont été obtenus à partir de carbonates de métaux de transition présentant un gradient de concentration (à l'exception de ceux appelés « homogènes »). Les conditions de synthèses utilisées sont rappelées par le biais de leur nom associant la température de calcination et le taux de surlithiation.

L'affinement des diffractogrammes des différents matériaux a été réalisé par la méthode de *Le Bail.* Les matériaux calcinés avec 0% d'excès de lithium ont été systématiquement affinés en considérant la présence de deux phases (une phase de type lamellaire, et une autre phase de type spinelle) alors qu'au-delà de 5% d'excès de lithium, les affinements ont été réalisés en considérant la seule présence d'une phase de type lamellaire. Comme déjà mentionné dans le chapitre précèdent, le domaine angulaire situé entre 20° et 25°(2 $\theta_{cu}$ ) a été systématiquement exclu lors de l'affinement. La phase spinelle de structure cubique est décrite dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ , tandis que la phase lamellaire est décrite dans une maille hexagonale dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , l'ordre cationique n'étant pas étendu dans les feuillets et donc a fortiori le long de l'axe d'empilement. Le tableau 20 compare les paramètres de maille de(s) phase(s) présente(s) dans chacun des matériaux, ainsi que les facteurs de

confiance ( $R_{Bragg}$ ,  $R_{wp}$  et  $\chi^2$ ) correspondants. Les faibles valeurs obtenues pour ces facteurs, ainsi que la bonne minimisation de la différence ( $I_{obs.} - I_{calc.}$ ), montrent la pertinence de l'identification des phases. La nature des phases en présence et les paramètres de maille déterminés pour celles-ci sont respectivement similaires pour les matériaux 900°C-0% et 900°C-5% et les compositions homogène-900°C-0% et homogène-900°C-5%. Ceci démontre encore une diffusion des métaux de transition à 900°C, telle que les matériaux issus de carbonates avec ou sans gradient de concentrations sont identiques in fine. On peut suggérer qu'à une température donnée (700°C, 800°C ou 900°C), l'utilisation d'un excès croissant de lithium lors de la synthèse s'accompagne d'une augmentation du taux de surlithiation et donc d'une augmentation du degré d'oxydation moyen des métaux de transition, en bon accord avec la diminution observée pour les paramètres de maille.

Matériaux	Phase (groupe d'espace)	a = b (Å)	c (Å)	c/a	Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub> (%)	<b>X</b> <sup>2</sup>
Homogène- 900°C-5%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8586(3)	14,242(2)	4,98	100,78(2)	16,1	2,42
Homogène-	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8572(4)	14,268(3)	4,99	100,88(3)	10.2	2.07
900°C-0%	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,139	8,139(1)		539,3(2)	19,5	2,97
900°C-20%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8541(2)	14,217(1)	4,98	100,29(1)	12,7	2,54
900°C-5%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8591(3)	14,239(2)	4,98	100,80(2)	16,3	2,44
000%0 0%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8578(5)	14,268(4)	4,99	100,92(4)	10.0	2.00
900 C-0%	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ ) 8,139		-	539,1(2)	- 19,6	3,02
800°C-20%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8516(2)	14,195(1)	4,98	99,96(2)	17,7	2,37
800°C-15%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8561(7)	14,196(3)	4,97	100,29(4)	16,6	1,73
800°C-10%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8569(7)	14,206(3)	4,97	100,41(4)	18,0	1,76
800°C-5%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8570(5)	14,227(2)	4,98	100,57(3)	16,0	1,74
200°C 0%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8557(3)	14,242(3)	4,99	100,58(3)	01.0	1.69
000 C-0%	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,207(4)		-	552,7(4)	21.2	1,00
700°C-20%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,857	14,158	4,95	100,78(7)	26,2	1,83
700°C-15%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8583(9)	14,173(4)	4,96	100,28(6)	18,2	1,66
700°C-10%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,859(1)	14,219(6)	4,97	100,65(7)	19,0	1,70
700°C-5%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,858(1)	14,228(5)	4,98	100,65(6)	19,9	1,26
700°C 00/	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8543(4)	14,239(4)	4,99	100,46(3)	01.7	1 77
700 C-0%	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ ) 8,27		- 2(2)		566,0(3)	<u> </u>	1,77

Tableau 20 : Paramètres de maille des matériaux obtenus suite à la calcination d'un mélange (MCO<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)
 dans différentes conditions de températures (700°C, 800°C ou 900°C), pendant 24hrs, et avec différents excès
 de lithium (de 0% à 20%), le carbonate de métaux de transition contenant un gradient de concentrations excepté pour les compositions homogènes. Les facteurs de qualité ont été déterminés lors de l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X par la méthode de *Le Bail*.

Le matériau 700°C-20% a été caractérisé, en collaboration avec François FAUTH (CELLS-ALBA, Barcelone, Espagne), par diffraction des rayons X synchrotron sur poudre haute résolution (SXRPD) en utilisant le diffractomètre MSPD (géométrie Debye-Scherrer, longueur d'onde de 0,6202 Å, domaine angulaire de 1 à 70°(20) par pas de 0,006°(20), durée globale d'acquisiton de 6 minutes). La poudre est scellée dans un capillaire de diamètre 0,7 mm. Les données ainsi reccueillies ont permis de réaliser des analyses plus fines que celles menées sur des diffractogrammes acquis au laboratoire, du fait de la minimisation de l'élargissement instrumental et par conséquent de la meilleure résolution de la (les) contribution(s) du matériau à l'élargissement des raies. Ainsi, il a été indispensable de prendre en compte la présence de deux phases lamellaires dans le matériau 700°C-20% (tableau 21), au lieu d'une seule initialement (tableau 20), pour obtenir un affinement de qualité, i.e. une minimisation de la différence (Iobs. - Ical.). La figure 67 présente le résultat de cet affinement et notamment la contribution des deux phases lamellaires en présence dans le matériau 700°C-20%. Le tableau 21 rassemble les paramètres et volumes de maille des deux phases lamellaires (de structures hexagonales, et décrites dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ) contenues dans le matériau 700°C-20%. Les facteur de qualité correspondants sont faibles, en bon accord avec la bonne qualité des affinements réalisés. L'absence de phase spinelle est confortée par ces mesures de diffraction des rayons X haute résolution. Les deux phases identifiées sont bien lamellaires, avec des ratios c/a égaux à 4,96 (cad. différents de 4,90 comme pour une symétrie cubique). Les paramètres de maille de ces deux phases lamellaires sont comme attendus différents : a1 = 2,8571(5) Å et  $c_1$  = 14,171(3) Å vs.  $a_2$  = 2,8578(3) Å et  $c_2$  = 14,164(2) Å. La première phase est associée à des pics de diffraction plutôt fins (FWHM<sub>(003)</sub> ~ 0,13°(20)), alors que la seconde présente des raies larges (FWHM<sub>(003)</sub> ~  $0,40^{\circ}(2\theta)$ ). Notre hypothèse est que la première phase (ou contribution) est présente au cœur de l'agrégat et présente une structure ordonnée de composition définie, alors que la seconde pourrait être identifiée comme étant le GDC et correspondrait ainsi à une distribution de phases de compositions proches.

Phase (groupe d'espace)	a = b (Å)	(Å) c (Å) c/a		Volume de maille (Å <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub> (%)	χ²		
Matériau calciné à 700°C avec 20% d'excès de lithium par un traitement thermique classique								
Lamellaire 1 (R-3m)	2,8571(5)	14,171(3)	4,96	100,179	6 60	14,4		
Lamellaire 2 (R-3m)	2,8578(3)	14,164(2)	4,96	100,183	0,09			

Tableau 21 : Paramètres et volumes de maille obtenus par l'affinement par la méthode de *Le Bail* du diagramme de diffraction des rayons X haute résolution obtenu au Synchrotron à Alba (Barcelone, Espagne) pour le matériau synthétisé à 700°C, pendant 24hrs, et avec 0% d'excès de lithium (en suivant un traitement thermique classique).



Figure 67 : L'affinement par la méthode de *Le Bail* du diagramme de diffraction des rayons X et la contribution de chacune des phases de structures lamellaires (1 en bleu et 2 en vert) du même diffractogramme enregistré pour le matériau synthétisé à 700°C pendant 24hrs avec 20% d'excès de lithium (avec une montée en température de 2°C/min et une descente rapide). En encart, le zoom entre 6,5° et 32° du même diagramme de diffraction des rayons X. Diffractogramme expérimental (rouge), diffractogramme calculé par la méthode de *Le Bail* (noir), différence entre les diffractogrammes calculé et expérimental (vert) et positions de Bragg associées aux deux phases lamellaires (traits bleus et verts). ★ correspond au pic d'un artefact expérimental.

#### II. 2. Morphologie et composition chimique des agrégats

#### II. 2. 1. La morphologie des agrégats

La taille ainsi que la morphologie des particules primaires et des agrégats ont été analysées par microscopie électronique à balayage. La figure 68 compare les images MEB observées pour les matériaux obtenus à 700°C, 800°C et 900°C avec 0% et 20% d'excès de

lithium. Quelles que soient les conditions de synthèses utilisées, la taille des agrégats reste assez similaire, environ 10 µm de diamètre. Nous pouvons néanmoins noter que la taille des particules primaires évolue pour les matériaux calcinés à 700°C et 800°C. En effet, plus l'excès de lithium utilisé lors de la synthèse est élevé, plus les particules primaires qui constituent les agrégats sont grosses. La croissance des particules primaires avait aussi été observée par Tran et al. avec un taux de surlithiation croissant du matériau lamellaire Li<sub>1+x</sub>(Ni<sub>0,425</sub>Mn<sub>0,425</sub>Co<sub>0,15</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> [6]. Dans le cas de la synthèse à 700°C, la taille des particules primaires obtenues est inférieure à 100nm avec 0% d'excès de lithium, alors qu'elle est de l'ordre d'une centaine de nm pour le matériau obtenu avec 20% d'excès de lithium. De la même façon, pour la synthèse à 800°C, la taille des particules primaires est supérieure à 100 nm et de l'ordre de 300 nm pour les matériaux obtenus avec respectivement 0% et 20% d'excès de lithium, la taille des particules primaires n'évolue pas (environ 300 nm).



Figure 68 : Images de microscopie électronique à balayage des agrégats et des particules primaires caractéristiques des matériaux obtenus à 700°C, 800°C et 900°C pendant 24hrs avec 0% et 20% d'excès de Li.

#### II. 2. 2. La porosité des agrégats sphériques

Des mesures BET ont été faites sur trois matériaux calcinés avec 5% d'excès de lithium à des températures différentes, les résultats obtenus sont de 12 m<sup>2</sup>/g pour le matériau 700°C-5%, de 5 m<sup>2</sup>/g pour le matériau 800°C-5% et de 1 m<sup>2</sup>/g pour le matériau 900°C-5%. La surface spécifique diminue donc avec l'augmentation de la température de synthèse et de la taille des particules primaires. De plus, la figure 69 présente un agrandissement des images haute résolution obtenues par des analyses STEM-EDX et montre ainsi l'intérieur des agrégats des matériaux synthétisés à 700°C-5%, 800°C-5% et 900°C-5% et la morphologie des particules primaires qui les composent. Lors de la calcination, du gaz CO<sub>2</sub> est libéré lors de la dégradation du carbonate (voir figure 60, du chapitre IV, § III. 2. 1.) créant ainsi de la porosité qui va permettre la croissance des particules primaires. De plus, nous pouvons suggérer que les contraintes du fait de la croissance des particules primaires et de la densification globale de l'agrégat sphérique.



Figure 69 : Images haute résolution obtenues par des analyses STEM-EDX après polissage par FIB des matériaux calcinés à 700°C, 800°C et 900°C avec 5% d'excès de lithium.

#### II. 2. 3. L'identification du gradient de concentrations

Les analyses EPMA obtenues pour les matériaux synthétisés à 700°C et 800°C avec différents excès de lithium (0%, 5% et 20%) sont données à la figure **70**. Une évolution d'un gradient faiblement étendu vers un gradient très étendu est observée avec l'augmentation de l'excès de lithium utilisé lors de la synthèse. En effet, le composé 700°C-0% présente un GDC d'une épaisseur d'environ 2  $\mu$ m. Celle-ci augmente à 4  $\mu$ m pour les matériaux 700°C-5% et 700°C-20%. Nous observons le même phénomène à 800°C, soit une disparition totale du gradient pour le composé 800°C-0%, une couronne d'une épaisseur de 2  $\mu$ m pour le composé 800°C-20%.



Figure **70** : Analyses EPMA qui montrent l'évolution du GDC en fonction des conditions de synthèse. Les matériaux obtenus à 700°C pendant 24hrs avec différents excès de Li (0%, 5% et 20%) sont donnés à gauche de la figure et ceux obtenus à 800°C pendant 24hrs avec un excès de Li de 0%, 5% et 20% sont donnés à droite de la figure. Une image de l'agrégat sphérique analysé est montrée en haut à droite de chaque analyse EPMA.

Comme nous avons pu le démontrer précédemment dans ce manuscrit l'analyse STEM-EDX est de bien meilleure résolution spatiale que celle réalisée en EPMA, mais dans le cadre de la thèse seulement deux matériaux ont pu être analysés par STEM-EDX : les matériaux 700°C-5% et 800°C-5%. En effet, les analyses STEM requièrent la préparation de lames minces (se référer au chapitre II § III.2.3.) et celle-ci est longue et délicate. Ainsi, le GDC est toujours visible à 700°C (figure 71), ce qui est en bon accord avec les analyses EPMA du même matériau. Seulement, l'étendue du GDC apparait deux fois moins importante en STEM-EDX qu'en EPMA (2 µm en STEM-EDX vs 4 µm en l'EPMA). De même, les compositions fluctuent légèrement selon la méthode d'analyse utilisée (STEM-EDX vs. EPMA) : surestimation en EPMA du ratio Ni/Mn en surface et du ratio Co/Mn dans le cœur. On n'observe quasiment plus de GDC à 800°C (figure 72) alors que les analyses EPMA suggéraient la formation d'un gradient sur une épaisseur de 2µm. Les cartographies EDX du Co, Ni et Mn sont données dans les figures 71 et 72. De façon logique, nous pouvons imaginer que les matériaux 700°C-0% et 800°C-0% ne présentent également pas de GDC car l'analyse EPMA suggérait des gradients encore moins étendus que celui observé pour le matériau 800°C-5%. Sur la base de ces comparaisons, nous pouvons également supposer que les matériaux 700°C-20% et 800°C-20% présentent un GDC car les analyses menées en EPMA ont suggéré la formation de gradient sur une épaisseur proche de celle observée pour le matériau 700°C-5%, pour lequel nous avons observé en STEM-EDX que le gradient est bien présent.



Figure 71 : Analyse STEM-EDX d'une lame mince polie par FIB du matériau obtenu à 700°C pendant 24hrs avec 5% d'excès de Li : cartographies des éléments Mn, Co et Ni, et évolution de leurs pourcentages atomiques le long de la ligne analysée (indiquée en jaune)



Figure 72 : Analyse STEM-EDX d'une lame mince polie par FIB du matériau obtenu à 800°C pendant 24hrs avec 5% d'excès de Li : cartographies des éléments Mn, Co et Ni, et évolution de leurs pourcentages atomiques le long de la ligne indiquée en jaune

#### II. 3. Le comportement en cyclage

Nous avons ensuite testé les performances électrochimiques de ces matériaux dans les conditions habituelles, c'est-à-dire en piles boutons face au lithium métal avec l'électrolyte composé de 1M LiPF<sub>6</sub> dans EC:PC:DMC (1:1:3) dans la fenêtre de potentiel comprise entre 2,5 et 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li à un régime de C/10. Les performances électrochimiques des matériaux à GDC obtenus avec 0%, 5% et 20% d'excès de lithium ainsi que celles des compositions homogènes obtenues avec 0% et 5% d'excès de lithium, calcinées à 900°C pendant 24hrs, sont présentées à la figure 73. La figure 73a compare pour les cinq matériaux le premier cycle de charge/décharge, et les figures 73b et 73c donnent respectivement l'évolution de la capacité réversible et du potentiel moyen de décharge en fonction du nombre de cycles (en encart, sont données l'évolution du potentiel moyen de charge ainsi que la différence de potentiel charge-décharge). Tous ces matériaux présentent des signatures électrochimiques avec un plateau à ~ 4,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li associé à l'activité redox de l'anion. Celle-ci est d'autant plus importante que la structure est ordonnée (notamment, sans métaux de transition dans l'espace interfeuillet) et que la configuration spécifique Li-O-Li à 180° est observée [7]. Pour un taux de surlithiation donné, les compositions homogènes présentent des capacités de décharge supérieures à celles délivrées par les matériaux à GDC obtenus à 900°C. De plus, les capacités de décharge des matériaux obtenus avec 0% d'excès de lithium (les matériaux

lamellaire – spinelle) sont bien inférieures à celles délivrées par les matériaux synthétisés avec 5% d'excès de lithium (les matériaux lamellaire – lamellaire). Néanmoins, leurs évolutions sont identiques. Enfin, comme rapporté à la figure 73c, les courbes de potentiel de charge/décharge sont caractérisées par une polarisation qui croit continûment au cours du cyclage (de façon plus importante pour le matériau 900°C-0%) et qui s'explique en particulier par une chute continue du potentiel de décharge du fait des réorganisations structurales mises en jeu à la surface des particules suite à la perte irréversible de l'oxygène oxydé au cours de la charge. Dans le cas présent, plusieurs paramètres vont influencer les performances électrochimiques et l'importance des réactions de surface et de la chute de potentiel : (i) la morphologie des particules primaires et des agrégats sphériques et (ii) la nature de la surface (de type lamellaire quasi stochiométrique ou lamellaire surlithiée, ou encore de type spinelle classique ou spinelle à haut potentiel). La présence de spinelle en surface ainsi que des tailles de particules plus petites favorisent de meilleures propriétés de transport, notamment à régime rapide, pour ces matériaux composites. Mais, la plus grande porosité en surface s'accompagne aussi d'une augmentation de la surface spécifique, et favorise donc ainsi toutes les réactions irréversibles à l'interface solide-liquide avec l'électrolyte : perte d'oxygène due à l'instabilité de l'oxygène oxydé lors de la charge d'un oxyde lamellaire surlithié, dissolution préférentielle de certains métaux de transition (tels que Mn) ou encore catalyse de la dégradation des sel et solvants de l'électrolyte avec la formation d'une couche mixte inorganique - organique.



Figure 73 : Comparaison des résultats électrochimiques obtenus pour les matériaux à GDC et de compositions homogènes calcinés à 900°C pendant 24hrs avec 0%, 5% et 20% d'excès de lithium pour les premiers et 0% et 5% d'excès de lithium pour les seconds : a) courbes électrochimiques de premières charge et décharge, b) évolution de la capacité réversible et de l'efficacité coulombique au cours des 60 premiers cycles et c) évolution du potentiel moyen de décharge au cours du cyclage (en encart, l'évolution du potentiel de charge ainsi que de la différence de potentiel charge-décharge). Tests électrochimiques réalisés avec un électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) dans un mélange de solvants EC:PC:DMC (1:1:3), dans la fenêtre de potentiel 2,5 - 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li à un régime de C/10.

Les courbes dérivées des premiers cycles sont données à la figure 74. Pour tous les matériaux, durant la première charge, le premier pic à 3,7 V est attribué à l'oxydation des ions Ni<sup>2+/3+/4+</sup> et Co<sup>3+/4+</sup> alors que celui à 4,5 V correspond à la participation de l'oxygène aux processus redox. Lors de la décharge suivante, les deux premiers pics correspondent à la réduction réversible des anions oxygène puis des cations Ni<sup>4+/3+/2+</sup> et Co<sup>4+/3+</sup>, le troisième à 3,2 V est associé à la réduction des ions Mn<sup>4+/3+</sup>. L'intensité du pic d'oxydation, observé à 4,5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li lors de la première charge et associé à la participation de l'oxygène aux processus redox, augmente avec le taux de surlithiation. Cela peut être directement relié à l'augmentation du nombre d'environnements Li-O-Li à 180° dans la structure de l'oxyde lamellaire Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> avec un taux de surlithiation croissant, cette configuration atomique locale permettant en effet d'activer le redox de l'oxygène [7]. L'intensité du pic associé à l'activité redox du Ni et du Co (2<sup>ème</sup> pic d'oxydation et de réduction après la 1<sup>ère</sup> charge) évolue au cours du cyclage pour tous les matériaux calcinés à 900°C. En effet, du fait des réorganisations cationiques dont ces matériaux font l'objet, tous les ions des métaux de transition du matériau qui initialement avaient un environnement local bien défini (et donc un potentiel bien défini), présentent désormais une distribution d'environnement locaux (et donc une distribution de potentiels autour d'une valeur moyenne). Ce phénomène a également été observé précédemment pour d'autres compositions d'oxydes lamellaires riches en lithium et en manganèse [8]-[10]. Le pic associé à l'activité redox des ions Mn<sup>3+/4+</sup> (3,5 V) évolue différemment au cours du cyclage selon le taux de surlithiation. En effet, le potentiel moyen associé au redox du Mn diminue continument vers les bas potentiels, avec également comme nous venons de l'expliquer pour les ions Ni et Co une distribution d'autant plus large que le taux de surlithiation est élevé. Les réorganisations cationiques induites par la perte d'oxygène entrainent effectivement la migration partielle des ions Mn du feuillet vers l'espace interfeuillet et donc la transformation localement d'un environnement de type lamellaire à un de type spinelle [9].

De toute évidence, quelle que soit la nature du carbonate utilisé (homogène ou à GDC), une calcination à 900°C entraine la formation d'un matériau lithié homogène du fait de la diffusion (et donc de la ré-homogénéisation) des métaux de transition au sein des agglomérats sphériques. Ceci explique la similitude des courbes de cyclage obtenues pour les matériaux synthétisés avec un excès de lithium donné (homogène-900°C-0% et 900°C-0%, ou encore homogène-900°C-5% et 900°C-5%). En bon accord également avec les autres caractérisations réalisées par diffraction des rayons X et analyses chimiques par exemple, ces résultats suggèrent à nouveau que les matériaux obtenus à l'issue d'une calcination à 900°C, à partir d'un carbonate avec GDC ou non, sont similaires.



Figure 74 : Comparaison des dérivées des courbes électrochimiques obtenues pour les 5 matériaux issus, de la calcination à 900°C pendant 24hrs de carbonates de métaux de transition à GDC a) avec 0%, b) 5% et c) 20% d'excès de carbonate de lithium, ou encore de la calcination à 900°C pendant 24hrs de carbonates de métaux de transition sans gradient de concentration avec d) 0% et e) 5% d'excès de carbonate de lithium. Tests électrochimiques réalisés avec un électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) dans un mélange de solvants EC:PC:DMC (1:1:3) dans la fenêtre de potentiel 2,5 - 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li à un régime de C/10.

Enfin, nous avons comparé les performances électrochimiques des matériaux obtenus à partir de carbonate à GDC calcinés avec 0%, 5%, 10%, 15% et 20% d'excès de lithium et calcinés à 700°C et 800°C pendant 24hrs, elles sont présentées à la figure 75. La figure 75a compare pour les dix matériaux le premier cycle de charge/décharge, les figures 75b et 75c donnent respectivement l'évolution de la capacité réversible des matériaux calcinés à 700°C et 800°C et la figure 75d donne l'évolution du potentiel moyen de décharge en fonction du nombre de cycles (en encart, sont données l'évolution du potentiel moyen de charge ainsi que la différence de potentiel charge-décharge). Les courbes électrochimiques associées aux matériaux 700°C-0%, 800°C-0%, 800°C-5% et 800°C-20% présentent un « plateau » à ~ 4,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li associé à l'activité redox de l'anion (encarts de la figure 75a). Les tenues en cyclage observées après 60 cycles sont nettement améliorées avec une augmentation de la température de synthèse, quel que soit l'excès de lithium (et donc in fine le taux de surlithiation) : ceci peut être attribué à la formation d'une structure d'autant plus ordonnée au sein des feuillets de métaux de transition mais aussi entre feuillets et espaces interfeuillets, comme cela a pu être mis en évidence par diffraction des rayons X. Les courbes de cyclabilité présentées à la figure 75b pour les matériaux à 700°C et à la figure 75c pour les matériaux à 800°C révèlent que certains matériaux présentent une activation (augmentation de la capacité de décharge sur les 5 à 10 premiers cycles), et que celle-ci tend à augmenter avec le taux de surlithiation à une température de synthèse donnée. D'après la figure **75c**, les potentiels de décharge chutent plus rapidement pour les matériaux calcinés à 700°C, et ceci d'autant plus que le taux de surlithiation est élevé. Il est également intéressant de noter que la chute de potentiel est d'autant plus marquée que la température de synthèse est faible ( $\Delta V_{700°C} > \Delta V_{800°C}$  >  $\Delta V_{900°C}$ ). Comme nous l'avons déjà discuté précédemment, à nature (composition et structure) de matériaux équivalente, ceci peut s'expliquer par une évolution importante de la morphologie avec la température de synthèse [10]–[12]. Le mécanisme mettant en jeu la participation de l'anion oxygène aux processus redox est en effet métastable à l'interface matériau actif - électrolyte : plus les particules primaires sont petites (avec une diminution de la température de synthèse), plus la surface spécifique BET est grande, plus la perte d'oxygène est importante et plus les réorganisations cationiques sont étendues.



Figure 75 : Comparaison des résultats électrochimiques obtenus pour les matériaux à GDC obtenus dans différentes conditions : (a) courbes électrochimiques de premières charge et décharge, (b) évolution de la capacité réversible et de l'efficacité coulombique au cours des 60 premiers cycles et (c) évolution du potentiel moyen de décharge au cours du cyclage (en encart, l'évolution du potentiel moyen de charge ainsi que la différence de potentiel charge-décharge). Tests électrochimiques réalisés avec un électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) dans un mélange de solvants EC:PC:DMC (1:1:3), dans la fenêtre de potentiel 2,5 - 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li et à un régime de C/10.

Les courbes dérivées correspondantes sont présentées à la figure **76**. L'intensité du dernier pic observé (4,5 V) lors de la première charge et associé à l'activité redox de l'oxygène est, comme on pouvait s'y attendre car directement corrélé au « plateau » à ~ 4,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li, bien plus importante pour les matériaux 700°C-0%, 800°C-0%, 800°C-5% et 800°C-20%. De plus,

ce pic tend à se séparer en deux pics bien distincts au-delà de 10% d'excès de lithium. D'après La Mantia et al. [13], [14] (qui ont observé l'évolution de l'oxygène et du CO<sub>2</sub> dans un matériau NMC par spectrométrie de masse électrochimique différentielle ou en anglais Differential Electrochemical Mass Spectrometry (DEMS)), ce doublet à haut potentiel serait associé pour le premier à l'activité redox de l'oxygène et pour le second à une oxydation des solvants de type carbonates de l'électrolyte qui se traduirait par un dégagement de CO<sub>2</sub> [15]. En effet, comme nous avons pu le voir précédemment, le dégagement d'oxygène (la part irréversible de la participation anionique aux processus redox) est plus important pour les matériaux synthétisés à plus basse température du fait de leur plus grande surface spécifique, la réaction entre l'oxygène libéré et les solvants de l'électrolyte se traduit donc par une génération de gaz plus importante et par une augmentation du second pic associé à l'oxydation des solvants. La signature électrochimique associée à l'activité redox des ions Mn<sup>3+/4+</sup> (3,2 V) est sensiblement différente pour les matériaux obtenus avec 0% d'excès de lithium, probablement du fait de la présence de la phase spinelle. Néanmoins, elle reste globalement très similaire pour les dix matériaux composites ainsi synthétisés à 700°C et 800°C (et proche de celles que nous avons déjà décrites jusque-là). De plus, elle est (malheureusement) maintenue quelle que soit la nature et les conditions de synthèse du composite.


Figure 76 : Comparaison des dérivées des courbes électrochimiques obtenues pour les 10 matériaux formés à l'issue d'un traitement thermique réalisé à 700°C ou 800°C pendant 24hrs, de carbonates de métaux de transition présentant un GDC avec 0%, 5%, 10%, 15% ou 20% d'excès de carbonate de lithium. Tests électrochimiques réalisés avec un électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) dans un mélange de solvants EC:PC:DMC (1:1:3), dans la fenêtre de potentiel 2,5 - 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li et à un régime de C/10.

### **III. Conclusion**

Nous avons dans cette partie étudié en détail l'influence de l'excès de lithium utilisé lors de la synthèse sur la formation de matériaux à GDC et de compositions homogènes. Les différents résultats de caractérisation de ces matériaux sont synthétisés dans le tableau 22. La diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et les performances électrochimiques révèlent que l'augmentation de la température de synthèse entraine la formation d'un matériau plus ordonné (avec une phase lamellaire surlithiée) et mieux cristallisé (avec une plus grande taille de particules). L'ordre des métaux de transition dans la structure implique un comportement de type surlithié avec une activation du redox de l'oxygène d'autant plus marquée. La plus grande cristallinité du matériau implique la minimisation de toutes les réactions irréversibles de surface et donc une moindre perte d'oxygène, une réorganisation structurale moins étendue et une moindre réactivité avec l'électrolyte.

L'EPMA montre une évolution de l'étendue du gradient avec l'augmentation de l'excès de lithium utilisé lors de la synthèse et de la diminution de la température de calcination. Le GDC, quand il existe, est situé à la périphérie des agrégats sphériques. Les analyses STEM-EDX ont montré du fait de leur meilleure résolution spatiale que le GDC observé en EPMA est dans les faits moins étendu. A titre d'exemple, le GDC observé dans le matériau 700°C-5% apparait s'étendre sur 4 µm d'épaisseur en EPMA alors qu'il s'étend effectivement de 2 µm comme montré par les analyses STEM-EDX. Néanmoins, les analyses EPMA nous ont permis de comparer dans une première approche les matériaux entre eux (gradation dans l'étendue du gradient, similitude ou non des matériaux, etc.) sachant que pour une analyse plus fine le STEM-EDX est indispensable.

Les mécanismes qui interviennent lors du cyclage de ces matériaux en batteries sont relativement complexes. Néanmoins, quatre matériaux se démarquent des autres, trois matériaux obtenus à partir de carbonates de métaux de transition présentant un GDC et un quatrième obtenu à partir d'un carbonate de composition homogène, identique à la composition moyenne du carbonate avec GDC : il s'agit des matériaux 800°C-0%, 800°C-5%, 900°C-5% et homogène-900°C-5%. Les deux matériaux synthétisés à 800°C présentent des capacités réversibles comparables, mais des cyclabilités différentes : leur comparaison est intéressante dans la mesure où l'un est un composite de type oxydes lamellaires alors que l'autre est un composite lamellaire-spinelle. Les deux matériaux homogène-900°C-5% et 900°C-5% sont similaires en termes de compositions, structures et signatures électrochimiques, mais leurs performances sont néanmoins significativement différentes. Il

sera donc intéressant de déterminer l'impact des conditions de synthèse sur la microstructure (morphologie des particules primaires et agrégats) et in fine sur les performances. Dans la suite de ce manuscrit, nous avons voulu étudier ces 4 matériaux les plus prometteurs plus en détails, tant pour déterminer leurs performances en batteries complètes (*vs.* graphite) que pour étudier leurs évolutions/propriétés après cyclage. Nous comparerons ces résultats avec le matériau de référence LNM qui représente la composition du cœur du GDC.

Matériaux	Phase (groupe	a = b (Å)	c (Å)	FWHM		Taille des agrégats	Type de	Analyse élémentaire par	Perf. électrochimiques 1 <sup>er</sup> cycle de décharge	
	d'espace)			(018)	(110)	(particules primaires)	GDC	ICP	(60 <sup>ème</sup> cycle de décharge) en mAh/g	
Homogène- 900°C-5%	Lamellaire (R3m)	2,8586(3)	14,242(2)	0,29	0,20	~ 10 µm (300 nm)	Hom	$\begin{array}{c} Li^{+}{}_{1,08}Ni^{2+}{}_{0,26}Mn^{3+}{}_{0,0} \\ {}_{8}Mn^{4+}{}_{0,42}Co^{3+}{}_{0,16} \end{array}$	254 (234)	
Homogène-	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8572(4)	14,268(3)	0.20	0.20	~ 10 µm	Llama	Li <sup>+</sup> 1.06Ni <sup>2+</sup> 0.27Mn <sup>3+</sup> 0.1	217 (195)	
900°C-0%	Spinelle (Fd3m)	8,139(1)		0,30	0,20	(300 nm)	HOM	<sub>3</sub> Mn <sup>4+</sup> <sub>0,38</sub> Co <sup>3+</sup> <sub>0,16</sub>		
900°C-20%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8541(2)	14,217(1)	0,66	0,27	~ 10 µm (300 nm)	Hom	$\begin{array}{c} Li^{+}{}_{1,10}Ni^{2+}{}_{0,25}Mn^{3+}{}_{0,0} \\ {}_{3}Mn^{4+}{}_{0,45}Co^{3+}{}_{0,16} \end{array}$	231 (203)	
900°C-5%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8591(3)	14,239(2)	0,41	0,23	~ 10 μm (300 nm)	Hom	$\begin{array}{c} Li^{+}{}_{1,06}Ni^{2+}{}_{0,26}Mn^{3+}{}_{0,1} \\ {}_{3}Mn^{4+}{}_{0,38}Co^{3+}{}_{0,17} \end{array}$	229 (215)	
00000 0%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8578(5)	14,268(4)	0.20	0 18	~ 10 µm	Hom	$Li^{+}_{1,05}Ni^{2+}_{0,28}Mn^{3+}_{0,1}$	202 (175)	
300 0-070	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,139(1)		0,29	0,10	(300 nm)	TIOIT	<sub>2</sub> Mn <sup>4+</sup> 0,37Co <sup>3+</sup> 0,18	202 (175)	
800°C-20%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8516(2)	14,195(1)	0,29	0,43	~ 10 μm (~ 300 nm)	GDC	$\begin{array}{c} Li^{+}{}_{1,13}Ni^{2+}{}_{0,22}Ni^{3+}{}_{0,02} \\ Mn^{4+}{}_{0,48}Co^{3+}{}_{0,15} \end{array}$	209 (151)	
800°C-15%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8561(7)	14,196(3)	0,55	0,55	~ 10 μm (< 100 nm)	GDC	$\begin{array}{c} Li^{+}{}_{1,10}Ni^{2+}{}_{0,25}Mn^{3+}{}_{0,0} \\ {}_{5}Mn^{4+}{}_{0,44}Co^{3+}{}_{0,16} \end{array}$	206 (159)	
800°C-10%	Lamellaire (R3m)	2,8569(7)	14,206(3)	0,50	0,47	~ 10 μm (< 100 nm)	GDC	$\begin{array}{c} Li^{+}{}_{1,09}Ni^{2+}{}_{0,25}Mn^{3+}{}_{0,0} \\ {}_{5}Mn^{4+}{}_{0,44}Co^{3+}{}_{0,16} \end{array}$	198 (163)	
800°C-5%	Lamellaire (R3m)	2,8570(5)	14,227(2)	0,46	0,43	~ 10 µm (< 100 nm)	GDC	$\begin{array}{c} Li^{+}{}_{1,07}Ni^{2+}{}_{0,26}Mn^{3+}{}_{0,1} \\ {}_{1}Mn^{4+}{}_{0,40}Co^{3+}{}_{0,17} \end{array}$	242 (178)	
000°C 00/	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8557(3) 14,242(3)		- 0,34	0,30	~ 10 μm (< 100 nm)	Hom	$\begin{array}{c} Li^{+}{}_{1,04}Ni^{2+}{}_{0,26}Mn^{3+}{}_{0,1} \\ {}_{8}Mn^{4+}{}_{0,35}Co^{3+}{}_{0,17} \end{array}$	000 (100)	
000 C-0%	Spinelle (Fd3m)	8,207(4)							233 (103)	
700°C-20%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,857	14,158	1,26		~ 10 µm (~ 100 nm)	GDC	$\begin{array}{c} Li^{+}{}_{1,12}Ni^{2+}{}_{0,23}Ni^{3+}{}_{0,02} \\ Mn^{4+}{}_{0,47}Co^{3+}{}_{0,16} \end{array}$	181 (104)	
700°C-15%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8583(9)	14,173(4)	1,25		~ 10 μm (~ 100 nm)	GDC	$\begin{array}{c} Li^{+}{}_{1,10}Ni^{2+}{}_{0,25}Mn^{3+}{}_{0,0} \\ {}_{5}Mn^{4+}{}_{0,44}Co^{3+}{}_{0,16} \end{array}$	188 (106)	
700°C-10%	Lamellaire (R3m)	2,859(1)	14,219(6)	1,21		~ 10 μm (> 100 nm)	GDC	$\begin{array}{c} {\sf Li^+}_{1,09} {\sf Ni^{2+}}_{0,26} {\sf Mn^{3+}}_{0,0} \\ {}_6 {\sf Mn^{4+}}_{0,43} {\sf Co^{3+}}_{0,16} \end{array}$	173 (121)	
700°C-5%	Lamellaire (R3m)	2,858(1)	14,228(5)	1,	16	~ 10 µm (> 100 nm)	GDC	$\begin{array}{c} Li^{+}{}_{1,08}Ni^{2+}{}_{0,25}Mn^{3+}{}_{0,0} \\ {}_{9}Mn^{4+}{}_{0,42}Co^{3+}{}_{0,16} \end{array}$	211 (123)	
700%0 0%	Lamellaire ( $R\overline{3}m$ )	2,8543(4)	14,239(4)	0.60	0.02	~ 10 µm	Here	Li <sup>+</sup> <sub>1,03</sub> Ni <sup>2+</sup> <sub>0,27</sub> Mn <sup>3+</sup> <sub>0.2</sub>	007 (474)	
700°C-0%	Spinelle ( $Fd\overline{3}m$ )	8,27	8,272(2)		0,93	(> 100 nm)	Hom	<sub>0</sub> Mn <sup>4+</sup> <sub>0,33</sub> Co <sup>3+</sup> <sub>0,17</sub>	237 (171)	

Tableau 22 : Comparaison des paramètres de maille, de l'évolution des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des raies d'indexations (018) et (110), de la taille des agrégats et des particules primaires, le type de gradient (Hom correspondant à une composition homogène et GDC correspondant à un gradient), de la composition et des résultats électrochimiques pour des matériaux obtenus suite à la calcination d'un mélange (MCO<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) dans différentes conditions de températures (700°C, 800°C ou 900°C), pendant 24hrs, et avec différents excès de lithium (de 0% à 20%), le carbonate de métaux de transition contenant un gradient de concentrations excepté pour les compositions homogènes.

### Références bibliographiques

- [1] R. Shunmugasundaram, R. S. Arumugam, et J. R. Dahn, « A Study of Stacking Faults and Superlattice Ordering in Some Li-Rich Layered Transition Metal Oxide Positive Electrode Materials », J. Electrochem. Soc., vol. 163, n° 7, p. A1394-A1400, janv. 2016.
- [2] M. Guilmard, « Effects of aluminum on the structural and electrochemical properties of LiNiO2 », *J. Power Sources*, vol. 115, n° 2, p. 305-314, avr. 2003.
- [3] M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux, et C. Delmas, « Thermal Stability of Lithium Nickel Oxide Derivatives. Part I: LixNi1.02O2 and LixNi0.89Al0.16O2 (x = 0.50 and 0.30) », *Chem. Mater.*, vol. 15, nº 23, p. 4476-4483, nov. 2003.
- [4] M. Guilmard, L. Croguennec, et C. Delmas, « Effects of Manganese Substitution for Nickel on the Structural and Electrochemical Properties of LiNiO2 », J. Electrochem. Soc., vol. 150, n° 10, p. A1287-A1293, janv. 2003.
- [5] M. Guilmard, C. Pouillerie, L. Croguennec, et C. Delmas, « Structural and electrochemical properties of LiNi0.70Co0.15Al0.15O2 », *Solid State Ion.*, vol. 160, nº 1–2, p. 39-50, mai 2003.
- [6] N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugère, C. Jordy, P. Biensan, et C. Delmas, « Layered Li1 + x ( Ni0.425Mn0.425Co0.15 ) 1 – x O2 Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries », J. Electrochem. Soc., vol. 153, n° 2, p. A261-A269, janv. 2006.
- [7] D.-H. Seo, J. Lee, A. Urban, R. Malik, S. Kang, et G. Ceder, « The structural and chemical origin of the oxygen redox activity in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials », *Nat. Chem.*, vol. 8, n° 7, p. 692-697, mai 2016.
- [8] D. Peralta *et al.*, « Role of the composition of lithium-rich layered oxide materials on the voltage decay », *J. Power Sources*, vol. 280, p. 687-694, avr. 2015.
- J. R. Croy, D. Kim, M. Balasubramanian, K. Gallagher, S.-H. Kang, et M. M. Thackeray,
   « Countering the Voltage Decay in High Capacity xLi2MnO3-(1-x)LiMO2 Electrodes (M=Mn, Ni, Co) for Li-Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, p. A781-A790, 2012.
- [10] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Mannessiez, F. Weill, et C. Delmas, « Different oxygen redox participation for bulk and surface: A possible global explanation for the cycling mechanism of Li1.20Mn0.54Co0.13Ni0.13O2 », J. Power Sources, vol. 236, p. 250-258, août 2013.
- [11] J. Li, R. Shunmugasundaram, R. Doig, et J. R. Dahn, « In Situ X-ray Diffraction Study of Layered Li– Ni–Mn–Co Oxides: Effect of Particle Size and Structural Stability of Core–Shell Materials », Chem. Mater., vol. 28, n° 1, p. 162-171, janv. 2016.
- [12] H. Koga et al., « Reversible Oxygen Participation to the Redox Processes Revealed for Li1.20Mn0.54Co0.13Ni0.13O2 », J. Electrochem. Soc., vol. 160, n° 6, p. A786-A792, mars 2013.
- [13] F. La Mantia, F. Rosciano, N. Tran, et P. Novák, « Quantification of Oxygen Loss from Li[sub 1+x](Ni[sub 1/3]Mn[sub 1/3]Co[sub 1/3])[sub 1-x]O[sub 2] at High Potentials by Differential Electrochemical Mass Spectrometry », J. Electrochem. Soc., vol. 156, n° 11, p. A823, 2009.
- [14] F. La Mantia, F. Rosciano, N. Tran, et P. Novák, « Direct evidence of oxygen evolution from Li1+x (Ni1/3Mn1/3Co1/3)1-x O2 at high potentials », J. Appl. Electrochem., vol. 38, n° 7, p. 893-896, juill. 2008.
- [15] N. Yabuuchi, K. Yoshii, S.-T. Myung, I. Nakai, et S. Komaba, « Detailed Studies of a High-Capacity Electrode Material for Rechargeable Batteries, Li 2 MnO 3 – LiCo 1/3 Ni 1/3 Mn 1/3 O 2 », J. Am. Chem. Soc., vol. 133, n° 12, p. 4404-4419, mars 2011.

# Chapitre VI

# Caractérisations des matériaux les plus prometteurs avant et après cyclage en batteries complètes

## Chapitre VI – Caractérisations des matériaux les plus prometteurs avant et après cyclage en batteries complètes

### I. Introduction

Ce dernier chapitre a pour but d'étudier plus en détails les quatre matériaux identifiés comme prometteurs dans le chapitre précédent. Trois matériaux ont été obtenus à partir de précurseurs présentant un GDC, les deux premiers à 800°C avec 0% et 5% d'excès de lithium et le troisième à 900°C avec 5% d'excès de lithium (selon le protocole classique, cad. avec une montée en température de 2°C/min et une descente programmée à 20°C/min jusqu'à l'ambiante). Il nous a semblé intéressant de caractériser ces matériaux calcinés à 800°C pour déterminer principalement l'impact de la phase spinelle sur les mécanismes mis en jeu et sur les performances en batteries à la fois en termes de cyclabilité à différents régimes ou encore de stabilité chimique et thermique à l'état chargé. Le matériau calciné à 900°C est également comparé à la composition homogène (matériaux obtenus tous les deux à la suite d'un traitement thermique à 900°C, avec 5% d'excès de lithium, et selon le protocole classique). Nous comparons ces quatre matériaux avec la référence LNM qui est la composition du cœur du GDC.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à étudier la stabilité thermique à l'état chargé ainsi que les comportements en puissance de ces cinq matériaux cyclés en piles boutons (vs Li<sup>+</sup>/Li). Dans un deuxième temps, nous justifierons le choix du graphite utilisé à l'électrode négative des systèmes complets. Des premiers tests électrochimiques ont été réalisés en piles boutons afin d'optimiser les conditions de cyclage, les conditions ainsi définies comme optimales ont ensuite été retenues pour les tests réalisés en sachets souples. Enfin, la dernière partie permettra de caractériser ces 5 matériaux cyclés en termes de composition et de morphologie avant et après cyclage.

# II. Caractérisations des matériaux les plus prometteurs cyclés en pile-bouton

#### II. 1. Etude de la stabilité thermique à l'état chargé

Afin de comparer la stabilité thermique à l'état chargé des cinq matériaux les plus prometteurs, nous les avons étudiés par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage. Comme expliqué dans le chapitre II § II.3. les profils de DSC sont une observation indirecte de la stabilité thermique des matériaux désintercalés, ils montrent des pics exothermiques associés à la réaction de l'oxygène avec les composants de l'électrolyte, cet perte d'oxygène provient de la modification structurale du matériau qui s'opère durant le cyclage (mécanismes décrits dans le chapitre I § II. 2.) [1] [2].

La figure 77 montre les profils de DSC des matériaux, non lavés et récupérés après une charge de la batterie jusqu'à un potentiel de 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li, après un cycle de formation (à un régime de C/10, dans la fenêtre de potentiel 2,5 - 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li). La réaction exothermique associée à l'électrolyte et initiée par la dégradation des cinq matériaux débute vers 165°C pour le matériau 800°C-5%, à une température bien plus faible que celles observées pour les quatre autres matériaux (> 190°C). L'énergie générée lors de cette réaction est également plus importante pour le matériau 800°C-5% (~ 800 J/g vs < à 730 J/g pour les autres matériaux). Les matériaux LNM, homogène-900°C-5% et 900°C-5% présentent deux pics exothermiques, un premier autour de 210°C et un second associé à une énergie plus importante. Ce second pic se situe à 240°C pour le matériau LNM (~ 635 J/g), 250°C pour le matériau 800°C-0% présente un grand intérêt, en effet, ses deux pics exothermiques sont de faibles intensités (~ 380 J/g et ~ 290 J/g) comparés à ceux des autres matériaux et observés à des températures plutôt élevées 235°C et 255°C.

L'amélioration de la stabilité thermique (température plus élevée et flux de chaleur libéré plus faible) du matériau 800°C-0% par rapport à celle du matériau 800°C-5% peut s'expliquer par la présence de la phase spinelle dans le matériau. En effet, nous pouvons supposer que le matériau 800°C-0%, dont le rapport Li/M est identique au matériau 600°C-1hr (voir la formule cationique de ces deux matériaux dans le chapitre IV § III. 1.), présente également de la phase spinelle à l'extrême surface du matériau. Les matériaux de structure spinelle sont thermiquement plus stables que les oxydes lamellaires du fait de leur structure

#### **Chapitre VI –** Caractérisations des matériaux les plus prometteurs avant et après cyclage en batteries complètes

tridimensionnelle, ainsi la présence d'une phase spinelle en surface du matériau permettrait de « protéger » le matériau de cœur et effectivement de diminuer intrinsèquement la réactivité avec l'électrolyte. On voit également une amélioration de la stabilité thermique pour les matériaux 900°C-5% et homogène-900°C-5% par rapport au matériau 800°C-5%. On peut envisager plusieurs explications : la première peut être une augmentation de la taille des particules primaires à 900°C, une surface spécifique plus faible et donc une meilleure stabilité du matériau vis-à-vis de la perte d'oxygène et des réorganisations cationiques associées ; la seconde serait bien sûr une différence de composition et de structure telle qu'à 800°C le matériau contienne des métaux de transition à des degrés d'oxydation plus instables thermiquement (par exemple Ni<sup>3+</sup> au lieu de Ni<sup>2+</sup>, et Mn<sup>3+</sup> au lieu de Mn<sup>4+</sup>). Il est intéressant de souligner que le matériau de référence LNM présente une température de dégradation et par conséquent une stabilité thermique plus faible que les matériaux homogène-900°C-5% et 900°C-5%, malgré un taux de désintercalation plus petit (voir encart de la figure 77).

Ainsi les matériaux, obtenus selon le procédé de synthèse développé dans la cadre de cette thèse, sont intéressants en terme de stabilité thermique. En effet, ces analyses mettent en évidence une nette amélioration de la stabilité thermique du matériau 800°C-0% et une température de dégradation plus faible pour les matériaux homogène-900°C-5% et 900°C-5% par rapport au matériau de référence LNM.



Figure 77 : Profils DSC obtenus pour les matériaux optimisés et récupérés de la batterie après un cycle de formation et une charge à C/10 entre 2,5 et 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Profils DSC enregistrés à 10°C/min sur les électrodes non lavés (~5 mg). Les courbes de cyclage sont données en encart pour information.

#### II. 2. Comportement en puissance

Ce travail a consisté à évaluer le comportement de ces cinq matériaux à des régimes de décharge élevés. Pour cela, on fait cycler ces matériaux en batteries de type piles boutons face à une électrode de lithium métal. Le cyclage galvanostatique a été réalisé avec l'électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) dans EC:PC:DMC 1:1:3 dans la fenêtre de potentiel comprise entre 2,5 et 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li à différents régimes de décharge (C/10, C/5, C et 2C). Le test consiste à changer les régimes uniquement lors de la décharge. Les charges sont toujours effectuées à un régime de C/10 (c'est à dire avec une densité de courant massique de 31,6 mA/g pour le matériau LNM et 29,5 mA/g pour les autres). En revanche, les décharges sont effectuées d'abord à C/10 pendant 10 cycles, ensuite à C/5, C et 2C pendant 5 cycles et enfin à nouveau à C/10 pendant 10 cycles. Ainsi, cela permet de connaitre la capacité totale que le système peut restituer pendant un temps de plus en plus court. Comme le montre la figure 78a les matériaux 800°C-0% et 800°C-5% semblent être peu influencés par ce changement de régime, néanmoins leur faible cyclabilité nous empêche d'évaluer précisément la rétention de capacité à haut régime (figure 78b). Les matériaux 900°C-5% et homogène-900°C-5% présentent respectivement une rétention de capacité (figure 78b) de 88% et 91% à 2C et retrouvent leurs capacités initiales à C/10, ce qui montre une bonne stabilité en cyclage de ces matériaux. Le matériau le plus sensible à ce changement de régime est le matériau LNM, l'oxyde lamellaire surlithié de référence, qui présente une rétention de capacité de 72% à 2C.

Grâce à ces analyses, nous avons montré une nette amélioration de la rétention de capacité à fort régime par rapport au matériau de référence LNM, pour des matériaux obtenus selon le procédé de synthèse développé dans la cadre de cette thèse.

De plus, les matériaux obtenus à partir d'un carbonate présentant un GDC (800°C-0%, 800°C-5% et 900°C-5%) semblent se comporter d'autant mieux en puissance que la température de calcination est basse et que le taux d'excès de lithium est faible, même si la cyclabilité reste médiocre pour les matériaux synthétisés à 800°C. Comme déjà discuté, la présence de la phase spinelle à l'extrême surface du matériau 800°C-0% pourrait expliquer la meilleure rétention de capacité que celle observée pour le matériau 800°C-5%. En effet, elle présente le plus souvent une valence mixte Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> qui permet une délocalisation électronique au sein du réseau cationique tridimensionnelle, favorable à de meilleures performances en puissance (vs. celles communément observées pour les matériaux surlithiés). La cyclabilité médiocre des matériaux calcinés à 800°C s'explique très probablement par un moindre contrôle de l'ordre cationique au sein de la structure lamellaire. Nous pouvons également observer des meilleures performances à régime rapide pour les matériaux homogène-900°C-5% et 900°C-5% par rapport au matériau de référence LNM. Nous connaissons la composition chimique de nos matériaux grâce aux analyses ICP, nous pouvons donc observer une valence mixte Mn<sup>3+</sup> et Mn<sup>4+</sup> pour les matériaux homogène-900°C-5% et 900°C-5% (voir chapitre V, § II. 1) et la présence uniquement du Mn<sup>4+</sup> dans le matériau de référence LNM (voir chapitre III, § II. 2. 1). Cette valence mixte Mn<sup>3+</sup> et Mn<sup>4+</sup> engendre des sauts d'électrons entre ces deux ions et donc une meilleure conduction électronique.



Figure 78 : Comparaison des propriétés électrochimiques des 5 matériaux optimisés et cyclés en batteries au Lithium à différents régimes C/10, C/5, C, 2C et C/10 en décharge et C/10 en charge : a) la capacité de décharge et b) la rétention de capacité en fonction du nombre de cycles. Tests réalisés face au lithium métal entre 2,5 et 4,8 v vs Li<sup>+</sup>/Li avec l'électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) dans EC:PC:DMC 1:1:3.

#### III. Caractérisation en systèmes complets

#### III. 1. Performances électrochimiques

III. 1. 1. Le choix de l'électrode négative

Jusque-là, les performances électrochimiques des matériaux d'électrodes positives ont été évaluées dans des accumulateurs « Lithium-Métal ». Comme décrit dans le chapitre II § IV.1, un accumulateur « Lithium-Métal » se compose d'une électrode négative en lithium métallique. Dans le cas d'un accumulateur « Lithium-Ion », l'électrode négative est composée d'un matériau d'insertion, qui dans notre cas est du graphite de type Hitachi (SMG-HP2). La figure 79 montre la morphologie de ce graphite, il présente des particules de taille homogène

d'environ 10 μm (figure **79a**) et ces particules se composent de feuillets de graphène (figure **79b**).



Figure **79** : Images MEB de l'électrode de graphite Hitachi (SMG-HP2) à un grossissement a) de X1000 et b) de X5000

Le choix du graphite HP2 s'explique par la volonté d'utiliser un matériau présentant une faible irréversibilité, limitée à 10% lors du premier cycle lorsqu'il est cyclé en batterie « Lithium-Métal » avec l'électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) EC:EMC:DMC 1:1:1 entre 5 mV et 1,5 V à courant constant, puis maintenu à un potentiel constant. En effet, le premier cycle de formation (décharge/charge) consiste en un cycle constitué d'une étape à courant constant à un régime de C/10 jusqu'à 5 mV, suivie par une étape à potentiel constant jusqu'à un régime de C/100 lors de la première décharge de la batterie (noté aussi CC/CV, de l'anglais Constant Current - Constant Voltage) et d'une étape à courant constant à C/10 jusqu'à 1,5 V (CC) uniquement lors de la charge. Ce cycle de formation est présenté à la figure 80a. Le potentiel constant est utilisé afin de garantir une capacité élevée. La figure 80b met en évidence les performances médiocres en cyclage du graphite HP2 en batterie « Lithium-Métal » du fait de la borne de potentiel inférieure fixée à 5 mV. En effet, au fur et à mesure des cycles et de l'augmentation de la polarisation, le plateau (typique du graphite et visible sur la figure 80a) se rapproche de la borne inférieure de potentiel et est donc de plus en plus court, ce qui entraine une chute de capacité. Ce phénomène n'est pas observé en batterie « Lithium-Ion ». En effet, en batterie « Lithium-ion » la borne inférieure est bien plus haute qu'en batterie « Lithium-Métal » ce qui permet de mieux ajuster les bornes de potentiel sans atteindre le 0 V. Dans le cas où le cyclage est face au graphite, l'électrolyte habituellement utilisé en « Lithium-Métal » LiPF<sub>6</sub> (1M) EC:PC:DMC 1:1:3 ne peut pas être utilisé car le carbonate de propylène (PC) contenu dans l'électrolyte va exfolier les feuillets du graphène et est donc à l'origine de la perte de cyclabilité du graphite [3]-[5].



Figure 80 : a) Courbes de charge et de décharge observées au 1<sup>er</sup> cycle et b) évolution de la capacité de décharge observée au cours du cyclage et de l'efficacité coulombique du graphite Hitachi (SMG-HP2) face au Lithium-Métal. Tests électrochimiques réalisés entre 1,5 V et 5 mV (avec un floating CC-CV en fin de première décharge) avec l'électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) EC:EMC:DMC (1:1:1).

Dans un système « Lithium-Ion », l'électrode positive devient la source de lithium, c'est donc une source limitée. L'électrode négative est donc sollicitée différemment que dans un système « Lithium-Métal » car un état de pleine lithiation ne sera pas atteint. En effet, la quantité de lithium fournie aux particules de graphite sera la quantité de lithium présent dans l'électrode positive. De plus, l'électrode positive ne reviendra pas dans le même état totalement lithié car une partie du lithium qu'elle a fournie au graphite sera consommée irréversiblement. On comprend par ce biais, l'intérêt d'utiliser le graphite HP2 qui présente une irréversibilité très faible de 10%.

Au cours du cyclage, deux phénomènes parasites sont observés au niveau de l'électrode négative. Tout d'abord, une couche de passivation appelée SEI (de l'anglais Solid Electrolyte Interphase) se forme à l'interface entre l'électrode négative et l'électrolyte, elle est issue de la réaction entre l'électrolyte et le graphite qui a lieu lors de la première insertion. Cette couche joue un rôle protecteur, en effet, sa formation empêche la décomposition ultérieure de l'électrolyte [6], [7]. Un autre phénomène important est la formation de dépôt de lithium métallique à la surface de l'électrode de graphite pendant le processus de charge de la batterie, qui peut être à l'origine de la formation de dendrites. Ces dendrites entrainent le vieillissement des batteries et peuvent causer des accidents (un court-circuit provoque des échauffements, une génération de gaz, une augmentation de la pression dans l'accumulateur et donc potentiellement une explosion). Ce phénomène peut être lié à des défauts en surface de l'électrode de graphite pendation (régimes rapides et basse température) [8]-[11].

# III. 1. 2. Systèmes complets en piles boutons et en « sachets souples »

La notion d'équilibrage est très importante à prendre en compte avant de faire un accumulateur « Lithium-Ion ». Lorsque le graphite est l'électrode négative, l'équilibrage est fixé pour que le graphite soit en excès de capacité afin d'éviter le dépôt de lithium métallique. Cet équilibrage est défini comme étant le ratio entre la capacité surfacique de l'électrode de graphite et celle de l'électrode positive. Nous avons fixé l'équilibrage à 1,2, c'est la valeur généralement appliquée au CEA. De plus, la surface de l'électrode négative est supérieure à celle de l'électrode positive pour s'assurer du bon recouvrement de l'électrode positive sur l'électrode négative.

Dans un système électrochimique du type « Lithium-Ion », une étape de formation est également nécessaire afin de mettre la cellule dans les conditions optimales de cyclage. Dans notre cas, la formation consiste en un cycle constitué d'une étape à courant constant à un régime de C/10 jusqu'à 4,5V ou 4,6V, suivie par une étape à potentiel constant jusqu'à un régime de C/100 lors de la première charge de la batterie et d'une étape à courant constant à C/10 jusqu'à 2 V ou 2,3 V (CC) uniquement lors de la décharge. Ce cycle de formation est présenté à la figure **81a**. Le potentiel constant est utilisé afin de garantir une capacité élevée tout en évitant de dégrader l'électrolyte à trop haut potentiel.

Avant de tester les cinq matériaux optimisés en « sachets souples », des tests en piles boutons ont été réalisés afin de définir les potentiels adéquats pour s'assurer d'obtenir des performances les plus stables en cyclage. La figure **81a** montre l'allure des courbes obtenues lors du premier cycle de formation, deux protocoles de cyclage ont été réalisés avec différentes bornes de potentiel, soit entre 2 et 4,6 V, soit entre 2,3 et 4,5 V. La figure **81b** présente l'évolution de la capacité de décharge au cours des 100 cycles effectués à C/10 et avec l'électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) EC:EMC:DMC 1:1:1.



Figure 81 : Comparaison des propriétés électrochimiques obtenues pour les cinq matériaux optimisés, dans différentes fenêtres de potentiel (entre 2 – 4,6 V (traits pointillés en a) et ronds vides en b)) et entre 2,3 – 4,5 V (traits pleins en a) et ronds pleins en b)) : a) courbes électrochimiques de premières charge et décharge, b) évolution de la capacité réversible et de l'efficacité coulombique au cours du cyclage. Tests réalisés avec un électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) dans EC:EMC:DMC 1:1:1 à un régime de C/10.

Quel que soit le matériau, les capacités de décharge des matériaux cyclés entre 2 et 4,6 V atteignent celles obtenues lors des cyclages réalisés entre 2,3 et 4,5 V au bout de 100 cycles. Même si les capacités de décharges des matériaux cyclés entre 2 et 4,6 V sont plus élevées au début du cyclage, la stabilité en cyclage est meilleure avec des bornes plus réduites (de 2,3 à 4,5 V). Ainsi, dans la suite de cette étude, nous opterons pour des bornes de cyclage comprises entre 2,3 et 4,5 V.

Afin de s'approcher des conditions réelles d'utilisation, nous avons décidé de les faire cycler sous la forme de « sachets souples ». Cette configuration permet également d'avoir une estimation plus précise des performances que dans une configuration en piles boutons, puisque l'on utilise 10 fois plus de matière active (environ 3 mg de matière active positive en pile bouton et 30 mg de matière active positive en « sachet souple »). De plus, le cyclage a lieu face au graphite (la négative la plus utilisée en industrie) et avec des bornes de potentiel plus restreintes se rapprochant de celles utilisées en industrie. Nous avons donc fait cycler ces cinq matériaux optimisés à C/10 entre 2,3 et 4,5 V avec l'électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) EC:EMC:DMC 1:1:1. Le même cycle de formation que celui utilisé pour la formation des piles boutons est réalisé au début de la première charge en mode CC/CV comme illustré à la figure 82a.



Figure 82 : Comparaison des propriétés électrochimiques obtenues pour les cinq matériaux optimisés : a) courbes électrochimiques de premières charge et décharge en mode CC/CV, b) évolution de la capacité réversible et de l'efficacité coulombique et c) évolution du potentiel moyen de décharge (et de charge en insert) au cours du cyclage. Tests réalisés avec un électrolyte LiPF<sub>6</sub> (1M) dans EC:EMC:DMC 1:1:1 à un régime de C/10 dans la fenêtre de potentiel comprise entre 2,3 et 4,5 V.

## **Chapitre VI –** Caractérisations des matériaux les plus prometteurs avant et après cyclage en batteries complètes

Tous ces matériaux présentent une faible stabilité en cyclage, principalement les matériaux 800°C-0%, 800°C-5% et 900°C-5% avec des rétentions de capacité après 60 cycles respectivement de 61%, 61% et 72% et une capacité de première décharge de 200 mAh/g, 207 mAh/g et 191 mAh/g. Dans le cas des matériaux homogène-900°C-5% et LNM, les performances sont meilleures avec une rétention de capacité après 60 cycles de 84,5% pour le matériau homogène-900°C-5% et de 90% (calculée après activation) pour le matériau LNM. On peut donc en conclure que les performances électrochimiques du matériau LNM, dans cette configuration « batterie complète » face au graphite et avec ces bornes de potentiel, sont nettement diminuées par rapport à celles obtenues en piles boutons face au lithium métallique. En effet, certains métaux de transition présents au sein de la structure des électrodes positives peuvent être instables dans un état d'oxydation spécifique, et être dissous à la surface de l'électrode (c'est par exemple le cas des ions Mn<sup>2+</sup>, issus de la dismutation des ions Mn<sup>3+</sup> en Mn<sup>4+</sup> et Mn<sup>2+</sup> à la surface de nombreux oxydes riches en manganèse et utilisés à l'électrode positive de batteries : se référer au chapitre I § II. 1. 3.). Ces espèces dissoutes peuvent migrer dans l'électrolyte et se déposer dans la porosité de la SEI à l'électrode négative, causer des changements locaux de morphologie de la couche pendant le cyclage et provoquer in fine des fissurations et une augmentation de la porosité du film. Cette porosité va être le siège d'une nouvelle décomposition de l'électrolyte, favorisant ainsi la croissance de la SEI. On peut donc supposer que le matériau LNM présente une dissolution plus importante du fait d'une composition plus riche en Mn que les autres matériaux. La figure 82c met en évidence une chute de potentiel pour les cinq matériaux, celle-ci est néanmoins plus marquée pour les matériaux LNM et 800°C-5%.

Enfin, le tableau 23 permet de comparer les densités d'énergie (Wh/kg) en prenant en compte la masse de matière active positive. Les densités d'énergie des matériaux obtenus selon le procédé de synthèse développé sont comprises entre 720 et 765 Wh/kg. De plus, elles sont plus intéressantes que celle obtenue pour un matériau NMC commercial (équivalente à environ 700 Wh/kg) et similaire à celle obtenue pour un NCA (environ 740 Wh/kg).

Matériaux	Densité d'énergie					
	(Wh/kg de matiere active positive)					
LNM	720					
Homogène-900°C-5%	765					
900°C-5%	725					
800°C-5%	740					
800°C-0%	720					

Tableau 23 : Densités d'énergie en Wh/kg de matière active positive pour les cinq matériaux optimisés, en prenant en compte la capacité de décharge la plus élevée et le potentiel moyen associé.

#### III. 2. Caractérisation des matériaux après cyclage

Une série de caractérisations a été réalisée sur les cinq matériaux à la fin de la 100<sup>ème</sup> charge et de la 100<sup>ème</sup> décharge. Des précautions ont été prises lors de la manipulation des matériaux qui ont cyclé. En effet, le « sachet souple » doit être ouvert en boite à gants afin que les matériaux ne soient pas en contact avec l'air ambiant, et désassemblé afin de séparer l'électrode positive de l'électrode négative sans qu'elles ne se touchent (risque de courtcircuit). Les électrodes ont toutes été lavées au carbonate de diméthyle anhydre avant toutes les analyses. L'électrode positive aussi bien que l'électrode négative ont été caractérisées par MEB, MEB-EDX et ICP.

#### III. 2. 1. Caractérisations des électrodes positives

Les cinq matériaux ont donc été récupérés des batteries à l'issue de leur démontage, pour les caractériser par des analyses élémentaires en ICP. Les données sont rassemblées dans le tableau 24, qui compare les valeurs des ratios Li/M, Ni/Mn, Ni/Co et Mn/Co avant le cyclage, à la fin du 100<sup>ème</sup> cycle de décharge et à la fin du 100<sup>ème</sup> cycle de charge. Précisons que ces analyses ont été faites sur une seule mise en solution par échantillon (normalement au moins deux mises en solution sont réalisées, comme mentionné dans le chapitre II § II. 1.), une étude plus large serait donc nécessaire pour confirmer ces résultats. Nous pouvons tout d'abord noter que les ratios Ni/Mn, Ni/Co et Mn/Co avant et après cyclage (fin de charge et fin de décharge) sont relativement proches pour un matériau donné. Néanmoins, nous observons systématiquement une même tendance pour tous les matériaux : les ratios Ni/Mn et Mn/Co sont respectivement augmentés et diminués après cyclage, ce qui suggère une légère diminution de la quantité de Mn dans le matériau après seulement 100 cycles de charge/décharge. En effet, les matériaux riches en Mn<sup>3+</sup> présentent l'inconvénient de mettre en jeu une réaction de dismutation du Mn<sup>3+</sup> en Mn<sup>2+</sup> et Mn<sup>4+</sup>. La dissolution du Mn<sup>2+</sup> avec le HF de l'électrolyte va venir polluer l'électrode négative et entrainer une chute de capacité [13]. Nous confirmerons dans la suite de ce chapitre, la présence de Mn à l'électrode négative de graphite (§ III. 2. 2.). Comme attendu du fait de la chute de capacité réversible et donc de l'augmentation de la polarisation, les ratios Li/M après le 100<sup>ème</sup> cycle de décharge ont significativement diminués comparé aux ratios Li/M avant cyclage. Les ratios Li/M après le 100<sup>ème</sup> cycle de charge sont divisés par 3, ce qui montre qu'un tiers des ions lithium présents initialement à la positive reste dans la structure lors de la désintercalation du lithium après 100 cycles.

# **Chapitre VI –** Caractérisations des matériaux les plus prometteurs avant et après cyclage en batteries complètes

Matériaux -	Avant cyclage				Après le 100 <sup>ème</sup> cycle de décharge				Après le 100 <sup>ème</sup> cycle de charge			
	Li/M	Ni/Mn	Ni/Co	Mn/Co	Li/M	Ni/Mn	Ni/Co	Mn/Co	Li/M	Ni/Mn	Ni/Co	Mn/Co
LNM	1,54	0,30	-	-	0,81	0,29	-	-	0,53	0,28	-	-
Homogène- 900°C-5%	1,17	0,52	1,64	3,15	0,83	0,53	1,66	3,13	0,33	0,55	1,47	2,65
900°C-5%	1,13	0,51	1,53	2,97	0,70	0,54	1,56	2,87	0,41	0,53	1,63	3,08
800°C-5%	1,15	0,51	1,55	3,05	0,68	0,55	1,54	2,85	0,25	0,54	1,54	2,83
800°C-0%	1,09	0,50	1,56	3,10	0,66	0,54	1,54	2,87	0,27	0,56	1,55	2,75

 Tableau 24 : Analyses élémentaires réalisées par ICP pour les matériaux optimisés : avant cyclage et après le

 100ème cycle de décharge et le 100ème cycle de charge.

La morphologie des agrégats après cyclage pour les cinq matériaux 800°C-0%, 800%-5%, 900°C-5%, homogène-900°C-5% et LNM est illustrée à la figure 83. Les spectres EDX correspondants avec les évolutions du pourcentage atomique des éléments Ni, Mn et Co ont été enregistrés, ils ne montrent pas d'évolutions significatives avant et après cyclage, suggérant qu'il n'y a pas de diffusion des métaux de transition au sein des agrégats au cours du cyclage. Néanmoins, il sera intéressant de réaliser des analyses plus précises en STEM-EELS pour étudier la surface des particules et suivre par exemple l'évolution de la teneur en Mn entre le cœur et la surface des particules, ceci afin de conforter (ou non) la dissolution préférentielle du Mn au cours du cyclage (vs. Ni et Co). Un phénomène très intéressant a été observé concernant l'évolution de la morphologie des agrégats au cours du cyclage. Les quatre matériaux homogène-900°C-5%, 900°C-5%, 800°C-5% et 800°C-0% ne semblent pas avoir subi de modifications majeures de la morphologie/cohésion des agrégats au cours du cyclage, alors que les agrégats de la composition de cœur LNM présentent une perte de cohésion importante. Celle-ci se traduit par l'apparition de plusieurs coquilles à l'intérieur de l'agrégat. Cette observation, visible sur la figure 83, est représentative de l'ensemble du matériau.



Figure 83 : Des images des agrégats sphériques des cinq matériaux optimisés, les images de gauche correspondent aux matériaux avant cyclage et celles de droite correspondent aux matériaux récupérés après 100 cycles.

#### III. 2. 2. Caractérisations des électrodes négatives

D'après la figure 84a, l'observation des électrodes de graphite après démontage des accumulateurs à l'état chargé après 100 cycles montre une hétérogénéité de la coloration de l'électrode de graphite. La partie en bas à gauche de la figure 84b de l'électrode négative montre une couleur jaune typique pour le graphite entièrement intercalé par du lithium. La partie proche de la patte du collecteur de courant en haut à droite de la figure 84a, est légèrement grise, ce qui peut être interprété comme la déposition de lithium métallique à la surface de l'électrode. Les zones violettes/bleues correspondant à l'interface entre les 2 phénomènes cités précédemment : le phénomène correspondant à l'entière intercalation et le phénomène correspondant à la déposition du lithium [9]. Dans des conditions normales de travail (c'est-à-dire des bornes de potentiel restreintes, à température ambiante et à régime lent), les ions lithium s'intercalent et se désintercalent du graphite de façon réversible, ce qui n'induit pas de dépôt de lithium. Mais dans des conditions plus drastiques (basse température, régime rapide, cyclage long ...) les ions lithium peuvent se déposer, se réduire en lithium métallique et former une interphase entre l'électrode négative et le séparateur.



Figure 84 : Photos d'électrodes de graphite démontées à l'état lithié, a) l'électrode entière et b) la partie basse de l'électrode.

Les images MEB des électrodes négatives associées aux cinq matériaux optimisés et comparées à celles obtenues pour le graphite non cyclé sont présentées à la figure 85. L'intérêt du MEB est de pouvoir observer l'état de surface des particules de graphite et la présence ou non de lithium métallique. On constate qu'à l'état déchargé, des dépôts d'une centaine de nm sont visibles à la surface du graphite sur toutes les électrodes négatives des cinq matériaux.



Figure 85 : Images MEB des graphites cyclés face aux matériaux optimisés et récupérés à l'état déchargé après 100 cycles, comparaison avec le graphite non cyclé.

Chaque électrode négative cyclée est récupérée et analysée en ICP, les résultats sont donnés en mg pour 10 mg de matière active négative dans le tableau **25**. Les données ICP montrent la présence de Li et Mn à l'état chargé et déchargé après 100 cycles. Le Li présent au niveau de l'électrode négative à l'état déchargé après 100 cycles peut provenir de différentes sources : (i) du dépôt métallique (que l'on voit sur les images MEB), (ii) de la SEI ou encore (iii) du lithium restant dans la structure du graphite (même à l'état totalement déchargé). Cette quantité de Li augmente en toute logique à l'état chargé après 100 cycles.

Comme nous avons pu le remarquer dans la partie précédente, la quantité de Mn initialement présente à la positive diminue après 100 cycles. Nous trouvons, en effet, une quantité de Mn au niveau de l'électrode de graphite, qui proviendrait de l'électrode positive (par réaction de dismutation :  $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$ ). Ces ions  $Mn^{2+}$  sont réduits facilement à la surface de l'électrode négative car, le potentiel redox standard du  $Mn/Mn^{2+}$  (1,87 V vs Li/Li<sup>+</sup>) est plus élevé que celui associé à la réaction d'intercalation du lithium dans le graphite (< 0,3 V vs Li/Li<sup>+</sup>). Ainsi, les ions  $Mn^{2+}$  sont électrochimiquement réduits à la surface du graphite. Finalement, l'intercalation/desintercalation réversible du Li est drastiquement dégradée par cette addition du Mn métal, qui induit une perte de capacité au cours des cycles suivants [13].

Matériaux	Après le 100 <sup>ème</sup> d	cycle de décharge	Après le 100 <sup>ème</sup> cycle de charge			
	Li	Mn	Li	Mn		
Graphite-LNM	0,236	0,031	0,506	0,023		
Graphite-homogène- 900°C-5%	0,157	0,029	0,400	0,010		
Graphite-900°C-5%	0,254	0	0,267	0,014		
Graphite-800°C-5%	0,202	0,012	0,312	0,020		
Graphite-800°C-0%	0,192	0,012	0,369	0,019		

 Tableau 25 : Analyses élémentaires réalisées par ICP sur les graphites cyclés face aux matériaux optimisés et récupérés après le 100<sup>ème</sup> cycle de décharge et le 100<sup>ème</sup> cycle de charge.

### **IV. Conclusions**

Les chapitres précédents ont permis de déterminer les paramètres de synthèse clés pour former un GDC, que ce soit lors de la première étape (pH, débit, taille du réacteur,...) ou de la deuxième étape (la durée et la température de calcination, le taux de lithium en excès,...) de la synthèse par co-précipitation. Ainsi, ces résultats nous ont permis de mettre en évidence l'intérêt et la nécessité d'utiliser des hautes températures (800°C et 900°C) de calcination avec des durées de palier de 24hrs (souvent au détriment du GDC) afin de pouvoir maintenir de bonnes performances électrochimiques. Suite à ces considérations, nous avons décidé de caractériser en détail les matériaux qui nous semblaient les plus prometteurs (matériaux obtenus à 800°C et 900°C).

Ainsi la stabilité thermique de ces cinq matériaux à l'état chargé a été étudiée. Le matériau composite lamellaire-spinelle (800°C-0%) est le plus intéressant avec une faible énergie générée à des températures élevées, très probablement du fait de la présence de la phase spinelle qui stabilise le système. Nous avons également montré que les matériaux 900°C-5% et homogène-900°C-5% sont plus stables thermiquement que le matériau référence LNM à l'état chargé de la batterie. De plus, les matériaux 800°C-0%, 800°C-5% et 900°C-5%, synthétisés selon le procédé de synthèse développé, présentent de bien meilleures performances en puissance en comparaison de celles obtenues pour la référence LNM.

La deuxième partie de cette étude a eu pour objectif d'étudier les performances en cyclage de ces cinq matériaux en cellules complètes (vs. Graphite) de type sachets souples. Une étude préliminaire en piles boutons (vs. Graphite) a tout d'abord été réalisée afin de sélectionner les bornes de potentiel optimales. Nous avons pu mettre en évidence une nette diminution des performances en cyclage du matériau de référence cyclé en cellule complètes (vs. Graphite) par rapport à celles obtenues en piles boutons face au lithium métallique. Elle n'est pas observée pour les quatre matériaux synthétisés selon le protocole de synthèse développé dans le cadre de cette thèse, cette perte de performances en systèmes complets a en partie été attribuée à un problème de dissolution du manganèse, qui serait accru pour cette composition riche en manganèse. Notons également une forte perte de cohésion observée au sein des agrégats après cyclage (apparition de plusieurs coquilles concentriques à l'intérieur de l'agrégat), spécifiquement pour ce matériau de référence LNM. Nous avons néanmoins constaté la présence de Mn à l'électrode négative quel que soit le matériau utilisé à la positive.

### **Références bibliographiques**

- R. Armstrong, M. Holzapfel, P. Novak, C. S. Johnson, S.-H. Kang, M. M. Thackeray, et P. G. Bruce, « Demonstrating Oxygen Loss and Associated Structural Reorganization in the Lithium Battery Cathode Li(Ni0,2Li0,2Mn0,6)O2 », *Journal of American Chemical Society*, p. 8694-8698, 2006.
- M. Guilmard, L. Croguennec, et C. Delmas, « Thermal Stability of Lithium Nickel Oxide Derivatives. Part II: LixNi0.70Co0.15Al0.15O2 and LixNi0.90Mn0.10O2 (x = 0.50 and 0.30). Comparison with LixNi1.02O2 and LixNi0.89Al0.16O2 », *Chem. Mater.*, vol. 15, n° 23, p. 4484-4493, nov. 2003.
- [3] M. E. Spahr, T. Palladino, H. Wilhelm, A. Würsig, D. Goers, H. Buqa, M. Holzapfel, et P. Novák, « Exfoliation of Graphite during Electrochemical Lithium Insertion in Ethylene Carbonate-Containing Electrolytes », J. Electrochem. Soc., vol. 151, nº 9, p. A1383, 2004.
- [4] H. F. Xiang, C. H. Chen, J. Zhang, et K. Amine, « Temperature effect on the graphite exfoliation in propylene carbonate based electrolytes », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 2, p. 604-609, janv. 2010.
- [5] G.-C. Chung, H.-J. Kim, S.-I. Yu, S.-H. Jun, J. Choi, et M.-H. Kim, « Origin of Graphite Exfoliation An Investigation of the Important Role of Solvent Cointercalation », J. Electrochem. Soc., vol. 147, n° 12, p. 4391, 2000.
- [6] S. Zhang, M. S. Ding, K. Xu, J. Allen, et T. R. Jow, « Understanding Solid Electrolyte Interface Film Formation on Graphite Electrodes », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, nº 12, p. A206-A208, janv. 2001.
- [7] D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, U. Heider, et L. Heider, « Common Electroanalytical Behavior of Li Intercalation Processes into Graphite and Transition Metal Oxides », J. Electrochem. Soc., vol. 145, n° 9, p. 3024-3034, janv. 1998.
- [8] Z. Li, J. Huang, B. Yann Liaw, V. Metzler, et J. Zhang, « A review of lithium deposition in lithiumion and lithium metal secondary batteries », *J. Power Sources*, vol. 254, p. 168-182, mai 2014.
- [9] D. Burow, K. Sergeeva, S. Calles, K. Schorb, A. Börger, C. Roth, et P. Heitjans, « Inhomogeneous degradation of graphite anodes in automotive lithium ion batteries under low-temperature pulse cycling conditions », *J. Power Sources*, vol. 307, p. 806-814, mars 2016.
- [10] Q. Liu, C. Du, B. Shen, P. Zuo, X. Cheng, Y. Ma, G. Yin, et Y. Gao, « Understanding of Undesirable Anode Lithium Plating Issues in Lithium-Ion Batteries », *RSC Adv*, 2016.
- [11] C. Uhlmann, J. Illig, M. Ender, R. Schuster, et E. Ivers-Tiffée, « In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells », *J. Power Sources*, vol. 279, p. 428-438, avr. 2015.
- [12] A. Väyrynen et J. Salminen, « Lithium ion battery production », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 46, p. 80-85, mars 2012.
- [13] S. Komaba, N. Kumagai, et Y. Kataoka, « Influence of manganese(II), cobalt(II), and nickel(II) additives in electrolyte on performance of graphite anode for lithium-ion batteries », *Electrochimica Acta*, vol. 47, n° 8, p. 1229-1239, févr. 2002.

# Conclusion générale

Les matériaux à gradient de concentrations (GDC) ont été initiés pour les batteries Liion il y moins de 10 ans. Cette approche n'en est donc qu'à ces débuts. Comme montré dans l'étude bibliographique donnée dans le chapitre I, les matériaux proposés sont pour la plupart des oxydes lamellaires riches en Ni, les rares oxydes lamellaires riches en Mn et en Li présentent une surface enrichie en Mn et un cœur plus riche en Ni ou en Co. Les travaux réalisés au cours de cette thèse avaient pour objectifs principaux de former un système totalement nouveau présentant un gradient de concentrations d'oxydes lamellaires avec un cœur riche en Li et en Mn et une surface proche de la composition NMC. Nous avons choisi un matériau de cœur de composition proche de Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> car il présente de très bonnes performances en cyclage (environ 250 mAh/g sur plus de 100 cycles) du fait de la mise en jeu de processus redox cationiques et anioniques. Néanmoins cet oxyde lamellaire surlithié présente une faible tenue en puissance et une chute continue de la densité d'énergie délivrée au cours du cyclage. En effet, une partie de la réaction redox mettant en jeu l'oxygène est irréversible, à l'interface solide-liquide avec l'électrolyte, ceci se traduit par une perte d'oxygène en surface du matériau, des réorganisations structurales irréversibles et in fine une chute de potentiel au cours du cyclage. Afin de tenter de stabiliser le système, le matériau a été enrichi continûment en Ni et Co du cœur vers la surface de l'agrégat pour se rapprocher d'une composition LiMn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>.

Après avoir brièvement décrit toutes les techniques de caractérisations employées lors de cette étude (chapitre II), nous avons décrit en détails le protocole de synthèse mis au point dans le cadre de ces travaux. Ainsi le chapitre III a été consacré à décrire le développement de cette synthèse par co-précipitation mise au point au laboratoire et à déterminer l'impact de certains paramètres sur la synthèse. Notamment, nous avons pu mettre en évidence que le paramètre pH influe fortement sur la morphologie des agrégats sphériques (tant sur celle des carbonates que sur celle des oxydes qui en résulte), le volume du réacteur et le débit jouent un rôle sur la croissance des agrégats sphériques. Des analyses ICP réalisées à différentes étapes de la synthèse nous ont permis de montrer que les réactions mises en jeu au sein du réacteur étaient totales et quasi instantanées. Nous avons ainsi pu obtenir, suite à l'optimisation de la synthèse, un carbonate de métaux de transition optimisé et présentant un GDC dans les conditions suivantes : pH de 7,5, débit d'injection des précurseurs sulfates de 1,3 ml/min et taille du réacteur de 2 l.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons optimisé les paramètres de synthèse principaux (pH, débit d'injection et taille du réacteur), cependant afin d'améliorer plus finement ce protocole de synthèse par co-précipitation, d'autres paramètres peuvent être optimisés : par exemple, la

vitesse d'agitation, la température du milieu réactionnel et la concentration de la solution basique (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NH<sub>4</sub>OH).

Une étude poussée a ensuite été menée afin de déterminer les meilleures conditions de calcination pour obtenir un composite d'oxydes lamellaires à GDC à partir du mélange d'un carbonate de métaux de transition (présentant un GDC) avec Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Nous avons notamment étudié dans le chapitre IV l'influence des paramètres utilisés pour le traitement thermique (cad la température, la durée du palier à haute température, les profils de chauffe et de refroidissement) et, dans le chapitre V l'influence de l'excès de lithium utilisé dans le mélange MCO<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (MCO<sub>3</sub> étant le carbonate à GDC optimisé dans le chapitre III). Les matériaux obtenus à partir du carbonate de métaux de transition à gradient de concentration ont été comparés à des matériaux de compositions homogènes. Pour un ratio Li/M de 1,1/0,9 (soit 0% d'excès de lithium, ou encore dit stœchiométrique), des matériaux de type lamellaire spinelle ont systématiquement été obtenus, alors qu'une augmentation de ce ratio induit la disparition de la phase spinelle au profit d'une phase lamellaire. Ainsi, nous avons mis en évidence une évolution des matériaux en termes de composition, structure et morphologie en fonction des conditions de synthèse. L'analyse des données de diffraction des rayons X (largeurs de raies, paramètres de maille, etc.) a permis d'identifier la nature des phases (ou distributions de phases) en présence, tandis que les analyses élémentaires réalisées en EPMA et STEM-EDX ont permis de caractériser les évolutions de compositions au sein des agrégats (homogène, cœur-coquille, ou encore de type gradient de concentrations). La diffraction des rayons X s'est révélée limitée pour déterminer par exemple l'origine d'un élargissement de raies : formation d'une distribution de phases isostructurales de compositions proches et constituant un gradient de concentrations, ou encore désordre cationique au sein de la structure lamellaire (dans les feuillets ou entre feuillets et espaces interfeuillets). Les analyses élémentaires de coupes d'agrégats en microscopie se sont révélées indispensables pour déterminer si le gradient de concentrations initialement présent dans le carbonate de métaux de transition était également observé (maintenu) dans les oxydes obtenus à l'issue de la synthèse. La température de calcination de 900°C s'est révélée trop élevée, car à l'origine d'une diffusion des ions de transition au sein des agrégats, entre les particules, qui est donc rédhibitoire à l'obtention de composites d'oxydes à GDC. L'utilisation d'un excès de lithium lors de la synthèse permet à la fois de prévenir la formation de phases spinelles au sein des agrégats et de favoriser le maintien d'un gradient de concentrations à des températures plus élevées de l'ordre de 800°C, suffisantes pour former des oxydes lamellaires surlithiés plus ordonnés. Nous avons également montré que le contrôle de la morphologie des particules et des agrégats (taille, porosité, ...) est indispensable pour minimiser toutes les réactions irréversibles de surface (perte d'oxygène et réorganisations

structurales), et la chute de potentiel et de densité d'énergie qui en résultent : une augmentation de la cristallinité et de la densité des poudres permet d'améliorer les performances. Quel que soit le matériau ainsi obtenu, de type lamellaire-lamellaire ou encore lamellaire-spinelle, avec GDC ou pas, la perte d'oxygène accompagnant en partie l'activation du redox de l'oxygène de ces oxydes lamellaires surlithiés n'a pas pu être supprimée.

D'autres études sont encore à mener concernant les conditions de calcination : notamment, appliquer différents profils de chauffe et de refroidissement (pour des calcinations allant jusqu'à 700°C ou 800°C) ou encore utiliser d'autres précurseurs lithiés. Nous avons remplacé par exemple le précurseur de Li Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> par LiOH, ce qui ne semble pas avoir d'influence sur la nature du gradient de concentrations formé (étendue, composition, structure et morphologie). De plus, les performances en cyclage de ces matériaux ont été déterminées dans les conditions les plus sévères, soit dans une large fenêtre de potentiel avec un potentiel supérieur de coupure à 4,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li même après le 1<sup>er</sup> cycle. Ces conditions de cyclage permettent de « classer » les matériaux mais sont rédhibitoires à des cyclages de longues durées car elles exaltent toutes les réactions de dégradation de l'électrolyte à haut potentiel, la formation de couches isolantes à la surface et dans les joints de grains du matériau actif et enfin la perte de cyclabilité du fait de l'augmentation de la polarisation au fil des cycles de charge et de décharge. Une optimisation de ces conditions de cyclage serait nécessaire, avec une réduction de la fenêtre de potentiel dès la fin du premier cycle. Celle-ci permettrait de réduire la chute de capacité observée pour les matériaux à gradient de concentrations.

Nous avons caractérisé plus en détails, dans le chapitre VI, les quatre matériaux les plus prometteurs, deux obtenus à 800°C avec 0% et 5% d'excès de Li et un troisième à 900°C avec 5% d'excès de Li - à partir d'un carbonate à GDC - et enfin un quatrième de composition homogène obtenu à 900°C. Nous les avons comparés à la composition de cœur (la référence LNM). Les matériaux obtenus à partir d'un précurseur à GDC restent proches en termes de propriétés des oxydes lamellaires de compositions homogènes les plus optimisés. Néanmoins, les compositions obtenues selon le procédé de synthèse développé dans le cadre de cette thèse se sont révélées intéressantes en termes de stabilité thermiques à l'état chargé de la batterie, ou encore en termes de performances à régimes rapides comparés à la référence LNM. Nous avons observé une nette amélioration de la stabilité thermique des matériaux 800°C-0%, 900°C-5% et homogène-900°C-5% et des performances en puissance des matériaux 800°C-0% et 800°C-5% (vs le matériau LNM). Nous avons étudié les performances en cyclage de ces cinq matériaux en cellules complètes (*vs.* Graphite) et une diminution des performances électrochimique de la référence a été mise en évidence (cette diminution n'est pas observée pour les matériaux synthétisés selon le protocole de synthèse développé). De

197

plus, cette référence présente une forte perte de cohésion au sein des agrégats après cyclage qui n'est également pas observé pour les matériaux synthétisés selon notre procédé.

Enfin, les analyses EPMA et STEM-EDX ont été indispensables au cours de cette thèse pour identifier la présence (ou non) du gradient de concentrations au sein des agrégats sphériques, en fonction des conditions de synthèse (température et durée du traitement thermique, conditions de chauffe et de refroidissement, excès de lithium). Ainsi les analyses STEM-EDX, du fait de leur meilleure résolution spatiale qu'en EPMA, sont nécessaires pour obtenir des informations précises : détermination de l'épaisseur du gradient avec exactitude voire révélation/identification de phases (non résolues en EPMA) de moins de 250 nm d'épaisseur.

Il aurait été très intéressant de pouvoir caractériser d'autres matériaux par STEM-EDX, notamment les matériaux 700°C-1hr-flash et 800°C-1hr-flash avec 0% d'excès de lithium afin de pouvoir déterminer la nature des phases présentes en surface ou dans la partie externe des agrégats de ces matériaux. Cette méthode de caractérisation est la plus précise en terme de résolution mais elle est longue et délicate à mettre en œuvre (plus particulièrement car elle nécessite la préparation de lames minces au FIB), de ce fait d'autres matériaux n'ont pas pu être analysés. De plus, ces matériaux demanderaient une étude plus approfondie en terme d'analyses structurales afin d'identifier par des analyses HAADF-STEM l'ordre des métaux de transition dans les feuillets et entre les feuillets et espaces interfeuillets, ainsi que les intercroissances de différentes phases au sein des cristallites (taille des domaines cristallins, nature des phases, etc.). Des analyses STEM-EELS ont été initiées, il sera intéressant de les poursuivre afin d'étudier l'évolution de la teneur en Li (ratio Li/M) et des degrés d'oxydation des différents métaux de transition entre le cœur et la surface des agrégats. Enfin, les analyses par tomographie nous permettraient d'étudier la porosité et la distribution des additifs (carbone et liant) au sein des agrégats sphériques.