



**HAL**  
open science

# Synthèse d'oxydes lamellaires haute performances à base de Ni, Mn et Co : élaboration d'un procédé industriel et application à l'électrode positive d'un accumulateur Li-ion

André Oliveira

## ► To cite this version:

André Oliveira. Synthèse d'oxydes lamellaires haute performances à base de Ni, Mn et Co : élaboration d'un procédé industriel et application à l'électrode positive d'un accumulateur Li-ion. Matériaux. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS239 . tel-04073667

**HAL Id: tel-04073667**

**<https://theses.hal.science/tel-04073667>**

Submitted on 19 Apr 2023

**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.

# Sorbonne Université

ED 397 – Physique et chimie des matériaux

*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris – Nanoe*

## **Synthèse d'oxydes lamellaires hautes performances à base de Ni, Mn et Co : élaboration d'un procédé industriel et application à l'électrode positive d'un accumulateur Li-ion**

Par André Oliveira

Thèse de doctorat de chimie

Dirigée par Sophie Cassaignon

Présentée et soutenue publiquement le 21 avril 2022

Devant un jury composé de :

Pr. Emmanuel Baudrin	Professeur, LRCS, Amiens	Rapporteur
Dr. Romain Berthelot	Chargé de recherche, ICGM, Montpellier	Rapporteur
Dr. Laurence Croguennec	Directrice de recherche, ICMCB, Bordeaux	Examinatrice
Dr. Willy Porcher	Ingénieur de recherche, CEA-LITEN, Grenoble	Examinateur
Dr. Valérie Pralong	Directrice de recherche, CRISMAT, Caen	Examinatrice
Pr. Sophie Cassaignon	Professeure, LCMCP, Paris	Directrice de thèse
Dr. Julien Sourice	Responsable R&D, Nanoe, Ballainvilliers	Encadrant





# Remerciements

Ces 3 années de thèse ont été riches, instructives et surtout... Particulières. MERCI COVID ! Non je ne remercie pas du tout l'épidémie. A cause de la crise sanitaire je n'ai pas pu voyager en dehors de la France pour participer à divers événements. J'avais fait un passeport justement pour cette occasion ! Au-delà de ça, j'ai eu l'occasion de rencontrer beaucoup de personnes et de découvrir l'univers de la recherche et plus particulièrement celui du stockage de l'énergie et sa communauté.

Je me dois de remercier en premier lieu les 2 patrons de la société Nanoe, Guillaume de Calan et Guillaume Bouchet d'avoir accepté de me garder après mon stage de master et surtout d'avoir créé ce sujet de thèse qui n'était pas prévu à la base donc merci à eux.

Je remercie également Christian Bonhomme de m'avoir permis de travailler au sein du LCMCP où j'ai pu faire la connaissance de beaucoup de personnes malgré le fait que j'étais le plus souvent chez Nanoe ou bien chez moi pendant les confinements de l'année 2020.

Merci aussi à l'école doctorale et plus particulièrement Nadine Witkowski d'avoir accepté que je fasse ma thèse au sein de l'ED 397 et Hakima Si-Bachir pour sa réactivité qui m'a permis de m'inscrire en mai 2019 et ne pas attendre l'année scolaire suivante mais je la remercie aussi pour sa patience avec toutes les questions que j'ai pu lui poser au moment des inscriptions chaque année.

Je remercie aussi tout le personnel du laboratoire pour toute l'aide et le savoir qu'ils ont pu m'apporter et les formations que j'ai suivi pour utiliser des appareils ou des logiciels. Parmi eux, je remercie Isabelle de m'avoir formé à l'utilisation du MEB et de la fluo X mais aussi pour sa bonne humeur. Je remercie Patrick de m'avoir aidé à faire des analyses au MET. Merci également à Bernard pour la préparation de mes échantillons par microtomie et de m'avoir formé sur cet appareil. Merci à Capucine et Mohamed pour leur aide au sujet de l'affinement des diffractogrammes. Merci à Nora mais aussi à Tristan de m'avoir aidé pour les analyses thermiques. Merci aussi à Diana de m'avoir aidé dans l'organisation de ma soutenance. Et bien sûr je remercie tout le monde pour leur bonne humeur, permanents et non permanents tels que Corinne, Hélène, Edouard, Corentin, Jérémy, Alexis, Mariette, les gens de mon (ex)bureau : Florence, Léna, Adeline, Agathe, Milad... et la liste n'est pas exhaustive !

Mention spéciale pour les doctorants de ma promotion à savoir Cyprien, Tristan, Océane, Marie, Caroline, Julie et plus particulièrement Viviane et Mélissa avec qui j'ai passé de très bons moments comme les repas en dehors du campus ou le repas de Noël ! Dommage que les années suivantes se soient passées différemment...

Je n'oublie pas toutes les personnes de Nanoe à savoir les 2 Guillaume, Joanna, Alix, Suzanne, Djaly, Li, Elisabeth, Romain, Fred, Paul, Juan, Olivier, Bastien, Julien, Camille, Nicolas, Abdoulaye, Tom et Oscar pour les nombreuses soirées pour décompresser et les repas à base de raclette, barbecue ou Royal! Mais aussi simplement de parler de tout mais surtout de n'importe quoi ! Quoique, pour cet aspect-là je peux remercier toutes les personnes qui ont eu le malheur de converser un jour avec moi en dehors du travail !

Je remercie évidemment tous les membres qui composent mon jury de thèse : Laurence Croguennec, Valérie Pralong, Willy Porcher et surtout les rapporteurs Romain Berthelot et Emmanuel Baudrin d'avoir accepté d'évaluer mon travail et pour tous les conseils que j'ai pu recevoir.

Je remercie beaucoup Laurence pour sa participation à mon jury de thèse mais également à mes comités de suivi en compagnie de Christian Bonhomme, Thibaud Coradin et Xavier Carrier, pour tous les conseils apportés m'ayant permis d'avancer.

Je peux remercier aussi les personnes qui m'ont soutenues en dehors du cadre professionnel, mes collègues et amis : Camille, Nicolas et Mélissa ; mes amis proches : Céli, Olivier, Léo et Charlie ; ma famille bien sûr : ma mère, mon père, Benjamin, Lucas, Sophia, Julien, Myriam, Michel, Baptiste, Geoffrey, Céline, mes nièces Constance et Victoria et mon neveu Augustin et surtout la femme qui me supporte depuis plus de 7 ans au moment où j'écris ces lignes, c'est une « Ironwoman » avec une patience à toute épreuve (à part peut-être au volant) : Marjorie.

Je réserve la fin de ces remerciements pour mes encadrants Sophie et Julien. Tous leurs conseils, toute leur aide, tout ce qu'ils ont pu me donner est inestimable. Donc un très grand merci à eux. Et je suis obligé d'insister sur mes remerciements pour Julien, lui qui m'a suivi depuis le début. C'est lui qui m'a embauché en stage chez Nanoe, lui qui m'a le plus aidé dans cette aventure pour tout et n'importe quoi. Alors merci infiniment.

# Table des matières

<b>Remerciements .....</b>	<b>3</b>
<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>9</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>13</b>
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique.....</b>	<b>21</b>
Introduction du chapitre .....	23
I – Les accumulateurs au lithium et les matériaux d’intérêt .....	24
I-1 - La technologie des accumulateurs au lithium .....	24
I-1-a - Composition et principe de fonctionnement .....	24
I-1-b- Limitations et évolutions.....	29
I-2- Les matériaux d’intérêt des électrodes et de l’électrolyte .....	32
I-2-a- Les matériaux d’électrode négative.....	32
I-2-b- Choix de l’électrolyte.....	35
I-2-c- Les matériaux d’électrode positive .....	40
I-3- Structures et propriétés des principaux matériaux d’électrode positive utilisés .....	43
I-3-a- Les composés polyanioniques.....	43
I-3-b- Les spinelles.....	46
I-3-c- Les oxydes lamellaires .....	48
I-4- Conclusion intermédiaire .....	50
II – Evolution des oxydes lamellaires et des méthodes de synthèse .....	53
II-1- L’évolution des oxydes lamellaires pour électrode positive d’accumulateur Li-ion53	
II-1-a- L’oxyde de cobalt lithié : $\text{LiCoO}_2$ (LCO).....	53
II-1-b- L’oxyde de nickel et/ou de manganèse lithié : $\text{LiNiO}_2$ , $\text{LiMnO}_2$ et $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ .....	55
II-1-c- Les oxydes lamellaires ternaires lithiés : $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ (M = Mn, Al : NMC, NCA) .....	58
II-1-d- Les oxydes lamellaires enrichis en lithium (LLOs) : $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ .....	63
II-2- Méthodes de synthèse et d’optimisation .....	65
II-2-a- Les procédés de synthèse d’oxydes lamellaires.....	65

II-2-b- Mécanismes de dégradation.....	72
II-2-c- Méthodes d'optimisation de la surface du matériau synthétisé .....	74
III - Conclusion de l'étude bibliographique .....	79
<b>Chapitre 2 : Procédé de synthèse et caractérisations.....</b>	<b>81</b>
Introduction du chapitre .....	83
I – Procédé de synthèse développé.....	84
I-1 – Broyage et homogénéisation du mélange.....	85
I-1-a – Fonction et caractéristiques .....	85
I-1-b- Broyage des précurseurs de NMC .....	87
I-2- Séchage et structuration par atomisation.....	90
I-2-a- Principe de fonctionnement.....	91
I-2-b- Atomisation des précurseurs de NMC au cours de la thèse.....	97
I-3- Traitement thermique .....	100
I-3-a- Phénomènes de frittage et de diffusion lors d'un traitement thermique .....	100
I-3-b- Synthèse et frittage de NMC par voie solide .....	103
I-4- Bilan .....	105
II – Techniques de caractérisation.....	111
II-1- Caractérisation des poudres .....	111
II-1-a- Détermination de la phase cristalline et de la composition chimique du matériau .....	111
II-1-b- Analyses physico-chimiques .....	115
II-1-c- Analyses morphologiques.....	117
II-2- Analyses électrochimiques des électrodes .....	121
II-2-a- Préparation de l'électrode et conception des cellules de test.....	121
II-2-b- Cyclage galvanostatique à potentiel limité (GCPL).....	125
II-2-c- Voltammétrie cyclique.....	127
II-2-d- Phénomènes électrochimiques lors du cyclage .....	129
<b>Chapitre 3 : Etude de la faisabilité du procédé sur le matériau conventionnel : LiNi<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub>.....</b>	<b>131</b>
Introduction du chapitre .....	133

I - Mise en place des conditions de synthèse .....	134
I-1- Effet des paramètres de broyage .....	134
I-2- Effet du solvant de suspension sur le séchage et la structuration par atomisation..	141
I-3- Mise en place du programme de traitement thermique .....	145
I-4- Impact du lithium en excès pendant le traitement thermique.....	152
I-5- Effet du tamisage de la poudre .....	158
I-6- Conclusion intermédiaire : conditions de synthèse adoptées .....	162
II - Optimisation de l'électrode et des conditions de cyclage .....	163
II-1- Optimisation de l'électrode.....	163
II-3- Optimisation des conditions de cyclage des électrodes .....	166
II-2- Différences de comportement électrochimique du NMC333 apportées par la voie de synthèse .....	171
III - Conclusion du chapitre.....	178
<b>Chapitre 4 : Libertés stœchiométriques et morphologiques apportées par le procédé .</b>	<b>181</b>
Introduction du chapitre .....	183
I - Application du procédé aux matériaux plus riches en nickel : $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC622) et $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (NMC811) .....	184
I-1- Etude de la température optimale de synthèse pour le NMC622 .....	184
I-2- Comparaison des performances électrochimiques du NMC622 synthétisé avec une référence commerciale .....	190
I-3- Synthèse de NMC811 : hydroxyde ou carbonate de lithium ?.....	193
I-4- Changement du comportement électrochimique en fonction de la stœchiométrie .	201
I-4- Conclusion intermédiaire .....	203
II - Variations morphologiques induites par les paramètres de synthèse et de préparation	205
II-1- Variation des paramètres de broyage : taille des billes.....	205
II-2- Variation des paramètres d'atomisation : taux de masse sèche (TMS) et pH .....	211
II-3- Variation des paramètres de préparation de l'électrode : enduction et calandrage	216
III - Conclusion du chapitre.....	221
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>223</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>229</b>
A-1- Affinements des diffractogrammes par la méthode Rietveld des NMC333 utilisés..	231
A-1-1- Différence de broyage .....	231
A-1-2- Différence de solvant d'atomisation.....	233



A-1-3- Différence de température de synthèse.....	235
A-1-4- Différence d'excès de lithium .....	239
A-1-5- NMC333 commercial de référence (Targray) .....	244
A-2- Affinements des diffractogrammes par la méthode Rietveld des NMC622 et des NMC811 utilisés .....	245
A-2-1- Différence de température du NMC622 .....	245
A-2-2- Différence de température du NMC811 .....	252
A-2-3- Différence des billes de broyage ultrafin .....	260
<b>Bibliographie.....</b>	<b>261</b>

## Liste des abréviations

ALD : “Atomic Layer Deposition”, technique de dépôt par couches atomiques.

ATD : Analyse ThermoDifférentielle, technique d’analyse thermique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence.

ATG : Analyse ThermoGravimétrique, technique d’analyse thermique mesurant l’évolution de la masse d’un échantillon en fonction de la température.

BET : technique d’analyse de surface spécifique du nom de ses inventeurs : Brunauer, Emet & Teller.

CEI : “Cathode Electrolyte Interphase”, couche de passivation formée sur l’électrode positive par des produits de décomposition pendant le cyclage d’un accumulateur.

CIFRE : Conventions Industrielles de Formation par la Recherche.

CV : Voltammétrie Cyclique, technique de caractérisation électrochimique mesurant le courant d’une cellule en fonction du potentiel appliqué.

“C-rate” : régime de charge et de décharge d’un accumulateur. Le « C » correspond à la capacité de la cellule en Ah.

DLS : “Dynamic Light Scattering” ou diffusion dynamique de la lumière, technique d’analyse de la taille des particules au sein d’une suspension.

DMC : Carbonate de diméthyle, solvant utilisé dans les électrolytes.

DRX : Diffraction des Rayons X, technique d’analyse structurale mesurant les rayons X diffractés par un échantillon en fonction de l’angle appliqué.

EC : Carbonate d’éthylène, solvant utilisé dans les électrolytes.

EDX ou EDS : spectroscopie de rayons X à dispersion d’énergie, technique d’analyse de la composition d’une surface utilisant la fluorescence des rayons X. Généralement couplé à un microscope électronique à balayage, cela permet également de cartographier la composition d’une surface.

EIS : Spectroscopie d’impédance, technique de caractérisation électrochimique mesurant la réponse d’un système à de petites variations de potentiel.

EV/VE : Véhicule électrique.

FEC : Carbonate de fluoroéthylène, additif utilisé dans les électrolytes.

GCPL : Cyclage galvanostatique à potentiel limité, technique de caractérisation mesurant le potentiel d’une cellule en fonction du courant appliqué.

HEV : Véhicule hybride électrique.

LCO : Oxyde de cobalt lithié,  $\text{LiCoO}_2$ , matériau d’électrode positive.

## Liste des abréviations

LFP : Phosphate de fer lithié,  $\text{LiFePO}_4$ , matériau d'électrode positive.

Li-HPE : "Lithium Hybrid Polymer Electrolyte", technologie d'accumulateurs contenant un électrolyte liquide dans une matrice polymère.

Li-ion : Lithium-ion, technologie d'accumulateurs dans lesquels le lithium reste sous forme ionique  $\text{Li}^+$ .

Li-Po : Lithium-Polymère, technologie d'accumulateurs contenant un électrolyte polymère.

LLO : "Lithium-rich Layered Oxide" ou « oxyde lamellaire enrichi en lithium », famille de matériaux pour électrode positive.

LMO : Oxyde de manganèse lithié,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , matériau d'électrode positive.

LNO : Oxyde de nickel lithié,  $\text{LiNiO}_2$ , matériau d'électrode positive.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage, technique d'imagerie microscopique à haute résolution permettant d'observer la surface des échantillons.

MET : Microscopie Electronique en Transmission, technique d'imagerie microscopique à très haute résolution permettant d'observer la structure d'un échantillon très fin.

MCMB : "MesoCarbon MicroBeads", type de carbone utilisé en tant que matériau d'électrode négative.

NCA : Oxyde de nickel-cobalt-aluminium lithié,  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ , matériau d'électrode positive.

Ni-Cd : Nickel-Cadmium, technologie d'accumulateur.

Ni-MH : Nickel-MétalHydruure, technologie d'accumulateur.

NMC : Oxyde de nickel-manganèse-cobalt lithié,  $\text{LiNi}_x\text{MnyCo}_{1-x-y}\text{O}_2$ , matériau d'électrode positive au centre de ces travaux.

NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone, solvant utilisé pour la formulation des électrodes.

PHEV : "Plug-in Hybrid Electric Vehicle" ou véhicule hybride rechargeable.

PTFE : PolyTétraFluoroEthylène, polymère communément appelé Teflon utilisé dans la fabrication de séparateurs d'électrodes.

PVA : Alcool polyvinylique, polymère hydrosoluble.

PVB : Polybutyral de vinyle, polymère soluble dans les alcools.

PVDF : Polyfluorure de vinylidène, polymère utilisé en tant que liant pour la formulation d'électrodes.

SEI : "Solid Electrolyte Interphase", couche de passivation formée sur l'électrode négative par des produits de décomposition pendant le cyclage d'un accumulateur.

## Liste des abréviations

SOC : “State-of-Charge” ou état de charge, niveau de charge d'un accumulateur par rapport à sa capacité.

TMS : Taux de Masse Sèche, proportion de solides contenus dans une suspension.

VC : Carbonate de vinylène, additif utilisé dans les électrolytes.

XPS : Spectroscopie Photoélectronique des Rayons X, technique d'analyse de la composition chimique à la surface d'un échantillon.

XRF : Fluorescence des rayons X, technique d'analyse de la composition chimique d'un échantillon.



# **Introduction générale**



## Introduction générale

Le réchauffement climatique est une problématique à l'échelle mondiale et une conséquence de l'essor de l'industrialisation. En 2015 l'accord de Paris, un traité international juridiquement contraignant sur les changements climatiques, a été adopté par 196 parties lors de la COP 21 et est entré en vigueur le 4 novembre 2016 [1]. L'objectif est de limiter la hausse de la température globale bien en dessous de 2°C (de préférence à 1,5°C) par rapport au niveau préindustriel correspondant à la période 1850-1900. La réduction des émissions de gaz à effet de serre est donc primordiale pour atteindre cet objectif et le secteur du transport contribue énormément à ces émissions. En 2018, la répartition des émissions de gaz à effet de serre issus de l'utilisation de l'énergie montrait une contribution du secteur des transports à hauteur de 25% à l'échelle mondiale derrière la production d'électricité et 42% à l'échelle nationale en première position (Figure 1).



Figure 1 : Répartition des émissions de gaz à effet de serre issues de l'utilisation de l'énergie dans le monde et en France [2].

L'électrification des véhicules est un moyen efficace de réduire les émissions de gaz à effet de serre dans le secteur des transports. En effet, d'après le ministère de la transition écologique dans le cas des voitures destinées aux particuliers, 2 à 6 fois moins de CO<sub>2</sub> sont émis par les véhicules électriques par rapport aux véhicules thermiques sur l'ensemble de leur cycle de vie [3]. Ces chiffres dépendent des technologies de production d'électricité ayant des proportions différentes dans chaque pays. Par exemple, en France où la majorité de l'électricité produite est d'origine nucléaire (67,1% en 2020 [4]), l'empreinte carbone des véhicules électriques au cours de leur usage est nettement moins importante que celle des véhicules circulant en Pologne où la majorité de l'électricité est produite par des centrales à charbon (69,3% en 2020 [5]).



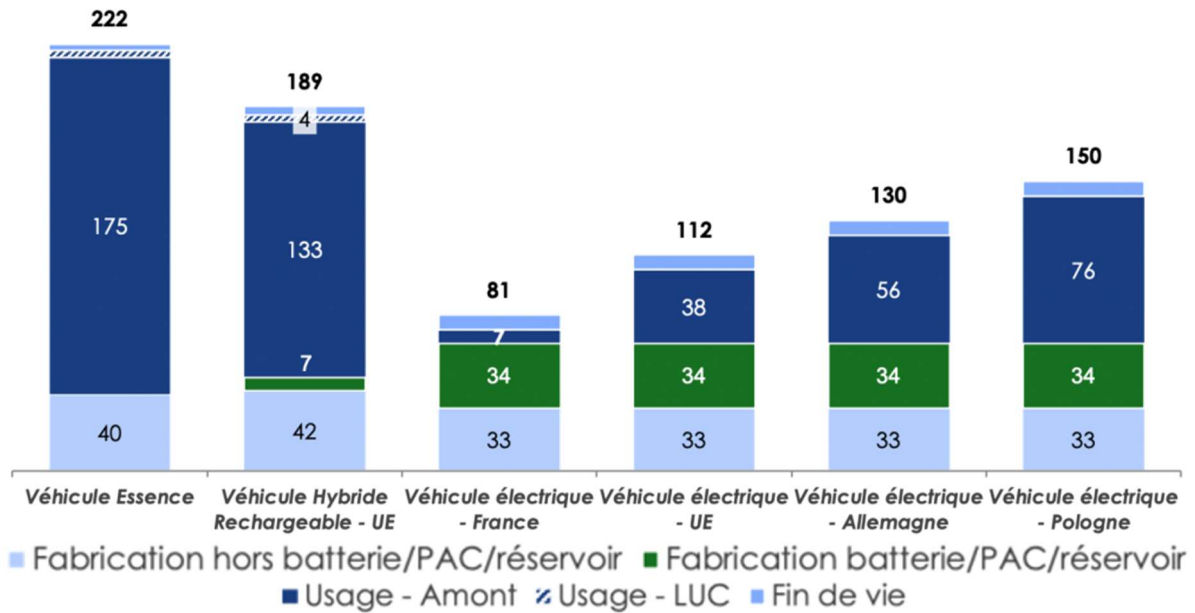


Figure 2 : Empreinte carbone moyenne (en  $gCO_2e/km$ ) sur la durée de vie d'un véhicule compact vendu en 2020 dans l'Union Européenne [6].

Les accumulateurs (ou batteries) sont donc un élément stratégique de la transition propre de l'Europe et une technologie habilitante clé, essentielle à la compétitivité du secteur automobile. L'alliance européenne des Batteries (EBA) lancée en 2017 par la Commission européenne, les pays de l'Union Européenne, l'industrie et la communauté scientifique, vise à faire de l'Europe un leader mondial de la production et de l'utilisation durables d'accumulateurs et ainsi pouvoir faire face à la concurrence asiatique [7]. Pour une industrie plus durable, plusieurs objectifs sont décrits. Le premier est le développement de cellules ultra-performantes plus sûres, plus abordables et pérennes avec une longue durée de vie. Ensuite, il est nécessaire de fournir de nouveaux outils et des technologies de rupture à l'industrie européenne des accumulateurs tout au long de la chaîne de valeur, y compris la fabrication et le recyclage. Enfin, le dernier objectif consiste à développer de nouvelles chimies et concepts de batteries.

En outre, en termes de technologies le milieu des accumulateurs automobiles reste gouverné par la technologie plomb-acide présente sur tous les véhicules thermiques, hybrides voire électriques notamment pour le démarrage et les accessoires [8]. Mais pour l'alimentation des voitures électriques, la technologie lithium-ion prend de plus en plus d'importance grâce à sa densité énergétique massique et volumique plus importante (Figure 3). Malgré de meilleures densités énergétiques, la technologie au lithium métal ne peut pas (encore) se développer massivement à l'échelle industrielle à cause de l'aspect sécurité encore fébrile.

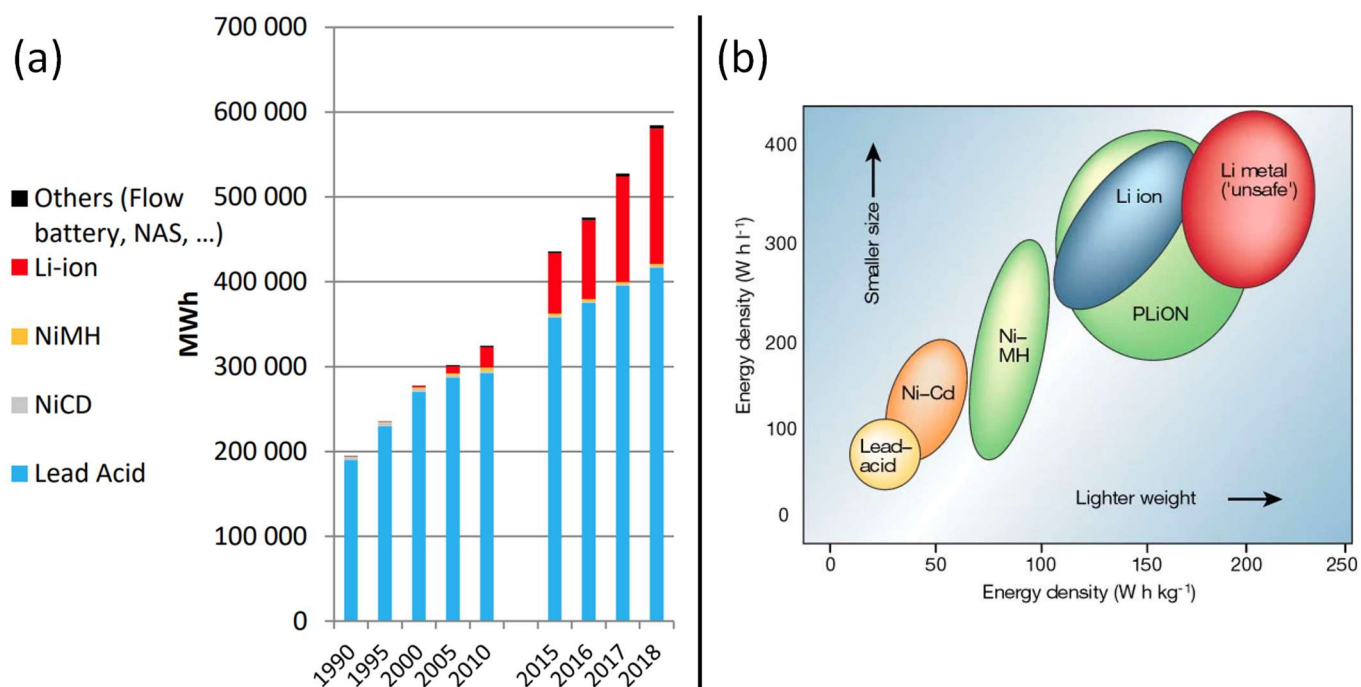


Figure 3 : (a) Utilisation en MWh des différentes technologies d'accumulateur sur le marché de l'automobile de 1990 à 2018 [8]; (b) Principales technologies pour le stockage électrochimique d'énergie dans le diagramme de Ragone [9].

En termes de développement durable, le composant le plus problématique des accumulateurs Li-ion d'aujourd'hui est l'électrode positive dont les oxydes de métaux de transitions du type nickel, manganèse et cobalt sont majoritairement produits et utilisés tels que  $\text{LiCoO}_2$  (LCO),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) ou encore  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  (NMC) [8]. Ce dernier est le plus répandu dans les véhicules électriques, tels que Renault Zoe, Fiat 500-e ou encore Audi e-tron par exemple, devant  $\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,10}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  (NCA) utilisé par Tesla ou  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) utilisé pour des véhicules utilitaires ou des transports urbains [10]–[12]. En effet, les NMC offrent les meilleures densités d'énergie par rapport aux autres technologies [10], [13]. Cependant, les métaux utilisés étant pour certains toxiques et dangereux pour l'environnement, le recyclage de ces oxydes est primordial ainsi que l'optimisation de leur fabrication. Le procédé ne doit pas rejeter les métaux dans la nature et doit être économiquement viable pour une industrialisation en Europe en prenant en compte un coût de main d'œuvre plus important qu'en Asie.

La fabrication des NMC à l'échelle industrielle utilise essentiellement un procédé en solution de coprécipitation nécessitant de traiter les déchets liquides contenant du nickel, du manganèse et du cobalt n'ayant pas précipité. Ce procédé permet en revanche d'avoir un matériau pur et un contrôle précis de sa morphologie et de ses propriétés. Pour une utilisation optimale en tant que matériau d'électrode, le matériau doit être sous forme de poudre composée

## Introduction générale

de particules primaires nanométriques avec une pureté et une cristallinité maîtrisées formant des particules secondaires micrométriques denses. C'est dans ce contexte que la société Nanoe décide de s'inscrire pour l'élaboration d'un nouveau procédé industriel de synthèse plus durable pour la fabrication de ces matériaux dont le cahier des charges est bien fourni pour satisfaire les exigences d'une application en tant qu'électrode d'accumulateur Li-ion.

Nanoe est une société par action simplifiée (SAS) fondée en 2008 et actuellement dirigée par deux co-directeurs M. Guillaume De La Lande De Calan et M. Guillaume Bouchet Doumenq. Cette entreprise comptant 25 salariés est localisée à Ballainvilliers dans l'Essonne (91) et est spécialisée dans l'élaboration de poudres haute pureté à usages industriels. Le savoir-faire de l'entreprise est concentré sur les méthodes de production, l'élaboration de barbotines et les contrôles réalisés au cours des différentes étapes de production qui permettent d'assurer la qualité des produits finaux. Initialement centré sur la production de poudre céramique, notamment à base d'alumine et de zircone, Nanoe a élargi son domaine à la formulation de filaments pour impression 3D de céramiques et de métaux ainsi qu'à la conception de matériaux d'électrodes pour accumulateurs Li-ion. Les oxydes lamellaires utilisés comme électrode positive d'accumulateur Li-ion comme les NMC étant des céramiques, les appareils et le savoir-faire de l'entreprise ont été mis à disposition pour l'élaboration d'une nouvelle voie de synthèse avec la possibilité de la rendre industrialisable. Nanoe étant encore une petite structure comptant une vingtaine d'employés, la capacité de production maximale s'élève à 1 tonne par semaine. En soustrayant la production des autres poudres produites dans l'année, il est actuellement possible de produire 40 tonnes de poudre de NMC par an.

Au cours de ces travaux de thèse présentés dans ce manuscrit, les oxydes lamellaires à haute performance électrochimique NMC sont synthétisés par un procédé par voie solide comprenant une étape de broyage et une autre de structuration par atomisation en utilisant les équipements de l'entreprise. L'objectif est d'étudier la faisabilité d'un tel procédé en concurrence avec le procédé traditionnel par coprécipitation, mais aussi les différences qu'il apporte et les libertés qu'il offre sur les propriétés du matériau final. Afin d'observer ces différences, pouvant toucher la composition, la morphologie ou les performances électrochimiques, des techniques de caractérisations physicochimiques et électrochimiques sont identifiées et mises en œuvre sur tous les échantillons.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres. Le premier est un état de l'art bibliographique approfondi d'une part sur les matériaux d'électrode de batterie et d'autre part sur les procédés de fabrication existants. Cela sert à conclure sur les choix ayant mené à la

## Introduction générale

réalisation de ces travaux. Le deuxième chapitre présente la partie technique de ces travaux, de la compréhension du procédé (aspect incontournable de l'étude) à la description de toutes les techniques de caractérisation employés pour identifier correctement les effets des différents paramètres variables du procédé. Le troisième chapitre traite des résultats obtenus sur les optimisations apportées au procédé pour obtenir du  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$  (NMC333), un matériau largement étudié et couramment utilisé dans l'industrie. Ensuite, le dernier chapitre montre la versatilité du procédé sur des matériaux plus riches en nickel (NMC622 et NMC811) présentant des performances plus intéressantes et émergeant sur le marché des accumulateur Li-ion. Enfin, ce manuscrit sera clos par une conclusion générale débouchant sur les perspectives possibles faisant suite aux travaux apportés.



# **Chapitre 1 : Etude bibliographique**



## **Introduction du chapitre**

Ce premier chapitre fait l'objet de l'environnement scientifique dans lequel se place les travaux de cette thèse. La finalité du projet réside dans le développement d'un nouveau procédé industriel de synthèse permettant la production d'un ou plusieurs matériaux actifs d'électrode positive.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des matériaux d'intérêt pour ces travaux. L'analyse des points positifs et négatifs des technologies existantes permet notamment de sélectionner un ou plusieurs matériaux parmi les plus pertinents en termes de performance et de rentabilité et d'adaptation aux procédés de synthèse disponible à Nanoe.

La seconde partie est centrée sur l'analyse des différentes méthodes de production connues à ce jour pour ces matériaux. L'influence de ces techniques de caractérisation sur la morphologie et les propriétés du matériau ainsi que le coût et la faisabilité à l'échelle industrielle sont également étudiés.



# **I – Les accumulateurs au lithium et les matériaux d'intérêt**

## **I-1 - La technologie des accumulateurs au lithium**

Les accumulateurs au lithium offrent les meilleures densités d'énergie massique et volumique parmi tous les systèmes électrochimiques existants. La densité d'énergie (en  $\text{Wh.kg}^{-1}$  ou  $\text{Wh.L}^{-1}$ ) correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse ou de volume. Cependant, des problèmes peuvent survenir au cours de leur utilisation. Pour bien comprendre les phénomènes pouvant se produire au sein d'un accumulateur, il faut dans un premier temps s'intéresser aux éléments qui le composent.

### **I-1-a - Composition et principe de fonctionnement**

Dans tout système électrochimique, depuis la pile de A. Volta [14], une cellule est composée de deux électrodes (positive et négative) au sein desquelles ont lieu les réactions rédox permettant un échange d'électrons (Figure 1-1). Ces électrodes baignent dans une solution chargée en ions appelée électrolyte et sont isolées l'une de l'autre par un séparateur. Cette configuration est nécessaire afin de ne permettre qu'aux ions de circuler librement entre les électrodes. Les électrons sont alors forcés d'alimenter l'appareil plutôt que de produire un court-circuit. La plupart des électrolytes sont liquides mais il existe également des électrolytes gélifiés, des électrolytes polymères et des électrolytes solides.

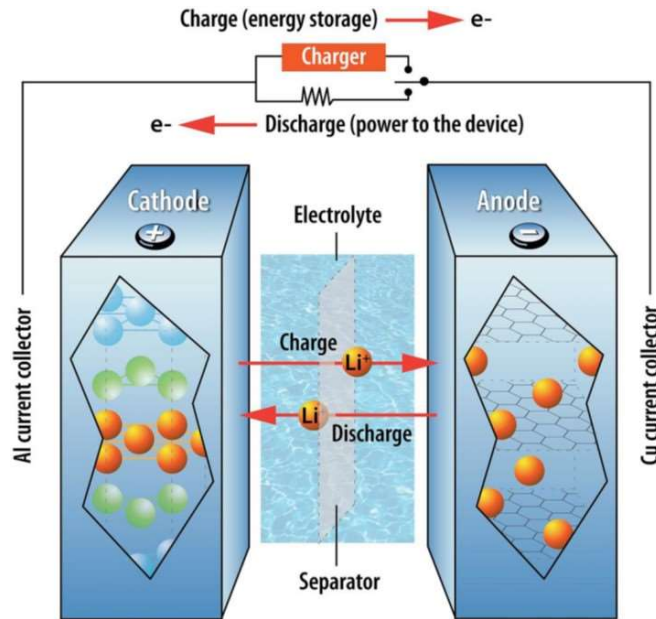


Figure 1-1 : Schéma de fonctionnement d'accumulateur lithium-ion [15]

Dans un accumulateur lithium-ion, les électrodes sont des matériaux pouvant accueillir de manière réversible des ions lithium  $\text{Li}^+$ . L'appellation lithium-ion est donnée pour les accumulateurs dans lesquelles le lithium ne se trouve que sous forme ionique et jamais sous forme métallique à l'instar des cellules lithium métal. Le fait de maintenir le lithium sous forme ionique permet de limiter de nombreux processus de dégradation de la cellule discutés dans ce chapitre et énoncés de nombreuses fois dans la littérature [9], [16], [17].

Pendant la charge de la cellule, en apportant de l'énergie au système, l'électrode positive est oxydée. Les électrons sont extraits de celle-ci et atteignent l'électrode négative qui se réduit. Les ions lithium également, mais par diffusion à travers l'électrolyte afin de compenser les charges créées par le déficit et le surplus d'électrons sur chaque électrode. Lors de la décharge, les phénomènes inverses se produisent et l'énergie stockée est libérée. Par abus de langage, les électrodes positive et négative sont appelées respectivement « cathode » et « anode ». En effet, si lors de la décharge, l'électrode positive est bien une cathode, lors de la charge elle deviendra une anode. Le terme « cathode » désigne en réalité l'électrode qui se réduit et « anode », celle qui s'oxyde. Dans ce manuscrit, seule cette terminologie sera employée. La principale caractéristique d'un matériau d'accumulateur est sa capacité. Cette valeur correspond à la quantité d'énergie que peut stocker le matériau électrochimiquement.

Les matériaux d'électrode peuvent être classés selon leur comportement chimique vis-à-vis du lithium. La littérature s'accorde pour les répertorier en trois catégories : les matériaux

d'insertion (ou d'intercalation), les matériaux de conversion et les matériaux d'alliage (Figure 1-2).

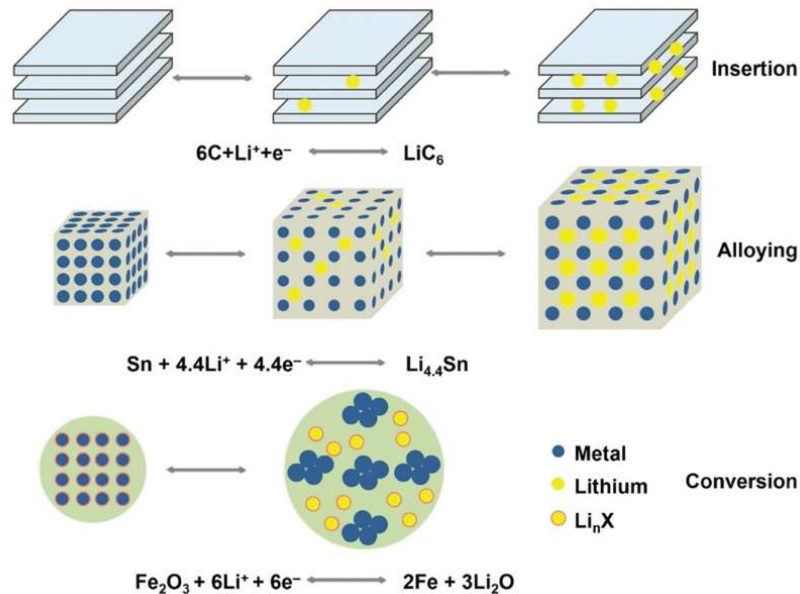


Figure 1-2 : Changements structuraux pendant la (dé)charge des matériaux d'insertion, d'alliage et de conversion [18]

Un matériau d'intercalation est un réseau solide « hôte », pouvant stocker des ions « invités ». Ces ions peuvent être insérés et retirés du réseau hôte de manière réversible (exemple :  $Li^+ + CoO_2 + e^- \rightarrow LiCoO_2$ ). Ces matériaux sont les plus utilisés du fait de leur bonne réversibilité due à des liaisons relativement faibles avec le lithium de type ionique, améliorant la réversibilité. En revanche, la quantité faible de lithium qu'ils peuvent accueillir par rapport à leur masse molaire en font des matériaux de faible capacité. Cette propriété leur permet tout de même de ne subir qu'une faible variation volumique au cours du cyclage entraînant une stabilité mécanique et une durée de vie élevée [19]. A l'électrode positive, les capacités spécifiques théoriques des matériaux d'intercalation vont de  $150 \text{ mAh.g}^{-1}$  ( $LiMn_2O_4$ ) à  $400 \text{ mAh.g}^{-1}$  (Li-rich NMC :  $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$  ;  $M = Ni, Co, Mn$ ). Commercialement, les matériaux utilisés ont une capacité spécifique comprise entre 150 et  $200 \text{ mAh.g}^{-1}$  [20]. A l'électrode négative, le matériau d'intercalation commercial utilisé est le graphite avec une capacité de  $350 \text{ mAh.g}^{-1}$  mais théoriquement, cette valeur peut atteindre  $1100 \text{ mAh.g}^{-1}$  avec des nanotubes de carbone ou du graphène [21], [22].

Les matériaux de conversion subissent une réaction redox à l'état solide pendant la lithiation/délithiation, dans laquelle se produit un changement dans la structure cristalline, accompagné de la rupture et de la recombinaison des liaisons chimiques (exemple :  $2Li^+ + FeO + 2e^- \rightarrow Li_2O + Fe$ ). Cette famille de matériaux offre de meilleures capacités que

les matériaux d'intercalation grâce à une masse molaire plus faible par rapport à la quantité de lithium pouvant être insérée. En revanche, ils subissent un changement volumique plus important et une mauvaise tenue mécanique en cyclage. De plus, les réactions de conversion sont par nature moins réversibles car les composés formés avec le lithium sont très stables comme  $\text{Li}_2\text{O}$  [23] ou  $\text{Li}_2\text{S}$  [24] et les ruptures de liaisons entraînent une hausse importante de la polarisation. Les capacités spécifiques théoriques vont de  $500 \text{ mAh.g}^{-1}$  (par exemple  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_3\text{P}$ ,  $\text{Ni}_3\text{N}$ ) à  $1800 \text{ mAh.g}^{-1}$  ( $\text{MnP}_4$ ) [25].

Dans le cas des matériaux d'alliage, les éléments s'allient électrochimiquement et forment des phases avec le lithium (exemple :  $15 \text{ Li} + 4 \text{ Si} + 15 \text{ e}^- \rightarrow \text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ), une quantité importante de lithium peut ainsi être stockée. Ce sont en général, les matériaux possédant les meilleures capacités spécifiques associées à une bonne réversibilité. Le principal problème est la variation volumique extrême qu'ils subissent lors des cycles de lithiation et de délithiation pouvant entraîner un gonflement plusieurs fois supérieur au volume initial. En tant qu'électrode positive, le soufre permet d'atteindre une capacité spécifique théorique de  $1675 \text{ mAh.g}^{-1}$  alors qu'à la négative, la plus haute valeur peut être atteinte par le silicium avec  $3580 \text{ mAh.g}^{-1}$  [20]. Certains chercheurs identifient cette famille de matériaux comme étant un type de matériau de conversion différent de celui cité précédemment plutôt qu'une catégorie à part entière [20]. Ainsi, la plage approximative des potentiels de décharge moyens et des capacités spécifiques de chaque catégorie de matériau est résumé sur la Figure 1-3.

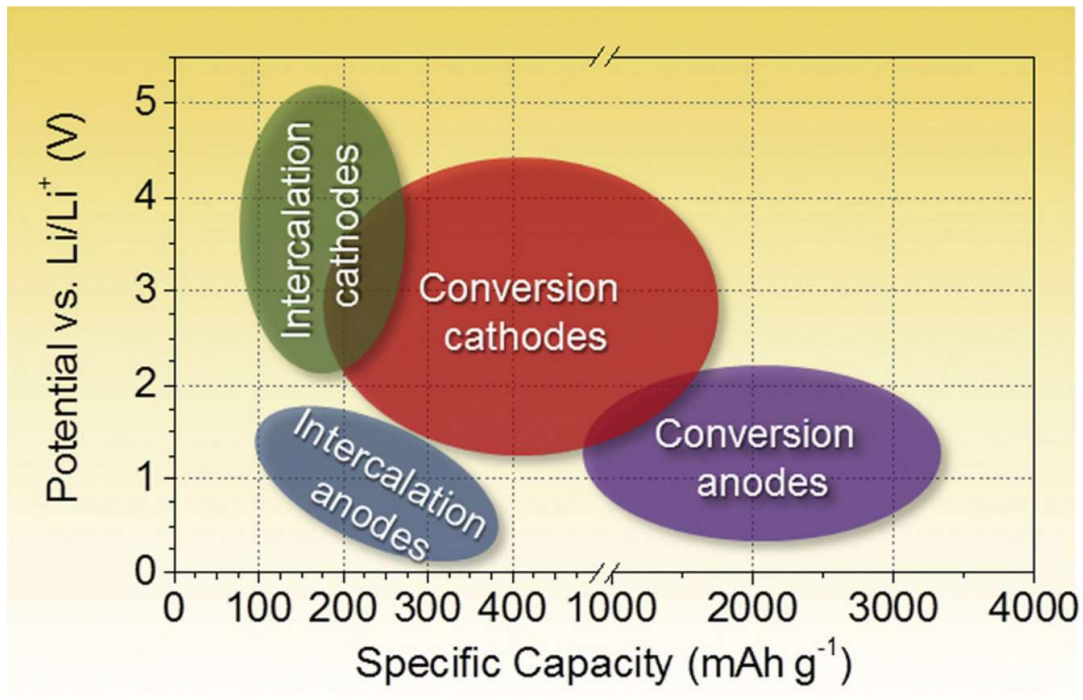


Figure 1-3 : Plage approximative des potentiels de décharge moyens et des capacités spécifiques des matériaux d'intercalation et des matériaux de conversion (alliage compris) pour électrode positive et pour électrode négative [20].

Si les électrodes jouent un rôle clé dans les performances de l'accumulateur, le choix d'un électrolyte adapté est crucial afin d'obtenir un système électrochimique au fonctionnement optimal. Les électrolytes font l'objet de nombreuses recherches et doivent être adaptés à la chimie de la cellule en sélectionnant un ou plusieurs solvants, des additifs ainsi qu'une concentration en sel de lithium définis.

Pour optimiser les performances de l'accumulateur, des critères précis sont à prendre en compte : une conductivité ionique la plus élevée possible (au moins quelques  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et une bonne mouillabilité du séparateur et des électrodes afin de limiter la chute ohmique de l'accumulateur (la résistance de la cellule entre les deux électrodes) ; une constante diélectrique élevée (supérieur à 20), une inertie chimique vis-à-vis des matériaux d'électrode, une fenêtre d'utilisation en potentiel large et/ou la capacité à former une couche de passivation mince et stable sur ces électrodes, appelée « Solid Electrolyte Interphase » (SEI). D'autres critères sont également à considérer pour des raisons de sécurité : un caractère liquide sur une large gamme de température, une faible inflammabilité et une bonne stabilité électrochimique. Pour passer à l'échelle industrielle, le prix des composés de l'électrolyte, leur impact sur l'environnement et leur facilité de mise en œuvre sont également des critères déterminants [26].

Chacun de ces composants d'accumulateur présentés ont évolué depuis les premières cellules au lithium pour résoudre les problèmes rencontrés et ainsi obtenir des cellules toujours plus performantes.

### **I-1-b- Limitations et évolutions**

Les premiers accumulateurs au lithium découverts par M. S. Whittingham, prix Nobel de chimie 2019, étaient composés d'une électrode négative de lithium métallique et d'une positive de sulfure de titane  $\text{Li/TiS}_2$  [27]. Ils ont été commercialisés dans les années 1980 par ExxonMobil Research and Engineering Co [28] et ont connu bon nombre d'évolutions sur l'électrode positive, l'électrode négative et l'électrolyte afin d'améliorer les performances et la sécurité tout en diminuant leur prix.

En effet, des problèmes de sûreté ont conduit à leur retrait du marché. Au cours des cycles le lithium métallique est extrait et déposé sur l'électrode négative de manière hétérogène dans un électrolyte liquide. Le lithium ne se dépose pas en film fin sur la surface de l'électrode mais par accumulation ponctuelle dans des zones très localisées, conduisant à la formation de fins filaments de lithium métallique appelés « dendrites ». Ces dendrites peuvent traverser le séparateur pour finalement atteindre l'électrode positive et créer un court-circuit, provoquant un emballement thermique et induisant la détérioration rapide de l'électrolyte, la formation de gaz dans la cellule, et éventuellement un gonflement puis une rupture du carter sous la pression. Le lithium métallique pose également un autre problème : les solvants et les sels de l'électrolyte se réduisent à sa surface et abaissent l'efficacité coulombique et la durée de vie de l'accumulateur, soit par passivation complète de l'électrode empêchant la diffusion des ions, soit par le dessèchement de l'électrolyte [16].

Par la suite, des solutions ont été proposées dont les principales sont le remplacement de l'électrolyte liquide par un électrolyte polymère plus stable chimiquement : la technologie Li-Po [29] ; ou la substitution l'électrode de lithium métallique par un autre matériau pouvant accueillir le lithium afin de le garder constamment sous forme ionique : la technologie Li-ion [30].

Les premiers accumulateurs Lithium-Polymère utilisaient des électrolytes polymères secs (Li-SPE pour Lithium Solid Polymer Electrolyte) ayant pour avantages de posséder une faible inflammabilité, une mise en œuvre facile, une bonne stabilité électrochimique et de ne pas être volatiles [31]. En revanche, cette technologie n'est pas adaptée aux appareils portatifs

car la cellule nécessite d'être chauffée à un minimum de 80°C pour obtenir une conductivité ionique acceptable. Afin de régler ce nouveau problème, certains groupes se sont tournés vers les électrolytes polymères hybrides (Li-HPE pour Lithium Hybrid Polymer Electrolyte). Il s'agit d'une matrice polymère imbibée d'un solvant liquide dans lequel est dissous un sel de lithium d'où le terme « hybride ». Cette technologie devrait bénéficier de la stabilité offerte par le polymère tout en conservant une bonne conductivité ionique grâce au sel dissous dans le solvant. Cependant, ces systèmes n'ont jamais été réalisés à l'échelle industrielle (exemples de Valence [32] ou Danionics [17]) à cause de la formation de dendrites sur l'électrode de lithium métallique que la technologie ne permet pas d'éviter.

La technologie lithium-ion s'est développée justement pour éviter la formation de dendrites et, par conséquent, tous les effets négatifs qui en découlent sans avoir à modifier l'électrolyte. Le mécanisme est décrit comme un mécanisme « Rocking Chair » par D. W. Murphy [33] car les ions se « balancent » d'une électrode à l'autre. Les dendrites se forment par la réduction des ions lithium en solution sur l'électrode négative. Le remplacement de ce matériau par un autre pouvant accueillir le lithium sans le réduire permet de supprimer le danger. Plusieurs candidats pour remplacer le lithium métallique sont étudiés, notamment les composés carbonés (suie, graphite) qui, du fait de leur stabilité mécanique, chimique et électrochimique, assurent une bonne durée de vie aux cellules. Cela conduit à la commercialisation des premiers accumulateurs Li-ion au début des années 1990 par Sony [30]. Ces cellules sont composées de  $\text{LiCoO}_2$  et de graphite en tant qu'électrodes positive et négative, respectivement. L'électrolyte est quant à lui formulée avec du  $\text{LiPF}_6$  dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC) et de propylène (PC). Ce système électrochimique est encore utilisé aujourd'hui.

Le graphite est constitué d'un empilement de feuilles de graphène, reliés par les liaisons  $\pi$  venant des doubles liaisons entre les atomes de carbones. Les liaisons  $\pi$  étant relativement faibles, le lithium peut facilement s'insérer et se désinsérer entre ces feuillettes. Le graphite est stable et possède une capacité élevée par rapport à d'autres matériaux étudiés comme les oxydes de métaux de transition. Par exemple, le spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  a une capacité de seulement  $175 \text{ mAh.g}^{-1}$  [34] contre  $350 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour le graphite [9]. Néanmoins, comparé au lithium métallique, le graphite présente des inconvénients en termes de performances tel qu'un potentiel de travail plus haut, aux alentours de 0,05 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  pour l'exemple du MCMB (MesoCarbon MicroBeads), un composé carboné très utilisé dans les accumulateurs Li-ion [35]. Couplé à une capacité spécifique (massique  $\text{mAh.g}^{-1}$  et volumique  $\text{mAh.cm}^{-3}$ ) moindre par rapport au lithium

métallique. Cela contribue à une nette diminution de la densité d'énergie de l'accumulateur, résultat du produit de la capacité par le potentiel de la cellule.

Cette hausse du potentiel de l'électrode négative a obligé alors les chercheurs à s'orienter vers des matériaux d'électrode positive à plus haut potentiel. Les sulfures ont laissés place aux oxydes tridimensionnels spinelles et lamellaires notamment grâce aux travaux de J. B. Goodenough, deuxième corécepteur du prix Nobel de chimie 2019 [36]. Les oxydes ont un pouvoir oxydant plus important que les sulfures et donc un potentiel de travail plus élevé grâce au caractère ionique plus prononcé des liaisons « M-O » par rapport aux liaisons « M-S ». Ainsi en 1985, A. Yoshino (troisième et dernier corécepteur du prix Nobel de chimie 2019) breveta le premier prototype d'accumulateur Li-ion composé d'une électrode négative de graphite et une électrode positive d'oxyde de cobalt lithié autrement appelé  $\text{LiCoO}_2$  ou LCO [37]. Mais ce n'est que 5 ans plus tard que les premiers accumulateurs basés sur cette technologie sont commercialisés par Sony. Ces cellules excédaient un potentiel de 3,6 V et une densité d'énergie massique de 120-150 Wh.kg<sup>-1</sup>, deux à trois fois celle des accumulateurs Ni-Cd [9].

Pour obtenir de telles performances de manière stable, l'électrolyte a dû s'adapter à ces nouvelles conditions. Par conséquent, l'électrolyte doit être choisi en fonction des matériaux d'électrode. Les premiers électrolytes étaient composés d'éthers pour accompagner les sulfures car ils ne s'intercalent pas dans le matériaux et permettent même de limiter la formation de dendrites à faible régime [38]. En passant aux oxydes avec leur potentiel de travail élevé, il a fallu trouver des solvants ayant une fenêtre de stabilité en potentiel plus large. Le choix s'est alors tourné vers les carbonates comme le carbonate d'éthylène (EC) et le carbonate de propylène (PC) utilisés dans les cellules de Sony [30].

Ainsi, la recherche ne cesse de progresser afin d'augmenter constamment les performances et la sécurité des accumulateurs au lithium en réduisant leur coût de fabrication et en limitant leur impact environnemental. De nouvelles technologies verront le jour à plus ou moins long terme comme les accumulateurs tout-solide (avec un électrolyte solide) [39], les accumulateurs Lithium-Soufre (le retour des sulfures face à du lithium métallique) [40], les accumulateurs remplaçant le lithium par un autre ion alcalin ou alcalino-terreux comme le Na-ion (Tiamat energy), le K-ion [41] ou le Mg-ion [42], voire la technologie du lithium-air [43]. Des évolutions à court terme sont également étudiées, s'occupant d'améliorer les matériaux d'électrode avec par exemple l'utilisation du silicium sur l'électrode négative ou



l'utilisation de différents matériaux (oxydes, phosphates) toujours plus performants pour l'électrode positive.

## I-2- Les matériaux d'intérêt des électrodes et de l'électrolyte

### I-2-a- Les matériaux d'électrode négative

Afin d'optimiser la densité d'énergie d'une cellule électrochimique, l'électrode négative doit posséder un potentiel de réaction le plus bas possible et une capacité spécifique élevée. La Figure 1-4 compare les potentiels et les capacités spécifiques théoriques des différents composés étudiés en tant qu'électrode négative d'accumulateur Li-ion avec le lithium métallique.

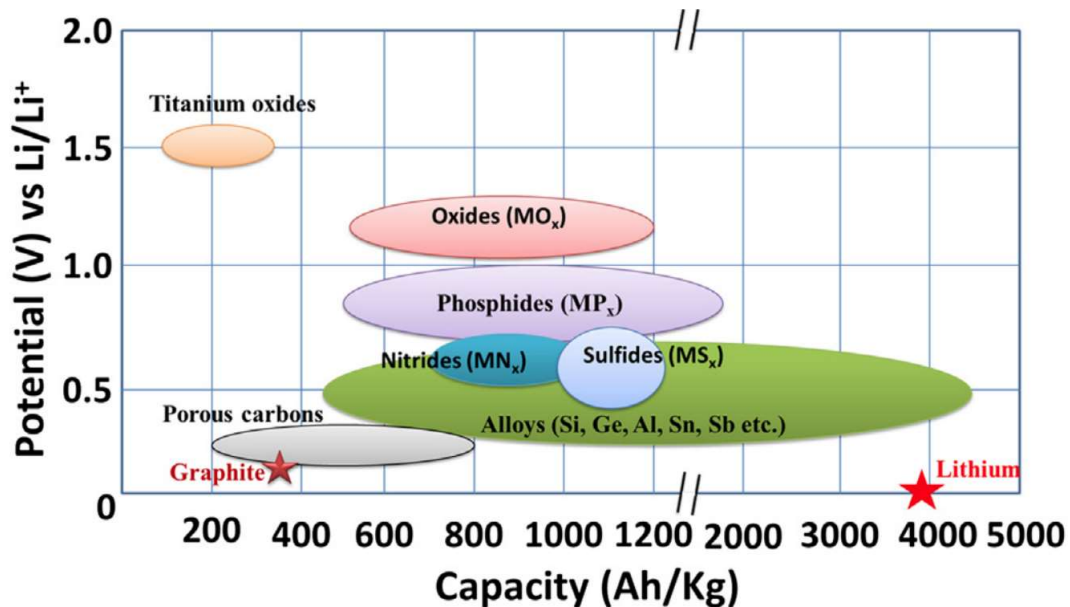


Figure 1-4 : Diagramme de Ragone des différents matériaux d'électrode négative pour accumulateur au lithium [44].

Avec le potentiel le plus bas atteignable et la capacité spécifique théorique la plus élevée, le lithium métallique est le candidat idéal. Ses avantages ont été démontré en 1970 dans des cellules primaires (c'est-à-dire non rechargeable) face à du  $\text{LiMnO}_2$  qui sont encore utilisés et largement répandues de nos jours [9], [45]. En effet, les phénomènes de dégradation par la formation de dendrite apparait seulement au moment de la charge de la cellule, lorsque le lithium quitte l'électrode positive pour se déposer sur la négative car le potentiel de réduction du lithium correspond au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

Afin d'éviter le dépôt de lithium lors de la charge, les technologies Li-ion utilisent des électrodes négatives ayant un potentiel de réaction plus élevée que le couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Au lieu de le réduire, le matériau utilisé doit pouvoir stocker le lithium de manière réversible par intercalation, conversion ou en formant un alliage. Malgré leur capacité spécifique très faible par rapport au lithium, les composés carbonés sont apparus comme des candidats intéressants grâce à leur potentiel de 0,05 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (le plus bas de tous les matériaux hôtes étudiés) et surtout leur excellente stabilité en cyclage [46].

Les premiers composés carbonés étudiés avaient des structures désordonnées et étaient divisés en 2 familles : les carbones durs (impossible à transformer en graphite) comme le charbon et les carbones mous (transformable en graphite en chauffant à haute température) comme le coke [46], [47]. Bien que leurs propriétés électrochimiques soient intéressantes avec une capacité supérieure à  $300 \text{ mAh.g}^{-1}$  et une conversion d'énergie efficace, ces carbones désordonnés ont cependant l'inconvénient de ne pas posséder de plateau distinct comme le graphite sur leur profil de charge/décharge [48]. Cela entraîne des variations de potentiel de cellule, empêchant leur utilisation dans les téléphones portables (Figure 1-5). En effet pour cette application, la tension de fonctionnement doit être d'au moins 3 V [49]. De plus, la capacité maximale de ces matériaux se situe à un potentiel proche de 0 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , posant à nouveau le risque de dépôt de lithium à la surface du carbone [50]. Pour ces raisons, un nouveau matériau était nécessaire. Le graphite résout tous ces problèmes de manière satisfaisante et reste le matériau d'électrode négative le plus couramment utilisé dans les accumulateurs Li-ion commerciaux d'aujourd'hui [51].

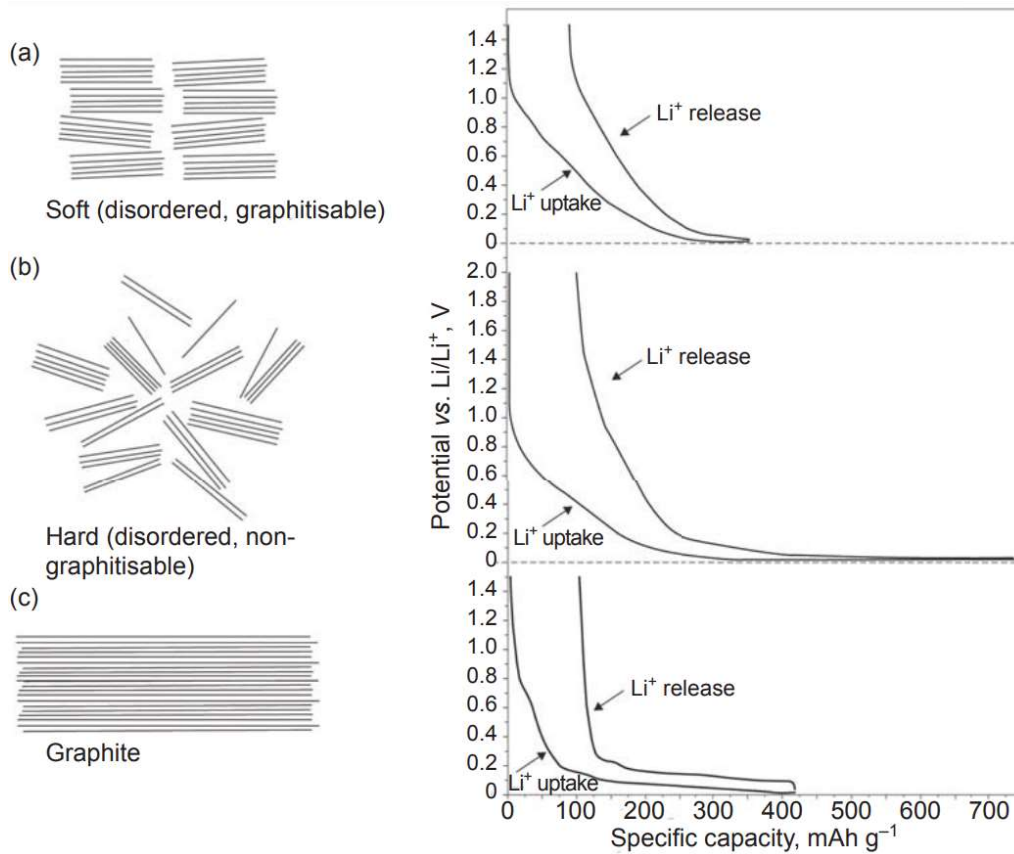


Figure 1-5 : Structure schématique et profil électrochimique typique (a) d'un carbone mou, (b) d'un carbone dur et (c) du graphite [47].

Plusieurs alternatives ont été étudiées pour atteindre une capacité spécifique plus élevée que le graphite mais chacune avait des inconvénients empêchant leur commercialisation. Dans les composés carbonés, les nanotubes de carbone et le graphène permettent d'atteindre plus de  $1000 \text{ mAh.g}^{-1}$  mais ont un coût de production élevé et sont moins stables que le graphite [21], [22]. D'autres matériaux d'intercalation sont mentionnés dans la littérature comme les oxydes de titane. Ces matériaux sont connus pour leur stabilité en cyclage mais ont une faible capacité spécifique et un potentiel élevé aux alentours de  $1,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  [34].

De nombreux matériaux de conversion ont également été étudiés : des oxydes, des phosphures, des nitrures ainsi que des sulfures [23], [24], [52]–[54]. Ces composés surpassent de loin la capacité spécifique du graphite mais ont une cyclabilité limitée et un potentiel de réaction plus élevé. La catégorie des matériaux d'alliage comprenant des métaux tels que l'étain, le germanium ou le silicium sollicite le plus d'engouement encore aujourd'hui [55]. Cela est dû à leur potentiel de réaction inférieur à  $1 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  et à leur capacité spécifique importante [56]–[59]. En revanche, leur grande capacité de stockage donne lieu à des extensions volumiques extrêmes avec un gonflement de minimum 259% pour l'étain et jusque 420% pour

le silicium [56]. De plus, leur surface est très sensible à l'électrolyte et une couche isolante appelée SEI (pour Solid Electrolyte Interphase) se forme en consommant l'électrode et l'électrolyte. Les 2 phénomènes couplés diminuent fortement la durée de vie des cellules. La SEI se forme sur l'électrode puis craque sous l'effet des variations volumiques, exposant de nouvelles surfaces réactives.

Pour profiter de l'excellente capacité spécifique du silicium, les efforts de recherche se sont concentrés sur sa stabilisation par nanostructuration, modification de l'électrolyte ou la formation de composites [60]–[63]. Aujourd'hui, les électrodes négatives pour accumulateurs Li-ion commerciaux à haute densité d'énergie sont majoritairement constituées de graphite. Cependant, elles peuvent contenir quelques pourcents (jusque 5% massique) de silicium, notamment sous forme  $\text{SiO}_x$  ( $x \approx 1$ ), comme matière active secondaire pour augmenter la capacité spécifique de l'électrode en gardant la stabilité du graphite [13], [64].

### **I-2-b- Choix de l'électrolyte**

Dans tout système électrochimique, l'électrolyte joue le rôle principal de la stabilité de celui-ci. Il détermine ainsi la durée de vie de l'accumulateur et doit remplir un cahier des charges complet déjà énoncé au début de ce chapitre.

Les technologies antérieures au lithium comme les accumulateurs plomb/acide (Pb-acide), nickel/cadmium (Ni-Cd) ou nickel/métal-hydrure (Ni-MH), utilisent des électrolytes aqueux :  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$  (acide sulfurique) pour Pb-acide et  $\text{KOH}_{(\text{aq})}$  (hydroxyde de potassium ou potasse) pour Ni-Cd et Ni-MH [65]. Ces électrolytes aqueux ont les avantages d'être moins coûteux, plus sûrs et plus respectueux de l'environnement par rapport aux solvants non-aqueux et aux sels de lithium utilisés pour les accumulateurs au lithium. La possibilité d'obtenir une plus importante densité d'énergie (massique et volumique) offerte par la technologie au lithium rend l'utilisation des électrolytes aqueux impossible. En effet, l'eau possède une fenêtre de stabilité en potentiel d'environ 1,2 V bien trop étroite pour être utilisée dans des cellules demandant une fenêtre de 4 V voire 5 V [66]. Par conséquent, des liquides organiques non-aqueux tels que les éthers et carbonates aliphatiques, offrant des fenêtres de stabilité en potentiel nettement plus larges, sont utilisés comme solvants électrolytiques.

Malgré cette fenêtre de stabilité en potentiel plus large, aucun éther ou carbonate aliphatique ne reste stable pendant le fonctionnement de l'accumulateur en plus de la dégradation du sel de lithium, généralement de l'hexafluorophosphate de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ), qui

## Chapitre 1 : Etude bibliographique



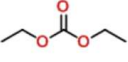

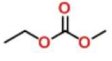


assure la conductivité ionique. Les six fluors très électronégatifs de l'ion hexafluorophosphate lui donnent un caractère anionique très fort, ce qui a pour effet de rendre le lithium extrêmement cationique. Cette propriété permet de dissoudre une quantité plus importante de sel de lithium dans l'électrolyte et ainsi améliorer la conductivité ionique.

Aucun des solvants ne possède tous les critères pour servir de solvant d'électrolyte d'accumulateur au lithium. En revanche, ils peuvent avoir des propriétés complémentaires et être mélangés entre eux afin de remplir un maximum de ces critères. Ainsi, dans les accumulateurs commerciaux d'aujourd'hui certains carbonates sont utilisés en grande proportion pour leurs propriétés physicochimiques et électrochimiques intéressantes alors que d'autres sont présents en petite quantité en tant qu'additifs pour stabiliser la surface des électrodes.

Le Tableau 1-1 répertorie les solvants et les additifs les plus communément employés dans les accumulateurs Li-ion ainsi que leurs caractéristiques utilisées comme critères de sélection. Le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate d'éthylméthyle (EMC) sont utilisés comme solvants tandis que le carbonate de vinylène (VC) et le carbonate de fluoroéthylène (FEC) sont utilisés en tant qu'additifs.

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

Tableau 1-1 : Propriétés physico-chimiques et électrochimiques des carbonates les plus utilisés.  $\epsilon_r$  = constante diélectrique à 25°C (sauf précision),  $\eta$  = viscosité dynamique à 25°C (sauf précision),  $T_{eb}$  = température d'ébullition,  $T_f$  = température de fusion,  $E_{ox}$  = potentiel d'oxydation déterminé avec 1M LiPF<sub>6</sub> à température ambiante ; <sup>a</sup> = en fonction de la contre-électrode et de la vitesse de scan, <sup>b</sup> = donnée théorique de la littérature (d'après Flamme et al., 2017)

Solvant	Structure	$\epsilon_r$	$\eta$ (mPa.s)	$T_{eb}$ (°C)	$T_f$ (°C)	$E_{ox}$ vs Li <sup>+</sup> /Li (V)
EC		89,8 (40°C)	1,90 (40°C)	248	36,4	5,5-6,7 <sup>a</sup>
PC		64,9	2,53	242	-48,8	5,2-6 <sup>a</sup>
DEC		2,8	0,75	126	-74,3	5,2
DMC		3,1	0,59 (20°C)	91	4,6	5,5
EMC		2,9	0,65	110	-53	6,1
VC		126,0	1,54	162	22	3,9 <sup>b</sup> 4,7-5,0 <sup>a</sup>
FEC		78,4	4,1	210	17,3	6,6

Malgré leur potentiel d'oxydation élevé (aux alentours de 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li), les carbonates possèdent un potentiel de réduction supérieur à celui du graphite. Ils se décomposent alors sur l'électrode négative (parfois sur l'électrode positive également pour des cellules à haut potentiel) et forment une couche de passivation, la SEI (Figure 1-6).

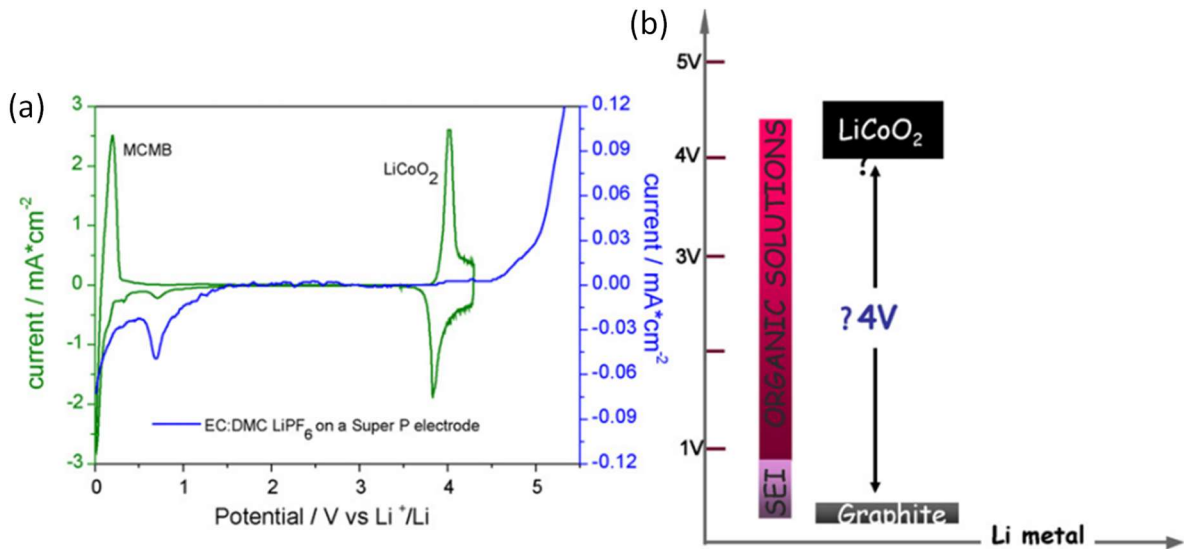


Figure 1-6 : (a) Voltammétries cycliques des composants d'accumulateur Li-ion : électrodes négative et positive (vert), électrolyte (bleu). Contre-électrode: carbone super P ; électrolyte: EC–DMC, LiPF<sub>6</sub>; (b) Fenêtre de potentiel (V vs Li<sup>+</sup>/Li) de la cellule LiCoO<sub>2</sub>/C comparée au domaine de stabilité des électrolytes liquides les plus communs [35]

Bien que stable et ayant un faible impact sur l'électrode positive, cette couche de passivation est un réel problème pour l'électrode négative sur laquelle elle est thermodynamiquement instable [67]. Cela a pour conséquence une formation continue de SEI consommant l'électrolyte, isolant de plus en plus la surface de l'électrode négative, faisant aussi chuter la capacité de la cellule à long terme. Cette couche de passivation est composée de produits de décomposition issus des carbonates, du sel de lithium LiPF<sub>6</sub> et de l'électrode. Sa composition est identique sur une électrode de lithium métallique. Sur l'électrode positive, des composés tels que des fluorures ou des alkyles de métaux de transition peuvent être également présents [68].

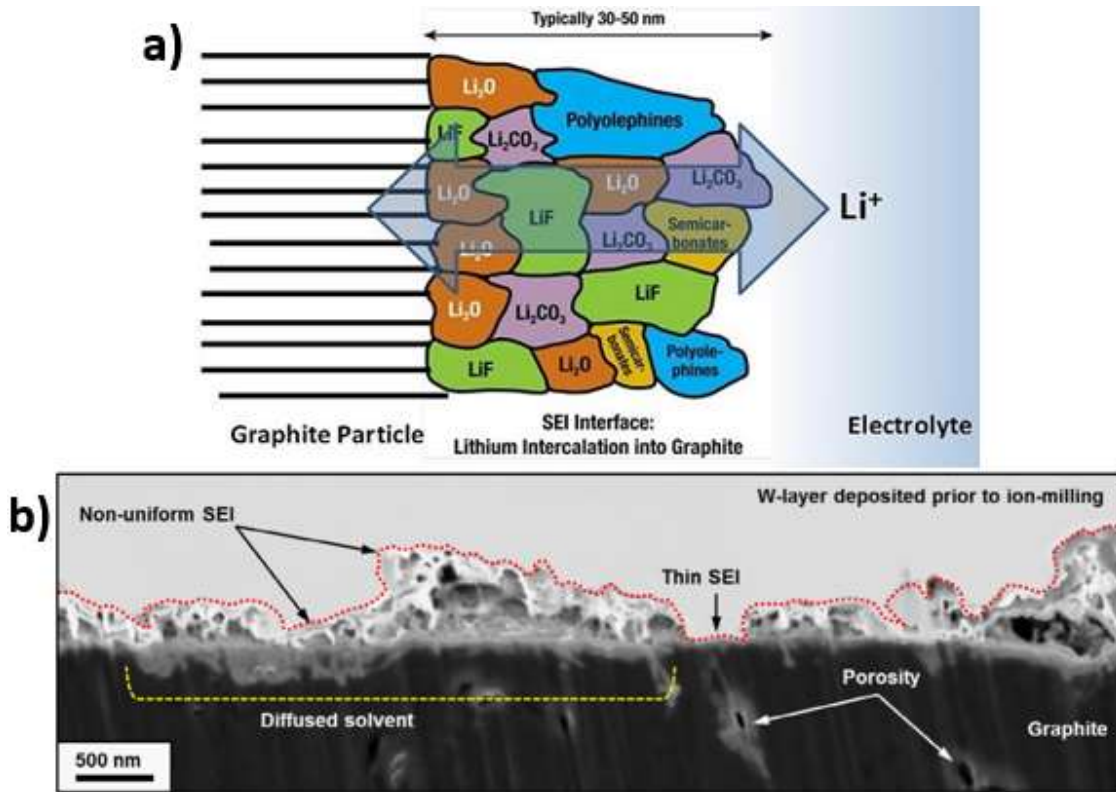
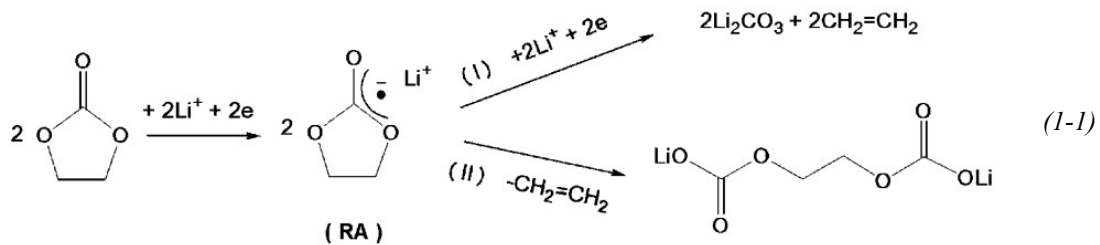


Figure 1-7 : a) modèle mosaïque de E. Peled [69] de la composition de la SEI présente sur une électrode de graphite, applicable également sur le lithium métallique [70] ; b) Coupe transversale de la SEI formée à la surface du graphite [71]

Grâce à différentes spectroscopies, les principaux composants de la SEI ont été identifiés. La Figure 1-7 illustre la composition de la SEI présente à la surface d’une électrode de graphite. Deux mécanismes ont alors été proposés pour la réduction électrochimiquement induite des carbonates organiques. Par exemple, l’équation (1-1) décrit le mécanisme de dégradation du carbonate d’éthylène (RA signifiant anion radical), le plus utilisé de nos jours [61].



D’un côté, dans le mécanisme (I), la réduction des solvants génère plus de produits gazeux et la SEI résultant est riche en  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et instable. De l’autre, le mécanisme (II) conduit à moins de produits gazeux et les produits résultants sont insolubles dans l’électrolyte conduisant à la formation de SEI plus compacte et stable [61]. Des chercheurs ont identifiés que ces mécanismes ont lieu à des potentiels bien distincts pendant la charge de la cellule : le



mécanisme (I) se produit avant l'intercalation du lithium alors que le mécanisme (II) se produit au même moment [72]. Ainsi, pour former une SEI stable, il est nécessaire que le mécanisme (II) puisse se produire avant le mécanisme (I). Pour cela, le carbonate de vinylène (VC), ayant un potentiel de décomposition plus élevé, est ajouté en tant qu'additif. Sa dégradation permet de former une SEI fine et stable à la surface de l'électrode négative empêchant les solvants et les sels de l'électrolyte de se réduire, améliorant de ce fait la durée de vie de l'accumulateur.

### I-2-c- Les matériaux d'électrode positive

A l'inverse de l'électrode négative, l'électrode positive doit avoir un potentiel de réaction le plus élevé possible pour que la différence de potentiel au sein de la cellule électrochimique soit maximale. C'est pour cette raison que les matériaux utilisés et étudiés sont des composés oxydés ayant des structures hôtes pouvant accueillir les ions lithium de manière réversible, les plus communs étant les composés d'intercalation (Figure 1-8). Comparés aux composés de conversion et d'alliage, ce sont les plus simples à utiliser de manière industrielle mais ce sont aussi ceux qui offrent les plus faibles capacités spécifiques en plus de leur coût élevé en raison des métaux qui les composent (cobalt ou vanadium par exemple).

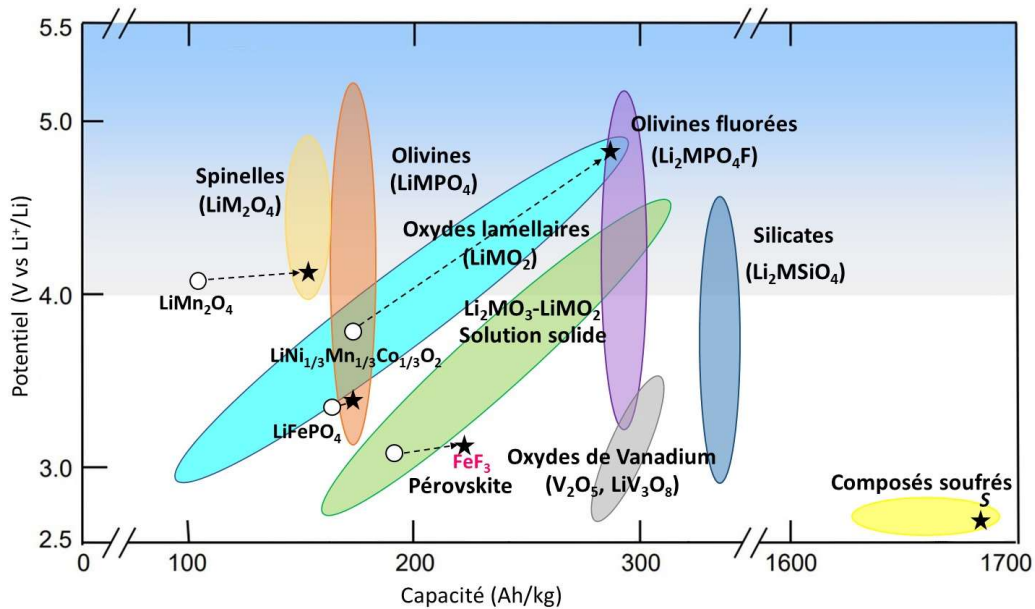


Figure 1-8 : Diagramme de Ragone des matériaux d'insertion en tant qu'électrode positive pour les accumulateurs Li-ion ; O : Performances actuelles, ★ : Performances théoriques [73].

Les composés oxydés utilisés en tant qu'électrode positive ont au minimum 1 métal de transition au sein de leur structure et ne peuvent accueillir que 2 ions lithium au maximum par

unité. Cela explique leur capacité spécifique faible par rapport au soufre et aux matériaux d'électrode négative mais également leurs variations volumiques beaucoup plus faibles n'excédant pas 10% [74]. Cette caractéristique donne à ces matériaux une meilleure stabilité, augmentant la durée de vie de la cellule grâce à une bonne tenue mécanique de l'électrode.

Les principaux matériaux étudiés et les plus populaires encore aujourd'hui sont les oxydes lamellaires. En outre, les premières recherches pour remplacer le sulfure de titane et les premières cellules commercialisées étaient portées sur le LCO en tant que matériau d'électrode positive, un oxyde lamellaire avec une capacité de  $145 \text{ mAh.g}^{-1}$  et un potentiel de travail de  $3,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  [20], [30], [36]. Malgré son succès dans l'électronique portable, le LCO se dégrade à haut potentiel en forme de l'oxygène pouvant entraîner un emballement thermique de la cellule, l'empêchant d'intégrer des plus gros systèmes comme les véhicules électriques (VE) [75]. C'est dans le but d'améliorer la sécurité des accumulateurs Li-ion que d'autres structures sont investiguées tels que les spinelles et les composés polyanioniques.

Le premier matériau avec une structure spinelle rapportée pour servir d'électrode positive est  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) [76]. Il a été commercialisé par NEC en 1996 pour ses avantages économiques (peu cher), son potentiel de travail élevé ( $4,1 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ), sa bonne tenue en puissance et sa sûreté [77]. Il est présent encore aujourd'hui dans les outils électroportatifs [78]. En revanche, ce matériau se limite à ces applications en raison d'une capacité spécifique faible de  $130 \text{ mAh.g}^{-1}$  et sa structure subit des transformations irréversibles baissant sa tenue en cyclage [79], [80].

L'alternative des polyanions s'est fait connaître avec le matériau  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) comme nouvelle électrode positive en 1997 pour une première commercialisation 2 ans plus tard [79], [81]. En plus de sa stabilité, le LFP a un faible impact environnemental et un prix bas, ce qui fait de ce matériau un excellent candidat pour des applications dans les véhicules hybrides rechargeables (PHEVs) [82]. Cependant, sa faible capacité ( $160 \text{ mAh.g}^{-1}$  commercialement) couplée à un potentiel de travail de  $3,4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  limitent son utilisation pour d'autres applications comme l'électroportatif ou les véhicules 100% électriques qui perdraient en autonomie [20], [83].

Puis, la recherche sur ces 3 familles de composés (composés polyanioniques, spinelles et oxydes lamellaires) s'est principalement concentrée sur la substitution partielle ou total des métaux de transition pour changer leurs propriétés. Ainsi pour les oxydes lamellaires, le cobalt a été remplacé par du nickel, du manganèse voire de l'aluminium, le manganèse du spinelle par du nickel et le fer de l'olivine par du cobalt, du nickel, du manganèse ou du vanadium [20].

Dans le cas des composés polyanioniques, la littérature mentionne également la substitution des groupements phosphates (par des silicates ou par du fluor par exemple) changeant la structure du matériau, créant ainsi de nouvelles familles [84].

Parmi tous ces composés examinés, seuls certains oxydes lamellaires ayant du cobalt partiellement substitué ont été industrialisés :  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$  (NMC111 ou NMC333) avec une capacité spécifique de  $170 \text{ mAh.g}^{-1}$ ,  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  (NMC532) à  $175 \text{ mAh.g}^{-1}$ ,  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  (NMC622) à  $180 \text{ mAh.g}^{-1}$  et  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  (NCA) à  $190 \text{ mAh.g}^{-1}$  [20], [80].

La Figure 1-9 illustre les profils de décharge des principaux matériaux décrits. Les réactions d'oxydoréduction se produisent à un potentiel précis, dessinant des plateaux sur le profil. Lorsque plusieurs réactions se produisent au cours d'une charge ou d'une décharge, plusieurs plateaux se dessinent lorsque les potentiels redox sont suffisamment éloignés, c'est le cas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  par exemple. En revanche, si les potentiels sont proches, les profils ne décrivent pas de plateau mais une pente continue comme pour  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$  et de  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  à cause des réductions successives du nickel ( $\text{Ni}^{4+}$  en  $\text{Ni}^{3+}$  suivi de  $\text{Ni}^{3+}$  en  $\text{Ni}^{2+}$ ) et du cobalt.

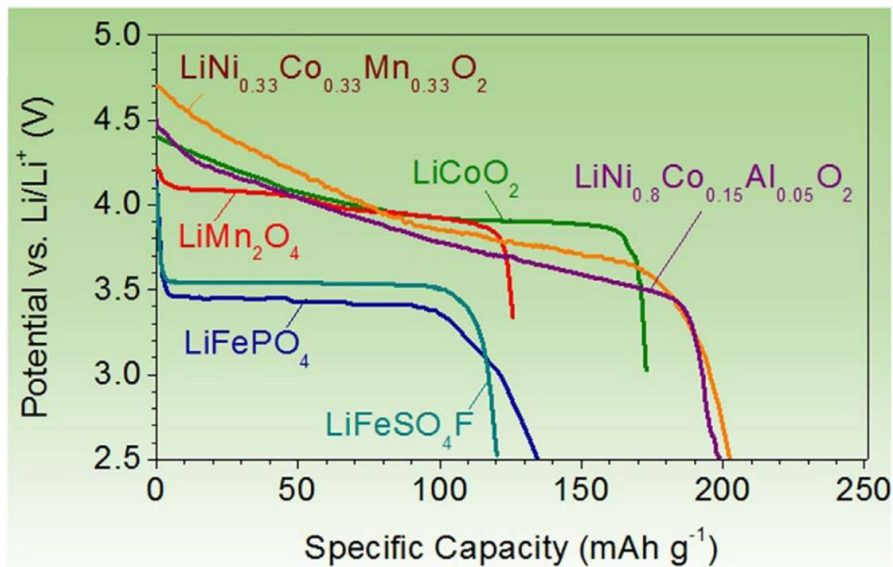


Figure 1-9 : Profils de décharge caractéristique des matériaux d'intercalation en tant qu'électrodes positives [20].

### **I-3- Structures et propriétés des principaux matériaux d'électrode positive utilisés**

#### **I-3-a- Les composés polyanioniques**

Les composés polyanioniques sont des matériaux structurés par des unités polyanioniques tétraédriques  $(XO_4)^{n-}$  et leurs dérivées  $(X_mO_{3m+1})^{n-}$  ( $X = P, S, As, Si, Mo,$  ou  $W$ ) présentant des liaisons covalentes fortes combinées à des polyèdres  $MO_x$  ( $M =$  métal de transition). En tant qu'électrode positive, ces matériaux possèdent une meilleure stabilité thermique que les oxydes lamellaires conventionnellement utilisés grâce aux liaisons covalentes fortes des atomes d'oxygène. Cela rend ces matériaux facilement industrialisables [85].

Beaucoup de polyanions existent et ont été testés en tant que matériau d'électrode positive. En plus des phosphates, cette catégorie regroupe également des fluorophosphates, des sulfates, des fluorosulfates, des borates, des silicates pour ne citer que les principaux. Tous ayant des structures et des propriétés différentes plus ou moins efficaces en tant que matériau d'électrode [85]. En effet, la substitution du groupement  $XO_4$  permet de jouer sur la iono-covalence des liaisons faisant varier l'électronégativité des éléments. Les composés polyanioniques les plus connus et usuellement abordés dans la littérature sont les phosphates et leurs dérivés qui peuvent adopter des structures cristallines différentes (olivine, NASICON, tavorite, ...).

Le LFP est l'exemple le plus concret. Il adopte la structure olivine dans une maille orthorhombique décrite dans le groupe d'espace  $Pnma$  (Figure 1-10). La structure type olivine se décrit par un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène distordu dont les sites octaédriques sont occupés par les cations  $Li^+$  et  $Fe^{2+}$  ayant des rayons ioniques proches ( $r_{Li^+} = 0,76 \text{ \AA}$  ;  $r_{Fe^{2+}} = 0,78 \text{ \AA}$ ). Le phosphore bien plus petit ( $r_{P^{5+}} = 0,17 \text{ \AA}$ ) occupe des sites tétraédriques. La structure du matériau est ainsi constituée d'octaèdres  $FeO_6$  et de tétraèdres  $PO_4$  liés par des arêtes et des sommets. Les octaèdres  $LiO_6$  qui partagent entre eux une arête forment un réseau de tunnels selon les directions  $[010]$  et  $[001]$  intervenant dans le mécanisme de (dé)lithiation [79].

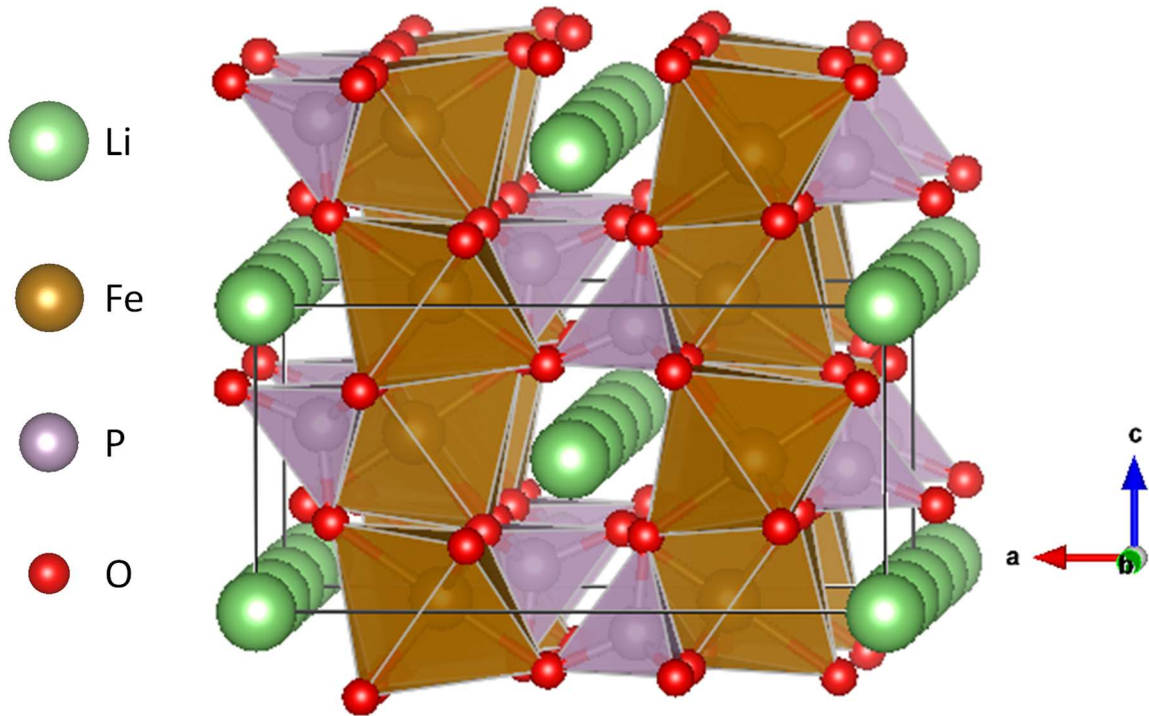


Figure 1-10 : Structure cristallographique de l'olivine  $\text{LiFePO}_4$ , groupe d'espace :  $Pnma$  ; canaux de conduction ionique formés par les tétraèdres  $\text{PO}_4$  (violet) et les octaèdres  $\text{FeO}_6$  (marron) occupés par le lithium (vert)

L'arrangement des atomes de la structure olivine permet la mobilité des ions  $\text{Li}^+$  dans les canaux cationiques présents au sein de la charpente anionique stable (Figure 1-10). Morgan et son équipe ont montré en 2004 que le lithium peut se déplacer selon trois chemins potentiels de diffusion [86]. Néanmoins, seul le chemin de diffusion suivant l'axe  $[010]$  permet réellement la conductivité ionique, de part des énergies d'activation plus faibles (aux alentours de 0,25 eV par rapport à 2,5 eV pour les deux autres chemins possibles). Un an plus tard, l'équipe d'Islam donne une valeur d'énergie de diffusion des ions  $\text{Li}^+$  de 0,55 eV grâce à des simulations basées sur un modèle atomistique prouvant ainsi l'hypothèse d'un matériau ayant une diffusion cationique unidirectionnelle [87]. Cette propriété de diffusion indique que les cristaux de LFP ont une orientation préférentielle afin d'optimiser les performances en cyclage, nécessitant de contrôler la morphologie. De plus, des échanges  $\text{Li}^+/\text{Fe}^{2+}$  dans la structure peuvent se produire à cause de leurs rayons ioniques proches, pouvant « obstruer » des canaux entiers de lithium et donc diminuer les cinétiques électrochimiques pendant la délithiation.

Bien que les matériaux d'insertion à base de phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) offrent de bonnes propriétés de stabilité et d'industrialisation, ils limitent le potentiel redox global. De plus, les électrodes positives polyanioniques ont une capacité théorique limitée en raison de la masse morte inévitable des unités polyanioniques, abaissant ainsi la densité d'énergie atteignable. Il peut être compensé en augmentant le potentiel redox avec l'utilisation d'unités anioniques plus

électronégatifs et jouer sur l'iono-covalence des liaisons. En sondant les valeurs d'électronégativité de Pauling [88], les matériaux à base de sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) devraient théoriquement offrir le potentiel redox le plus élevé possible parmi les composés polyanioniques isostructuraux. De cette manière, en prenant exemple sur le fluorophosphate à structure tavorite  $\text{LiFePO}_4\text{F}$  (LFPF), le groupe de J.-M. Tarascon a découvert le composé isostructural  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  comme électrode positive à haut potentiel (environ 3,6 V vs Li /  $\text{Li}^+$ ) avec une capacité de  $130 \text{ mAh.g}^{-1}$  [89]. Il a montré l'intérêt des fluorosulfates et de leurs dérivés à base de sulfate pour les accumulateurs Li-ion et Na-ion.

Une autre approche pour augmenter la capacité de l'électrode positive provient du développement de matériaux qui pourraient permettre d'échanger réversiblement plus d'un électron par unité. Les orthosilicates ( $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ , M = Fe, Mn, Co, Ni) seraient un cadre idéal pour remplir une telle option car le groupe  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  permettrait théoriquement au métal 3d de changer sa valence entre +II et +IV, ce qui entraînerait deux (dés)intercalations de lithium par unité. En raison de cette propriété, les orthosilicates ont suscité un grand intérêt de la part des chercheurs. En dépit des efforts de recherche intensifs ayant été consacrés à ce domaine depuis 2000 [90], des résultats limités ont été obtenus dans la recherche d'une réaction réversible à deux lithium dans  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  avec une capacité spécifique se stabilisant à seulement  $70 \text{ mAh.g}^{-1}$  au bout de 30 cycles [91]. Des performances plus intéressantes ont cependant été signalées pour la première fois par l'équipe de A. Nytén en 2005 sur le matériau  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  avec une capacité de  $152,8 \text{ mAh.g}^{-1}$ .

Malgré toutes les qualités des composés polyanioniques, cette famille de matériaux est limitée par une conductivité électronique faible de  $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$  pour LFP ou  $10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$  LFPF contre  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  pour le spinelle LMO et  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  pour le lamellaire LCO [89], [92]. Une autre limitation est la diffusion lente des ions lithium ( $10^{-14}$  à  $10^{-15} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour LFP,  $10^{-9}$  à  $10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour LMO et  $10^{-8}$  à  $10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour LCO) qui limitent la vitesse de cyclage et donc la puissance de l'accumulateur [92]. Différentes approches existent pour contourner ces obstacles comme l'utilisation de couches fines protectrices de carbone [93] ou de dopages par l'aluminium [94]. Pour certaines applications demandant plus de puissance, il sera préférable d'utiliser un matériau spinelle ou lamellaire ayant de meilleures propriétés de conduction et de diffusion.

### I-3-b- Les spinelles

La famille des spinelles  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  (où  $M = \text{Mn}, \text{Ni}$ ) est définie par sa structure du même nom. C'est une structure cristalline dans une maille cubique décrite dans le groupe d'espace  $Fd-3m$  (Figure 1-11). Les atomes d'oxygène forment un empilement compact cubique à faces centrées, les ions lithium occupent des sites tétraédriques et les métaux de transition sont dans des sites octaédriques. Les octaèdres  $\text{MO}_6$  reliés entre eux par les arêtes forment alors un réseau de canaux en trois dimensions dans lesquels peuvent diffuser les ions lithium.

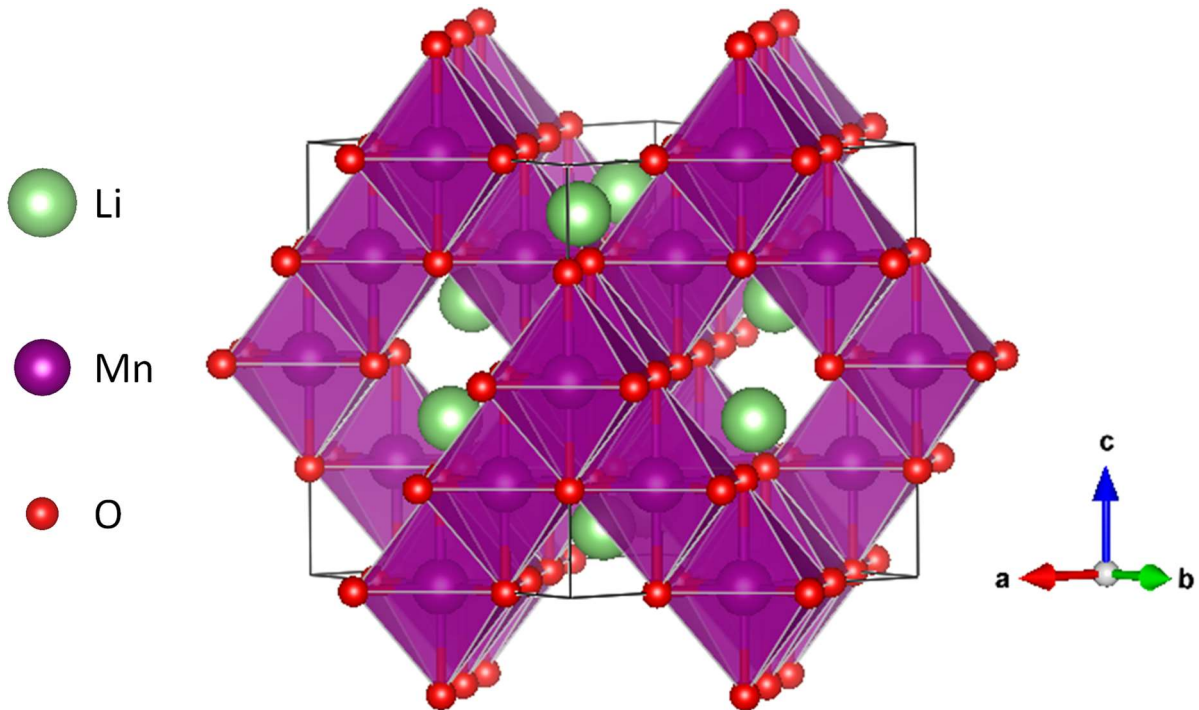


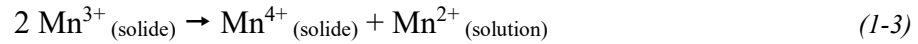
Figure 1-11 : Structure cristallographique du spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , groupe d'espace :  $Fd-3m$  ; Les octaèdres  $\text{MO}_6$  (violet) forment un réseau de canaux en 3 dimensions dans lequel peut diffuser le lithium (vert)

Il est connu que le manganèse dans  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a deux états de valence,  $\text{Mn}^{4+}$  (stable) et  $\text{Mn}^{3+}$  (sensible à l'effet Jahn-Teller [95]). La distorsion Jahn-Teller est un processus de transformation de phase pour le système spinelle de la structure cristalline cubique à la quadratique avec la production de  $\text{Mn}^{3+}$  à haut spin qui peut se dissoudre dans l'électrolyte. Le  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  quadratique est obtenu après l'insertion d'une dernière mole d'ions lithium dans la structure  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (équation (1-2)).



## Chapitre 1 : Etude bibliographique

Ce changement de phase favorise la production de  $Mn^{3+}$  qui subit une réaction de dismutation en surface des particules, à l'interface avec l'électrolyte selon l'équation (1-3). Le manganèse divalent ainsi formé lors de la charge se dissout dans l'électrolyte [96].



En conséquence,  $LiMn_2O_4$  souffre d'une mauvaise stabilité en cyclage et donc d'une durée de vie limitée. Pour remédier à ces problèmes, divers métaux de transition ont été étudiés pour substituer partiellement le manganèse, tels que  $Ni^{2+}$  [97],  $Co^{3+}$  [98] et  $Fe^{3+}$  [99] pour ainsi stabiliser la structure en forçant le manganèse à rester tétravalent et limité les effets de dégradation.

Parmi eux,  $LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$  est la composition la plus aboutie et la plus attractive en raison de son potentiel de travail élevé d'environ 4,7 V vs  $Li^+/Li$  et de sa bonne durée de vie avec une capacité de  $148 \text{ mAh.g}^{-1}$  [100], [101]. Le potentiel élevé rend sa densité d'énergie ( $650 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ) 20% et 30% supérieure à celle des matériaux conventionnels  $LiCoO_2$  et  $LiFePO_4$ , respectivement, ce qui en fait un candidat crédible pour être utilisé dans les véhicules hybrides rechargeables et non rechargeables [102].

Cependant, le potentiel de travail étant élevé, le dopage ne suffit pas à éviter tous les phénomènes de dégradation, surtout la décomposition de l'électrolyte. Une couche de SEI instable de plus en plus épaisse en surface de l'électrode est formée, augmentant l'impédance et détériorant les performances du matériau [103]. Plusieurs stratégies sont étudiées pour supprimer les réactions parasites : contrôler la morphologie des particules (nanoparticules ou monocristaux) pour optimiser les propriétés de diffusion et de stabilité, recouvrir la surface avec un matériau de protection (oxydes, phosphates, fluorures) ou encore ajouter des additifs dans l'électrolyte pour créer une SEI stable [104].

Parmi les solutions proposées, le revêtement des particules avec une couche de stabilisation s'est révélé être un moyen efficace de ralentir la vitesse de réaction à la surface. Y. Sun et ses collègues ont été les premiers à recouvrir la surface de  $LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$  par du  $ZnO$  et ont constaté que la stabilité en cyclage s'était considérablement améliorée [105]. Après ce succès, beaucoup d'autres matériaux de revêtement ont été rapportés : des oxydes [106]–[108], des phosphates [109], [110] ou des fluorures [111], [112].

Les spinelles sont des matériaux prometteurs en tant qu'électrode positive avec leur potentiel de travail élevé et des solutions existent pour ralentir les effets parasites et augmenter la durée de vie. Néanmoins, tout comme les polyanions, les spinelles ne sont pas adaptés pour des applications demandant plus de puissance.



### I-3-c- Les oxydes lamellaires

La structure des oxydes lamellaires de formule  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Métal de transition}$ ) est de type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , cristallise dans le système trigonal et est décrite dans le groupe d'espace  $R\text{-}\bar{3}m$  (Figure 1-12). En utilisant la maille hexagonale, la structure peut être décrite par un empilement cubique à faces centrées d'atomes d'oxygène. Dans cet empilement, le lithium et le métal de transition occupent 1 site octaédrique sur 2 en formant des couches. Les couches  $\text{MO}_2$  formées d'octaèdres  $\text{MO}_6$  reliés par les arêtes sont appelés feuillets. Les couches d'octaèdres  $\text{LiO}_6$  sont quant à elles appelées espaces interfeuillelet car les liaisons  $\text{Li-O}$  sont faibles contrairement aux liaisons  $\text{M-O}$  plus fortes à caractère covalent. Ces faibles liaisons  $\text{Li-O}$  permettent au lithium de s'insérer de manière réversible. Les feuillets sont formés d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  partageant leurs arêtes. La différence de taille entre les cations ( $\text{Li}$  et  $M$ ) induit une distorsion rhomboédrique du réseau. D'après la nomenclature proposée par l'équipe de Delmas, la structure est communément appelée  $\text{O3-LiMO}_2$  puisque le lithium occupe des sites octaédriques et que 3 feuillets  $\text{MO}_2$  sont nécessaires pour retrouver la périodicité (AB CA BC) [113].

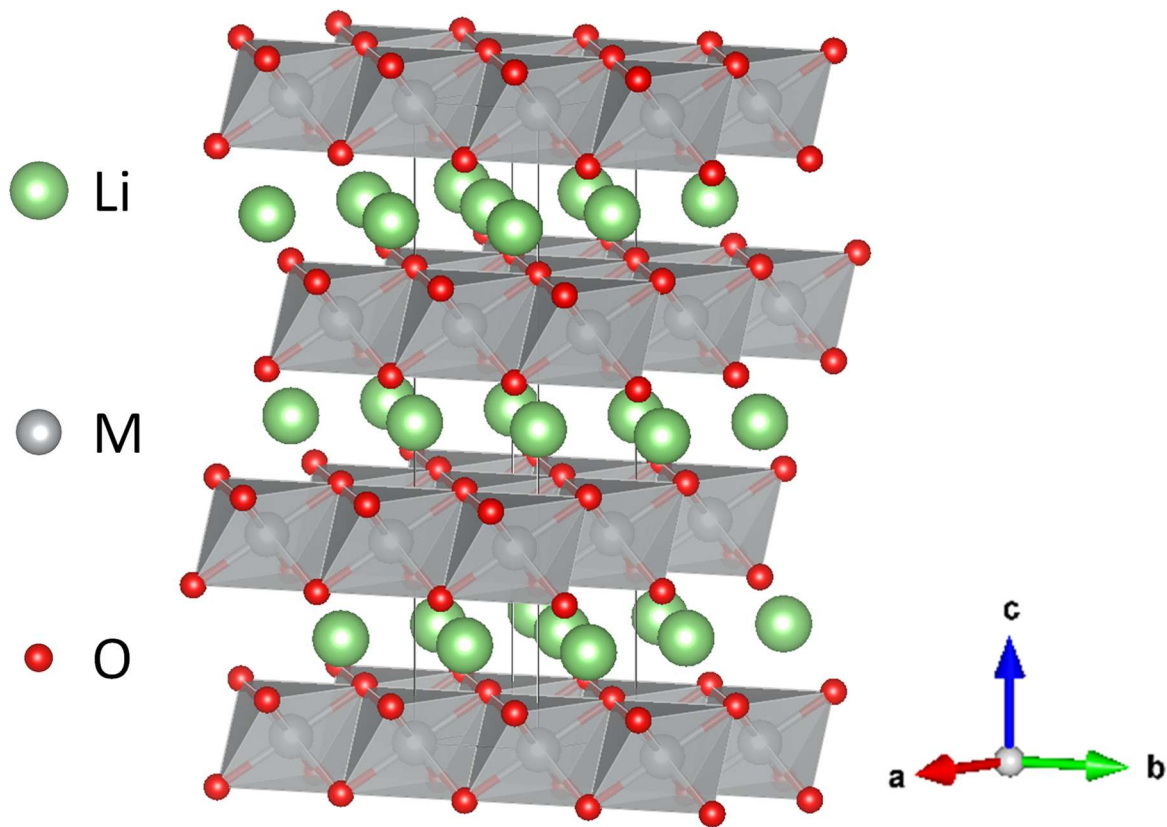


Figure 1-12 : Structure cristallographique des oxydes lamellaires  $\text{LiMO}_2$ , groupe d'espace :  $R\text{-}\bar{3}m$  ; Les octaèdres  $\text{MO}_6$  (bleu) forment des feuillets entre lesquels peut s'insérer le lithium (vert)

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

Les oxydes lamellaires lithiés  $\text{LiCoO}_2$  (LCO),  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq x, y \leq 1$  ; NMC) ou  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$  (NCA) sont largement utilisés de manière industrielle depuis le début des accumulateurs Li-ion et les cellules commercialisées par Sony [30]. En effet, ils possèdent une densité d'énergie élevée apportée grâce à une capacité théorique pouvant atteindre  $280 \text{ mAh.g}^{-1}$  et un potentiel de travail de 3,7-3,8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Ils ont également de bonnes propriétés de diffusion par rapport au LFP et au LMO, une variation volumique faible de l'ordre de 2% ainsi qu'un coup de fabrication satisfaisant [114], [115].

Cependant, ils forment de l'oxygène à haut potentiel de charge pouvant causer un emballement thermique et de sérieux problèmes de sécurité pour des applications pratiques (Figure 1-13.b). En outre, seule une partie des ions lithium peut être extraite de la structure de manière stable (entre 50% et 60%). Au-delà, des répulsions trop élevées entre les couches d'oxygène entraînent une distorsion de la structure accompagnée d'une hausse importante du potentiel d'extraction et l'oxydation de l'oxygène en surface du matériau qui réagit avec l'électrolyte. Le matériau en surface subit alors des transitions de phase passant de la structure lamellaire ( $\text{MO}_2$ ) en spinelle ( $\text{M}_3\text{O}_4$ ) puis de la structure spinelle en sel cristallin ( $\text{MO}$ ) accompagnées du départ d'oxygène (Figure 1-13.a)) réagissant également avec l'électrolyte [116], [117]. La décomposition de l'électrolyte par l'oxygène forme du dioxyde et du monoxyde de carbone (Figure 1-13.b)). La production de tous ces gaz mène à l'emballement de l'accumulateur.

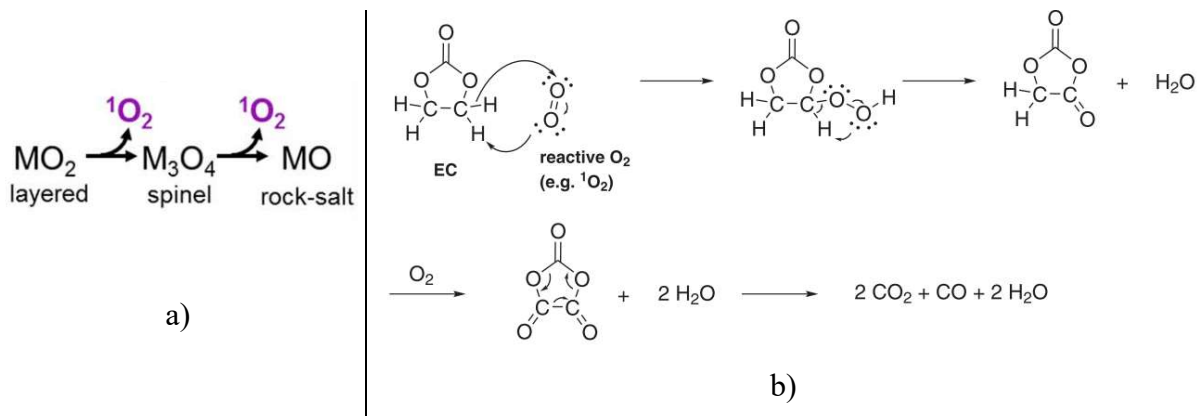


Figure 1-13 : a) Restructuration de la surface des oxydes lamellaires à haut potentiel de charge ; b) Mécanisme de réaction du carbonate d'éthylène (principal solvant de l'électrolyte) avec l'oxygène réactif [115]

La famille des oxydes lamellaires a été très étudiée en tant que matériau d'accumulateurs pour optimiser les performances. Le matériau peut être modifié intrinsèquement en faisant varier la composition par substitution partielle ou totale du métal de transition [118]–[120]. La stœchiométrie du lithium peut également être enrichie pour obtenir des électrodes à haut

potentiel et haute capacité [121]–[123]. La morphologie peut aussi être optimisée et le dopage ou l’ajout d’un revêtement peuvent être appliqués [103], [124]–[127].

### I-4- Conclusion intermédiaire

Les accumulateurs au lithium ont grandement évolués depuis les premières cellules développées par M. S. Whittingham dans les années 1970 [27]. Les technologies se sont développées afin d’augmenter la densité d’énergie des cellules et leur durée de vie tout en baissant les coûts de fabrication et en améliorant leur sûreté [9]. Pour atteindre ces objectifs, des recherches ont été menées sur les électrodes positives et négatives ainsi que sur la formulation de l’électrolyte.

Les matériaux d’électrode positive représentent le facteur limitant en termes de densité d’énergie et de coût de fabrication dans la technologie des accumulateurs Li-ion. Les matériaux actuellement utilisés sont des composés à grande masse molaire ne pouvant stocker qu’une faible quantité de lithium par rapport aux électrodes négatives. De plus, ils sont composés de métaux de transition pour la plupart onéreux faisant d’eux le constituant le plus cher de l’accumulateur (Figure 1-14).

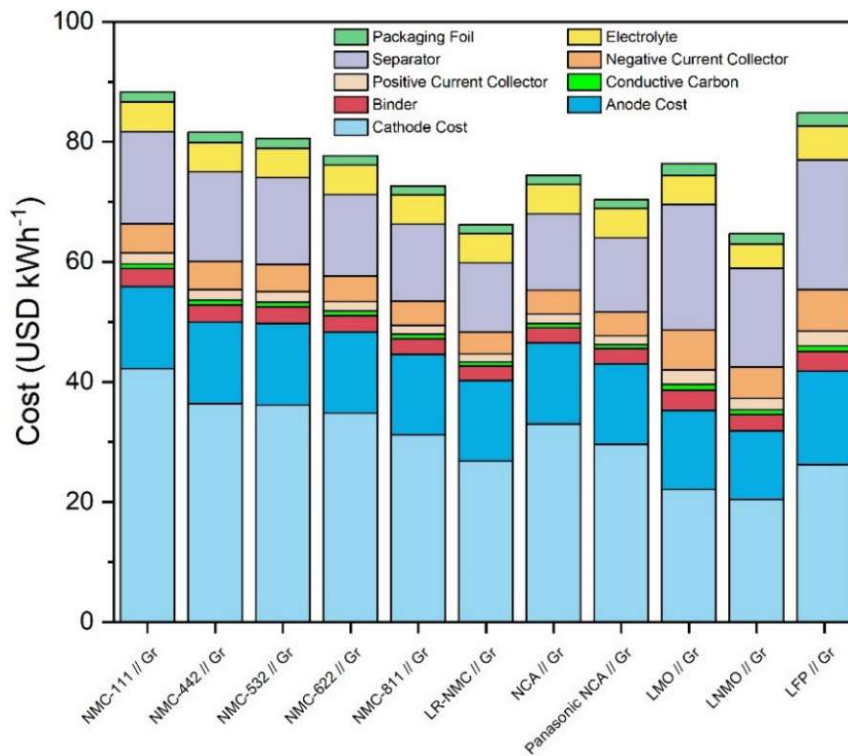


Figure 1-14 : Comparaison des coûts des matériaux les plus utilisés dans les cellules Li-ion [128].

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

Les matériaux d'électrode positive actuellement sur le marché font partis des 3 familles précédemment décrites : le composé polyanionique LFP, le spinelle LMO et plusieurs oxydes lamellaires que sont LCO, NMC et NCA. Ces matériaux présentent des points forts et des points faibles en termes de performance et de facilité d'adaptation aux procédés historiques de synthèse développés à Nanoe.

Pour une PME telle que Nanoe, les polyanions ne sont pas intéressants d'un point de vue économique. En effet, leur prix de vente faible (20 \$ du kg pour le LFP [80]) contraint à le synthétiser en très grosse quantité, probablement au-delà de la capacité annuelle totale de l'entreprise pour le rendre rentable. De plus, le savoir-faire et les équipements de la société ne permettent pas une production industrielle de composés polyanioniques. Ceux-ci nécessitent soit une voie de synthèse en solution, soit des voies de synthèse à l'état solide plus difficiles à mettre en œuvre.

De la même manière, d'un point de vue économique, les spinelles présentent les mêmes défauts que les polyanions. Leur prix très abordable (entre 10 et 20 \$ le kg [80]) ne permet pas une production rentable en dessous de quelques dizaines de tonnes produites par an, trop élevée pour la structure actuelle de Nanoe, à la rare exception près d'effectuer des compositions sur mesure pour répondre à un besoin très particulier d'un client. De plus, très peu de marchés sont disponibles pour ces matériaux (outils électroportatifs, vélos électriques). Les seuls véhicules électriques à utiliser le LMO étaient les Nissan Leaf de première génération. Le matériau est désormais remplacé par les oxydes lamellaires NMC sur les modèles plus récents [129].

Contrairement aux autres familles, le prix des oxydes lamellaires (30 à 60 \$ le kg [80]) semblerait plus facilement compatible avec une industrialisation à plus petite échelle allant de la tonne à la dizaine de tonnes produite par an, une quantité intermédiaire idéale pour Nanoe. De plus, la synthèse de ces composés semble la plus compatible avec les outils de synthèse disponible et la façon de produire des céramiques de la société.

Commercialement, ce sont les matériaux les plus utilisés dans l'industrie à hauteur de 61% en 2018 (dont 11% de LCO, 9% de NCA et 41% de NMC) contre 34% de LFP et 5% de LMO [8]. Cela offrirait un marché plus vaste dans lequel s'insérer. Avec une production mondiale de 350 000 tonnes de matériaux d'électrodes positive en 2018, les oxydes lamellaires représentent 213 500 tonnes sur un marché largement dominé par les fabricants asiatiques. Parmi les leaders mondiaux se trouvent LG Chem (Corée du Sud), Shanshan Tech (Chine), Nichia (Japon), Umicore (Belgique) ou encore POSCO (Corée du Sud). Avec de telles quantités, Nanoe représenterait seulement 0,005% du marché avec ses capacités de production

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

actuelles. Dans ce contexte, la société se placerait sur des ventes de compositions sur mesure souvent requises pour les applications à très hautes valeurs ajoutées (spatial, militaire).

Sur la base de ces propositions, la société Nanoe, en collaboration avec le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), a fait le choix de se tourner vers les oxydes lamellaires à base de nickel, manganèse et cobalt avec des compositions plus ou moins riches en nickel. Ces matériaux sont les plus étudiés aujourd'hui tant pour les véhicules électriques que pour l'électronique portatif, permettant ainsi de multiplier les potentiels débouchés pour Nanoe. Un cahier des charges a alors été défini par la société et illustré ci-dessous.

Tableau 1-2 : Cahier des charges du matériau NMC idéal pour électrode positive d'accumulateur Li-ion.

Fonctions	Critères d'appréciations	Niveaux d'exigence
<b>Être performant</b>	Qualité du matériau	Pureté et cristallinité maîtrisées
	Cyclabilité	≥ aux matériaux commerciaux avec une tenue de minimum 500 cycles avant une perte de 20% de la capacité
	Tenue en puissance	≥ aux matériaux commerciaux
	Densité d'énergie	La + élevée possible avec minimum 250 Wh.kg <sup>-1</sup> pour les VE
<b>Ne pas nécessiter d'adaptation par le client</b>	Qualité de la poudre	Taille des particules primaires ≤ 500 nm
		Taille des particules secondaires entre 10 μm et 20 μm
		Surface spécifique faible de l'ordre du m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
	Comportement de la poudre	Même comportement que la poudre commerciale
<b>Réduire au maximum la proportion du collecteur de courant</b>	Haut taux de charge sur l'électrode possible	> 20 mg.cm <sup>-2</sup>

## **II – Evolution des oxydes lamellaires et des méthodes de synthèse**

L'évolution des oxydes lamellaires jusqu'aux composés étudiés jusqu'à présent pour intégrer les futurs accumulateurs à haute densité d'énergie est abordée dans cette section. Les principales méthodes de synthèse de ces composés ainsi que des approches d'optimisation seront discutés également.

### **II-1- L'évolution des oxydes lamellaires pour électrode positive d'accumulateur Li-ion**

Depuis 1980 avec l'intérêt naissant des chercheurs pour les oxydes lamellaires en tant qu'électrode positive, des compositions diverses ont été étudiées pour améliorer leurs performances électrochimiques ainsi que l'aspect sécuritaire et environnemental tout en abaissant le coût de fabrication.

#### **II-1-a- L'oxyde de cobalt lithié : $\text{LiCoO}_2$ (LCO)**

Reporté pour la première fois par J. Goodenough en 1980 [36], l'oxyde de cobalt lithié est le premier oxyde lamellaire à servir d'électrode positive pour les accumulateurs au lithium. Avec une capacité théorique de  $274 \text{ mAh.g}^{-1}$ , un potentiel de travail élevé et une bonne tenue de cyclage, le matériau  $\text{LiCoO}_2$  montre des propriétés intéressantes à première vue. De plus, le LCO est facile à synthétiser sans défauts en raison de la grande différence de taille entre le lithium et le cobalt ( $r_{\text{Li}^+} = 0,76 \text{ \AA}$  ;  $r_{\text{Co}^{3+}} = 0,545 \text{ \AA}$ ) rendant difficile les échanges cationiques entre leurs sites respectifs [130]. Cela facilite grandement son application industrielle.

Commercialement, le LCO a une capacité de seulement  $145 \text{ mAh.g}^{-1}$  [20] en raison de l'instabilité structurale du matériau lorsqu'il est fortement délithié. Le cyclage profond (délithiation au-dessus de 4,2 V, soit environ 50% ou plus d'extraction de lithium) induit une distorsion du réseau de la symétrie hexagonale à la symétrie monoclinique qui détériore les performances de cyclage. A long terme, la capacité chute fortement à haut régime. De plus, il

peut provoquer de sérieux problèmes de sécurité et son coût de fabrication est élevé en raison de l'utilisation du cobalt.

En effet, près de 60% de l'extraction du cobalt mondial provient des mines de la République Démocratique du Congo où la situation géopolitique est instable [131]. Une partie de ces mines est dite « artisanale », c'est-à-dire que l'extraction se fait à la main par une majorité d'ouvriers très jeunes dans des conditions de sécurité très précaires imposant une réflexion sur l'éthique aux grands fabricants d'accumulateurs. Depuis 2018, le coût du cobalt a fortement diminué grâce à l'effort commun des industriels qui limitent son utilisation et à son recyclage [8], [131], [132]. En effet, le prix élevé du cobalt rend son recyclage rentable pour les industries. Aujourd'hui, le taux de recyclage en fin de vie du cobalt issus des accumulateurs atteint 68% [133].

Comme expliqué précédemment, la faible stabilité thermique des oxydes lamellaires est causée par la libération exothermique d'oxygène lorsque l'électrode positive est chauffée au-dessus d'un certain point, entraînant une réaction d'emballement dans laquelle la cellule peut exploser et s'enflammer. Bien que ce problème soit général pour les matériaux d'intercalation d'oxydes de métaux de transition, le LCO a la stabilité thermique la plus faible de tous les matériaux d'électrode positive du commerce [134]. Un exemple concret est l'immobilisation de tous les avions Boeing 787 en 2013. Un incendie près de la queue d'un Boeing 787 a été causé par l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-ion [135]. Un autre cas bien connu est celui des smartphones Samsung dont 2,5 millions de Galaxy Note 7 ont été rappelés dans le monde à cause d'un défaut de fabrication, le séparateur devant empêcher le contact entre les électrodes était trop fin [136].

A partir du LCO, devenu la référence des oxydes lamellaires, les pistes d'amélioration doivent permettre de réduire la quantité de cobalt pour diminuer le coût du matériau tout en faisant tendre la capacité expérimentale vers sa valeur théorique et en augmentant la stabilité thermique ainsi que la stabilité à haut potentiel. Les méthodes les plus populaires consistent en la substitution partielle ou totale du cobalt par un autre métal de transition ou en la modification de la stœchiométrie du matériau.

## II-1-b- L'oxyde de nickel et/ou de manganèse lithié : $\text{LiNiO}_2$ , $\text{LiMnO}_2$ et $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$

Pour obtenir une structure lamellaire identique au  $\text{LiCoO}_2$ , le  $\text{Co}^{3+}$  doit être remplacé par un autre ion ayant un rayon ionique proche de celui-ci. Les plus utilisés seront discutés dans cette section, c'est-à-dire le nickel et le manganèse.

$\text{LiNiO}_2$  (LNO) a été synthétisé pour la première fois par l'équipe de L. Dyer en 1954 [137] et a ensuite été étudiée de manière approfondie comme alternative au LCO par l'équipe de J. Dahn dans les années 1990 [138]. L'utilisation de  $\text{LiNiO}_2$  a été envisagée car il présente la même structure cristalline que  $\text{LiCoO}_2$  et une capacité spécifique théorique similaire de  $275 \text{ mAh.g}^{-1}$  [20]. Il a une densité d'énergie relativement élevée car il peut changer deux fois d'état de valence ( $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{4+}$ ). Avec également un coût inférieur par rapport aux matériaux à base de cobalt, le LNO possède de bons arguments motivant les recherches à son sujet.

Malheureusement, les électrodes de LNO pures ne sont pas favorables à une utilisation commerciale. En effet, les ions  $\text{Ni}^{3+}$  ne sont pas stables à haute température et se réduisent en ions  $\text{Ni}^{2+}$  qui ont tendance à se substituer aux sites de  $\text{Li}^+$  pendant la synthèse et la délithiation, bloquant les voies de diffusion du lithium et baissant considérablement les performances électrochimiques [139]. De plus, l'oxydation exothermique de l'électrolyte organique avec la structure délithiée a conduit à des problèmes de sécurité. En réalité, le LNO est encore plus instable thermiquement que le LCO car le  $\text{Ni}^{3+}$  est plus facilement réduit que le  $\text{Co}^{3+}$  [140]. En revanche, la substitution partielle du nickel par du cobalt s'est avérée être un moyen efficace de réduire les échanges cationiques  $\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^+$  [141], [142]. Cela permet d'augmenter la durée de vie de la cellule mais de baisser la capacité initiale (Figure 1-15).



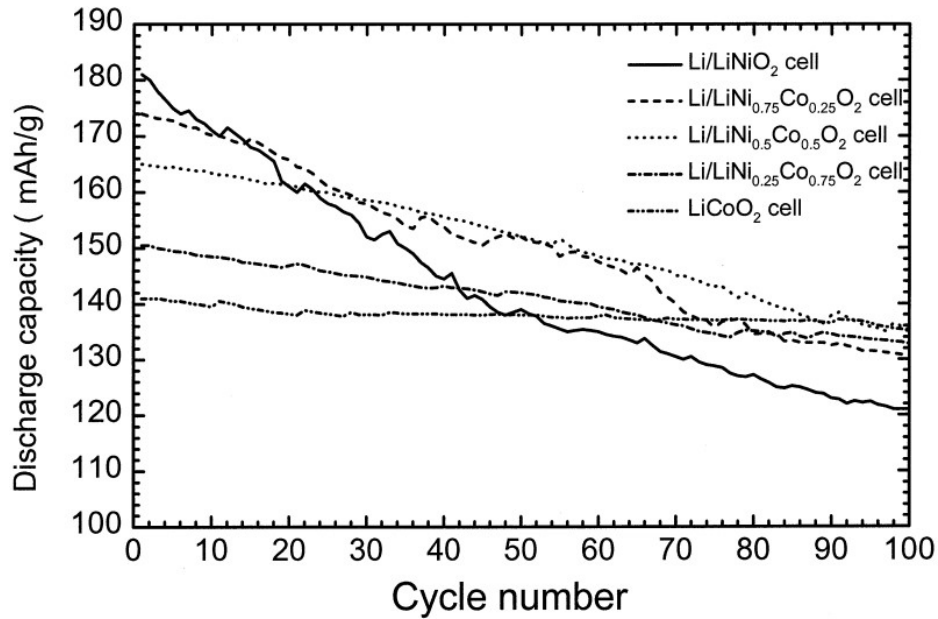


Figure 1-15 : Capacité de décharge en fonction du nombre de cycles des cellules  $\text{Li/LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  [142].

Le matériau  $\text{LiMnO}_2$  isostructural peut également être prometteur car le manganèse est beaucoup moins cher et moins toxique que le cobalt ou le nickel. Cependant, les performances de cyclage de  $\text{LiMnO}_2$  présentent des problèmes de durée de vie car la structure lamellaire a tendance à se transformer facilement en spinelle lors de l'extraction des ions lithium [143]. En outre, le manganèse s'extrait de la structure pendant le cyclage pour se dissoudre dans l'électrolyte organique [144]. La dissolution du manganèse se produit lorsque les ions  $\text{Mn}^{3+}$  subissent une réaction de dismutation pour former  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ , de la même manière que pour  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et plus généralement dans l'ensemble des électrodes contenant du manganèse [96].

L'instabilité structurale a été diminuée avec la substitution partielle par du chrome ( $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_2$ ) [145]. Ces matériaux présentent une capacité de  $190 \text{ mAh.g}^{-1}$  (supérieure à celle attendue de l'oxydation complète de  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{4+}$ ) avec une faible chute de capacité lors du cyclage. Il semble qu'au sein de ces matériaux, le rôle du manganèse consiste en la stabilisation de la structure lamellaire de l'oxyde de chrome, et que la grande capacité soit imbriquée dans l'état d'oxydation de Cr qui passe de façon réversible de  $\text{Cr}^{3+}$  à  $\text{Cr}^{6+}$ . Dans cette configuration, le manganèse stabilise la structure grâce à son inactivité électrochimique, ce qui n'était pas le cas en l'absence de chrome. Cependant, celui-ci présente une toxicité aigüe et un prix trop élevé limitant fortement la commercialisation de cette électrode à grande échelle.

Tous ces efforts de recherche visant à obtenir un matériau de remplacement au LCO ont abouti à la formulation de l'électrode positive  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$  (NMO). Le NMO pourrait être un matériau attrayant car il peut maintenir une densité d'énergie similaire au LCO, tout en réduisant les coûts grâce à l'utilisation de métaux de transition moins onéreux. La présence de

nickel permet d'atteindre une capacité d'extraction de lithium plus élevée. Une modélisation informatique *ab initio* a prédit que les cations de métaux de transition à faible valence ( $\text{Ni}^{2+}$ ) fournissent des voies de diffusion à haut régime et une faible déformation, qui sont les facteurs cruciaux pour atteindre une tenue en puissance élevée dans les électrodes à structure lamellaire [146].

Cependant, comme pour le LNO, le positionnement de  $\text{Ni}^{2+}$  dans des sites de  $\text{Li}^+$  peut provoquer une faible diffusivité du lithium et une tenue en puissance médiocre. Cette quantité d'échange cationique diminue avec la substitution du nickel. Le degré de mélange cationique est déterminé qualitativement par diffraction sur poudre des rayons X (DRX) par le rapport d'intensité des pics  $I_{(003)}/I_{(104)}$  avec une valeur minimum de 1,2. En effet, le nickel dans les couches de lithium forme une phase électrochimiquement inactive de groupe d'espace  $Fm-3m$  dont le pic (003) est absent (Figure 1-16). Ainsi, un rapport  $I_{(003)}/I_{(104)}$  plus élevé représente un degré de mélange inférieur [147]. Les degrés de séparation des doublets (006)/(102) et (108)/(110) ainsi que le rapport des paramètres de maille  $c/a$  sont d'autres indices observés sur le DRX et indiquent une structure en couches bien définie [148].

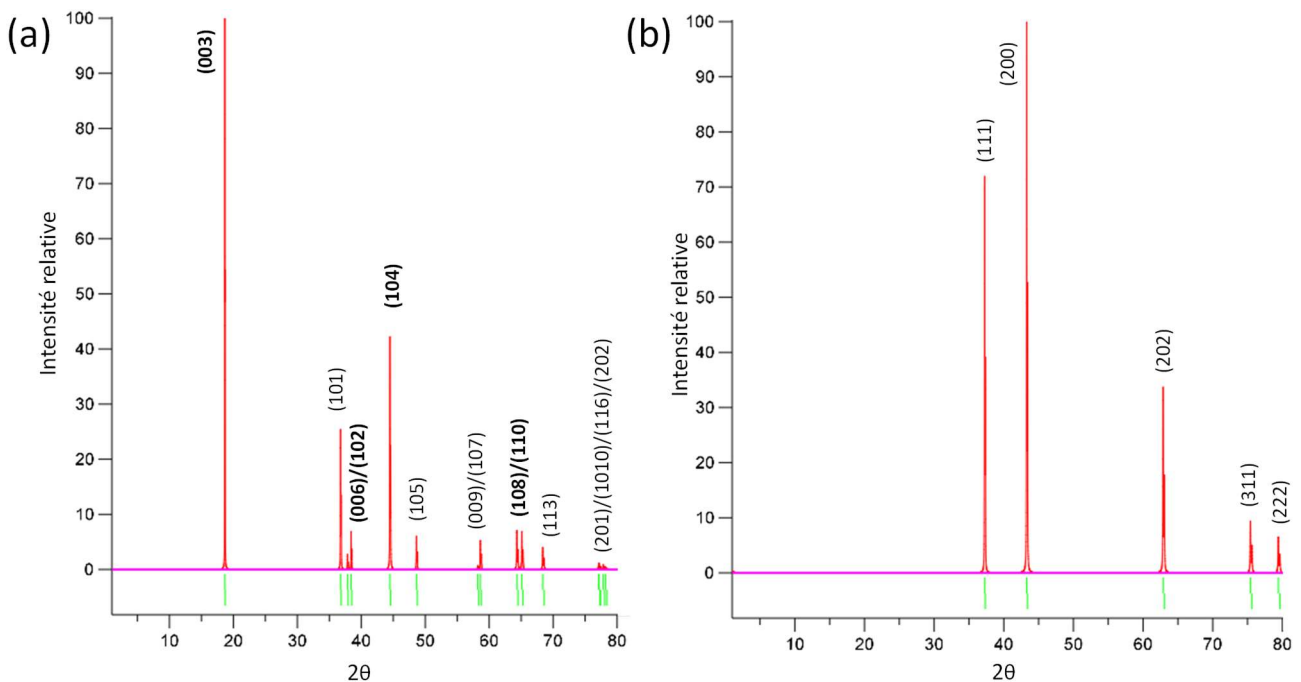


Figure 1-16 : Diffractogrammes caractéristiques (a) de la phase  $\text{LiMO}_2$  ( $R-3m$ ) et (b) de la phase  $\text{NiO}$  ( $Fm-3m$ ).

Ces oxydes sont qualifiés de binaires car ils sont composés de deux métaux de transition différents au sein de la structure hôte. Ils présentent moins de défauts que leurs homologues unaires (composé d'un seul métal de transition) mais possèdent tout de même des limitations.

C'est pour cette raison que des oxydes lamellaires ternaires (avec trois métaux de transition différents) ont vu le jour.

### II-1-c- Les oxydes lamellaires ternaires lithiés : $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ (M = Mn, Al : NMC, NCA)

#### - Les NMC

L'ajout de cobalt dans  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$  s'est avéré être un moyen efficace de stabiliser encore plus la structure au cours du cyclage. Les composés  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  (NMC) ont une capacité spécifique en pratique supérieure à celle du LCO (145 mAh.g<sup>-1</sup> pour LCO, 155 mAh.g<sup>-1</sup> pour NMC333 et plus pour les NMC plus riches en Ni) et un potentiel de fonctionnement proche (3,8 V pour LCO et 3,7 V pour les NMC) en plus d'un coût inférieur grâce à la teneur en cobalt considérablement réduite [149]. Une abréviation courante pour ces matériaux est NMC (ou NCM en anglais) avec des nombres indiquant les décimales des éléments, par exemple : NMC532 pour  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ . Il est communément admis dans la littérature que dans de tels matériaux, chaque métal de transition joue un rôle bien défini sur les propriétés du matériau. Le nickel participe à la majorité de la capacité car il peut s'oxyder/se réduire deux fois. Le manganèse assure une bonne stabilité thermique et structurale car il est électrochimiquement inactif et reste sous la forme  $\text{Mn}^{4+}$ . Enfin, le cobalt augmente la stabilité structurale pendant la synthèse en limitant le mélange cationique entre  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Li}^+$  et aide à la tenue en puissance. La Figure 1-17 illustre toutes les stœchiométries de NMC étudiées dans un diagramme ternaire et sur un graphique décrivant les principales propriétés.

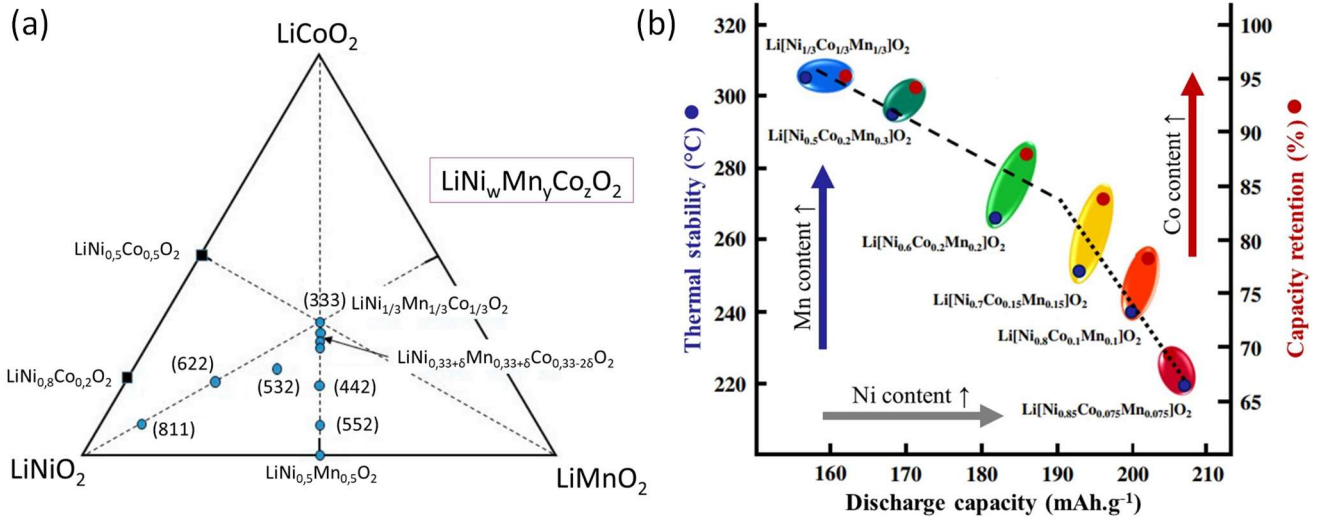


Figure 1-17 : (a) Diagramme de phase ternaire des oxydes de métaux de transition  $\text{LiNi}_w\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $w + y + z = 1$ ) formés par les solutions solides de  $\text{LiCoO}_2$ - $\text{LiNiO}_2$ - $\text{LiMnO}_2$  [150]; (b) Graphique de la relation entre la capacité de décharge, la stabilité thermique et la capacité de rétention des composés  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  [151].

Reporté pour la première fois par T. Ohzuku [152],  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$  est la forme la plus courante de NMC et est largement utilisé sur le marché des accumulateurs. Sa structure cristalline est la même que  $\text{LiCoO}_2$  avec les atomes de nickel et de manganèse dans des sites du cobalt. Les 3 métaux de transition sont aléatoirement répartis dans ces sites. En précisant le degré d'oxydation des métaux de transition, cette stœchiométrie peut s'écrire  $\text{LiNi}^{+II}_{0,33}\text{Co}^{+III}_{0,33}\text{Mn}^{+IV}_{0,33}\text{O}_2$ , l'état de valence du manganèse compensant complètement celui du nickel [153]. C'est de cette manière que le matériau montre le meilleur compromis entre capacité, stabilité thermique et rétention de capacité, conduisant à son succès (Figure 1-17, b).

- Les NMC enrichis en nickel

La tendance actuelle est l'augmentation de la capacité des matériaux actifs pour satisfaire le besoin de densités énergétiques toujours plus importantes. Cela est possible sans augmentation apparente du prix de revient du matériau en augmentant la quantité de nickel dans les feuillets par rapport au cobalt et au manganèse (532, 622, 811) dans les NMC [126], [154], [155]. Le nickel possède deux couples redox se trouvant dans le domaine d'utilisation du matériau en cellule, contrairement aux niveaux de Fermi des couples du cobalt et du manganèse (Figure 1-18).

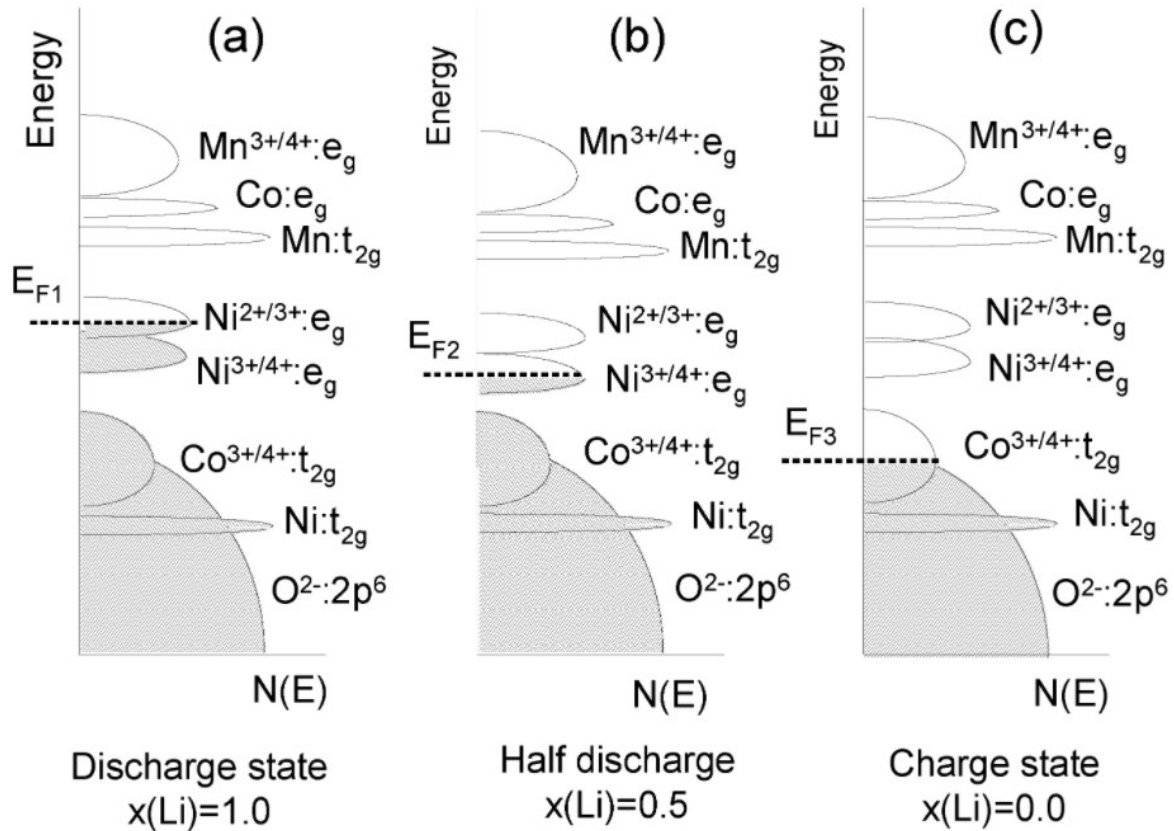


Figure 1-18 : Diagramme d'énergie en fonction de la densité d'état montrant les niveaux de Fermi relatifs des couples redox du composé  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  à trois états de charge du matériau : (a) état lithié/déchargé, (b) état intermédiaire et (c) état délithié/chargé [156]

Cette propriété permet d'extraire plus de lithium de la structure et ainsi d'augmenter la capacité spécifique en pratique du matériau. En revanche, l'enrichissement en nickel éloigne la solution solide de sa composition d'équilibre (333) diminuant sa stabilité en cyclage (Figure 1-19).

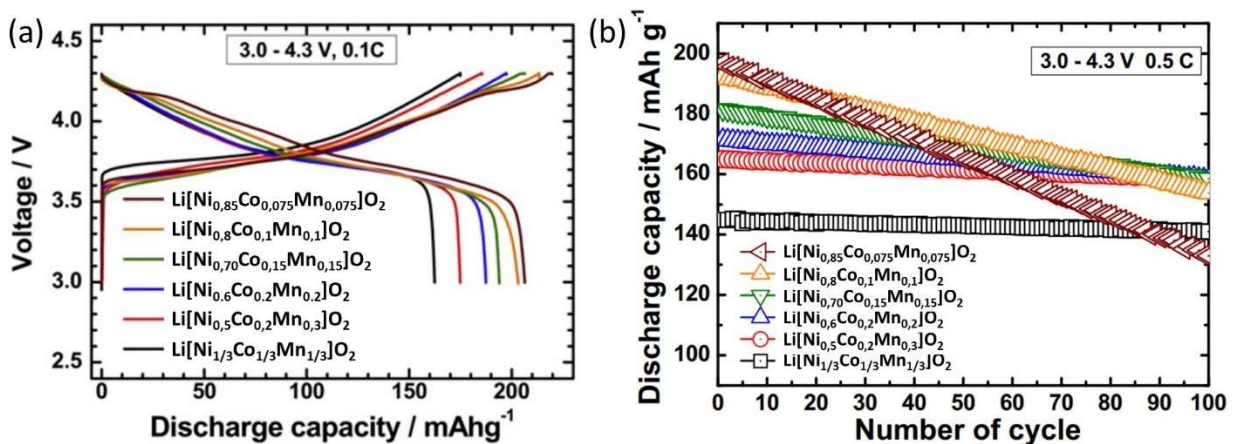


Figure 1-19 : (a) Profils de charge et de décharge au premier cycle et (b) cyclage longue durée de différentes stœchiométries de NMC [157].

Alors que le NMC622 est une réalité commerciale, des teneurs plus élevées en nickel posent un certain nombre de limitations qui entravent leurs succès. La quantité de substitution entre  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Li}^+$  augmente avec la proportion de nickel favorisant les défauts, ce qui baisse inévitablement les performances. De plus, le  $\text{Ni}^{4+}$  hautement réactif est prédominant en fin de charge conduisant à des réactions secondaires indésirables avec l'électrolyte [124], [140]. Cela induit à terme une consommation de matière active, un dégagement de gaz et un affaiblissement de la capacité. La stabilité à haute température du matériau diminue avec des teneurs en nickel (notamment  $\text{Ni}^{3+}$ ) plus élevées, entraînant de graves problèmes de sécurité.

Sur les stœchiométries les plus riches en nickel comme le NMC811, l'instabilité du nickel trivalent en quantité non négligeable ajoute plusieurs défis à son industrialisation. Premièrement, un écart mineur des paramètres du procédé d'élaboration (température de synthèse, conditions de précipitation, atmosphère du four) a un fort impact sur la structure finale du matériau et sur les performances électrochimiques [158]–[160]. Par exemple, un petit écart de température peut faire varier significativement la taille des particules, leur cristallinité, leur composition ou encore la quantité de nickel dans les sites du lithium [160]. L'équipe de Tang a effectué un suivi *in situ* de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à de la cartographie par EDX (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) pour contrôler les variations de taille des particules et l'homogénéité de leur composition élémentaire. Des analyses par DRX et par microscopie électronique en transmission (MET) ont également été menés pour suivre l'évolution de la cristallinité. Cela leur a permis d'observer l'augmentation de la taille des particules primaires et une diminution de celle des particules secondaires par frittage en augmentant la température (Figure 1-20) ainsi que de la cristallinité jusque 1000°C où le matériau commence à se dégrader [161].

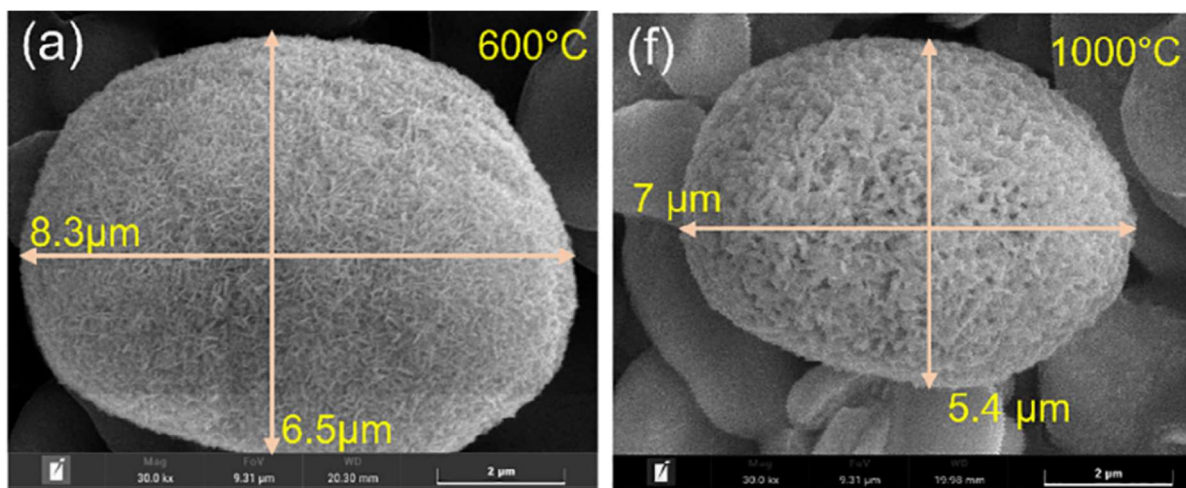


Figure 1-20 : Images MEB in situ du changement de morphologie du précurseur NMC pendant le processus de frittage : (a) 600°C et (f) 1000°C [160].

Deuxièmement, la synthèse de ces composés s'accompagne de résidus indésirables en surface (à base de lithium réactif) devant être éliminés ou passivés via des étapes supplémentaires de lavage et revêtement [119], [162]. Comme pour la synthèse, les conditions de post-traitement nécessitent un contrôle précis. Troisièmement, le NMC 811 est également sensible à l'humidité et à l'air, rendant sa manipulation et son stockage difficiles [162], [163]. Enfin, un cyclage prolongé provoque des fissures dans les particules secondaires le long des joints de grains [164], [165]. Cela conduit à une augmentation continue de la surface et donc du nombre de sites plus actifs pour les réactions parasites. Ces phénomènes expliquent pourquoi les matériaux NMC les plus enrichis en nickel, comme le NMC811, ne se trouvent pas encore dans le commerce.

#### - Les NCA

La substitution du manganèse par de l'aluminium dans le rôle de stabilisateur thermique est la solution la plus aboutie à ce jour pour créer un oxyde lamellaire très riche en nickel pouvant cycliser de manière stable. En effet, l'ion  $Al^{3+}$  ne favorise pas la présence d'ions  $Ni^{2+}$  et modère ainsi grandement les échanges  $Ni^{2+}/Li^+$ . L'inertie de l'ion  $Al^{3+}$  permet ainsi de limiter les changements de phases entraînés par le départ d'oxygène et de réduire la désinsertion du lithium à haut potentiel en gardant la structure rigide [164], [166], [167].

Un défaut majeur de cette inertie est la formation d'une masse électrochimiquement morte, diminuant la capacité spécifique massique de l'électrode. C'est pour cette raison que l'ion  $Al^{3+}$  est incorporé en très petite quantité permettant au matériau de bénéficier de sa stabilité

sans trop impacter la capacité [164]. En conséquence, le matériau  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  (NCA) a trouvé une utilisation commerciale relativement répandue. Par exemple, dans les accumulateurs Panasonic pour les véhicules électriques Tesla. La NCA a une capacité de décharge en utilisation élevée de  $200 \text{ mAh.g}^{-1}$  et une meilleure durée de vie de stockage par rapport aux NMC avec une meilleure rétention de capacité de 2% en moyenne au bout de 10 mois de stockage en cellule à  $25^\circ\text{C}$  [168]. La différence est plus importante à haut état de charge (SOC) (pouvant atteindre 4% lorsque la pile est complètement chargée) et à plus haute température de stockage (jusque 10% à  $50^\circ\text{C}$  et à un SOC de 100%). Néanmoins, il a été reporté que la chute de la capacité peut être importante à température d'utilisation élevée ( $40\text{--}70^\circ\text{C}$ ) en raison de la croissance de la SEI et des microfissures aux joints de grains dus à une mauvaise tenue mécanique [169], [170].

#### II-1-d- Les oxydes lamellaires enrichis en lithium (LLOs) : $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$

En parallèle, d'autres études visant à augmenter la densité d'énergie des oxydes lamellaires ont été menées en ajoutant un excès de lithium dans la structure. Ces matériaux appelés LLOs pour « Li-rich Layered Oxides » peuvent être notés  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  ou  $x \text{ Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 1-x \text{ LiMO}_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ).

Pour synthétiser un matériau surlithié, un excès de précurseur de lithium lors de la synthèse n'est pas suffisant. En effet, le lithium en excès ne pouvant être accueilli dans l'espace interfeuille déjà saturé dans la structure du matériau lamellaire, il occupe des sites dans les feuillets à la place des métaux de transition. La compensation de charges est assurée par une augmentation de l'état de valence des métaux de transition, les forçant à se trouver sous forme de  $\text{M}^{4+}$ . Cette configuration n'est pas stable pour tous les métaux de transition notamment pour le nickel et le cobalt. Dans ces 2 cas lors de la synthèse, le lithium en excès a plutôt tendance à former de l'hydroxyde de lithium ( $\text{LiOH}$ ) et/ou du carbonate de lithium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) en surface du matériau lamellaire classique [167].

En revanche, le manganèse est stable à l'état tétravalent et peut ainsi permettre à l'excès de lithium d'intégrer la structure en formant du  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq \frac{1}{3}$ ) avec un maximum de lithium occupant  $\frac{1}{3}$  des sites octaédriques dans les feuillets à la place du manganèse. Cela crée le composé  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  aussi appelé  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (Figure 1-21). Il adopte une structure de type O3 et cristallise dans un système monoclinique (décrit dans le groupe d'espace  $\text{C2/m}$ ). C'est pour cette raison que les matériaux NMC enrichis en lithium sont également enrichis en



manganèse et sont considérés comme une solution solide des phases  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) et  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .

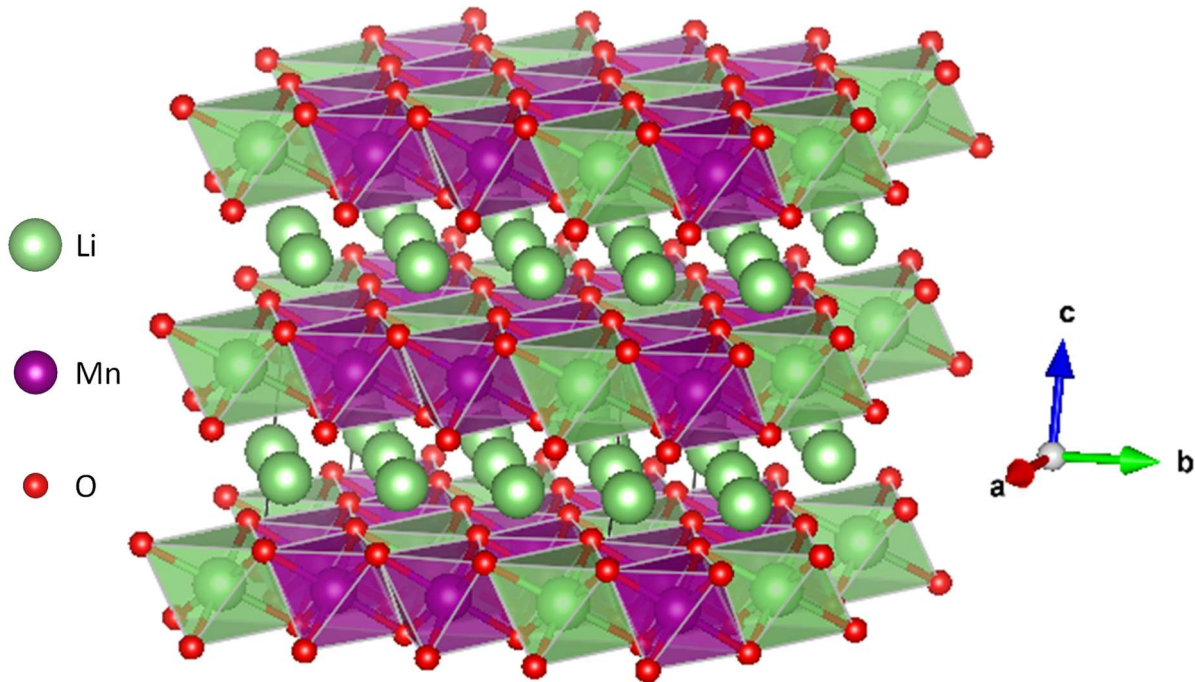


Figure 1-21 : Structure cristallographique de l'oxyde lamellaire  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , groupe d'espace :  $C2/m$  ; les octaèdres  $\text{MO}_6$  ( $M = \text{Li}, \text{Mn}$ ) forment les feuillets de la structure hôte avec  $\frac{1}{3}$  des sites occupés par du lithium et  $\frac{2}{3}$  des sites occupés par du manganèse.

Des cations répartis de manière aléatoire dans les feuillets auraient permis de décrire la maille dans le groupe d'espace  $R-3m$  comme les autres oxydes lamellaires. Cependant, les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Mn}^{4+}$  ont des rayons ioniques très différents (0,76 Å et 0,53 Å respectivement) imposant un ordre cationique bidimensionnel dans les feuillets (Figure 1-21). Sur un diffractogramme de DRX, cet ordre cationique est représenté par des pics apparaissant à  $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$  et ne peuvent être indexés dans le groupe d'espace  $R-3m$  mais peuvent, en revanche, l'être dans le groupe d'espace  $C2/m$  [171]. En outre, le cobalt sous forme de  $\text{Co}^{3+}$  a un rayon ionique de 0,55 Å proche de celui du manganèse et occupe les mêmes sites dans la structure. Le nickel, principalement sous forme de  $\text{Ni}^{2+}$ , avec une taille de 0,69 Å proche du lithium, partage quant à lui les mêmes sites que celui-ci.

Le  $\text{LiMO}_2$  stabilisé par  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  peut atteindre une capacité élevée (230-250  $\text{mAh.g}^{-1}$ ) sous un fonctionnement à haut potentiel (2,5 V-4,8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) [172]–[175].  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  est électrochimiquement inactif à moins d'être activé à un potentiel supérieur à 4,5 V, libérant  $\text{Li}_2\text{O}$  lors du cycle initial qui fournit du lithium supplémentaire [176], [177]. Cette activation est aisément observable sur la courbe de cyclage galvanostatique avec l'apparition d'un plateau au-dessus de 4,5 V et une perte de capacité irréversible élevée au premier cycle (Figure 1-22).

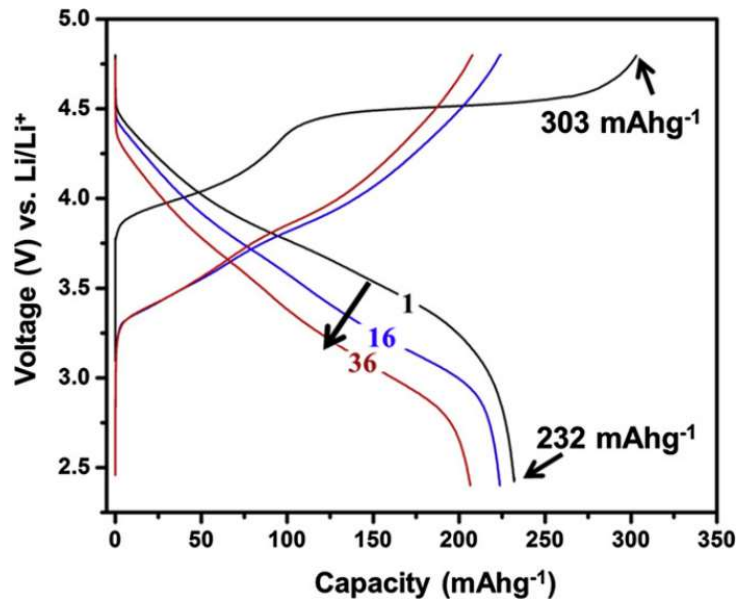


Figure 1-22 : Profils de charge/décharge d'une NMC enrichie en lithium [178].

Le  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  restant peut également faciliter la diffusion ionique et agir comme un réservoir de lithium. Plus tard, il a été montré que la quantité d'oxygène perdue lors de l'activation du matériau était trop faible pour compenser l'extraction de tout le lithium activé [175], [179]. Seul l'oxygène en surface est perdu alors que l'oxygène au cœur du matériau s'oxyde réversiblement et participe aux processus redox sans modification structurale majeure (haut potentiel favorable à l'oxydation de l'oxygène sur la Figure 1-18). La perte d'oxygène en surface est alors due à son instabilité et réagit avec l'électrolyte. Ensuite, le matériau subit des transformations structurales en surface pour former la structure spinelle engendrant une chute du potentiel de travail. Les phénomènes de dégradation ressemblent alors à ceux du  $\text{LiMnO}_2$ .

## II-2- Méthodes de synthèse et d'optimisation

### II-2-a- Les procédés de synthèse d'oxydes lamellaires

Diverses techniques ont été mises en œuvre pour synthétiser des matériaux d'électrode positive : procédé solvo/hydrothermal, mécanochimie, sol-gel, combustion, synthèse tout-solide, séchage/pyrolyse d'émulsion [180]. Le choix de la méthode est important car elle intervient dans le contrôle de la composition, la taille et la morphologie des matériaux qui induisent des propriétés physico-chimiques différentes et ceci aura un impact sur les performances de l'électrode. La méthode de synthèse optimale doit permettre de produire le

matériau le plus performant possible avec une très bonne facilité de mise en œuvre ainsi qu'un coût de production et un impact environnemental les plus faibles possibles pour une industrialisation. Dans cette section, seules les principales voies décrites pour la synthèse des oxydes lamellaires seront développées, les voies sol-gel, solvo/hydrothermale et solide.

Pour les oxydes lamellaires lithiés à base de nickel, manganèse et cobalt faisant l'objet de cette thèse, la technique utilisée par les industriels est la synthèse par coprécipitation en solution aqueuse suivie d'un traitement thermique [181], [182]. Cependant, cette méthode possède des inconvénients qui seront discutés ci-après. Il est important d'étudier et de comparer les procédés de synthèse actuels présents dans la littérature afin de déterminer des points cruciaux pouvant exercer une influence significative sur la façon de synthétiser les matériaux chez Nanoe. En plus de l'optimisation des performances, la méthode choisie doit être avant tout compatible avec les équipements et le savoir-faire de l'entreprise.

### - Les synthèses par chimie douce

En chimie douce, les réactions chimiques ont lieu en solution à basse température (inférieure à 100°C). Le procédé le plus connu est la voie sol-gel. Cette méthode consiste à dissoudre les réactifs dans un solvant pour former une solution uniforme, puis à ajouter un agent complexant pour faire une solution colloïdale appelée « sol » ayant des caractéristiques liquides. Le sol est chauffé sous agitation pour former un système biphasique liquide/solide appelé « gel » puis séché et broyé pour obtenir une poudre fine. Enfin, le solide subit un traitement thermique à haute température pour synthétiser l'oxyde lamellaire. L'avantage de ce procédé est que le rapport stœchiométrique des réactifs est contrôlé avec précision et uniformément mélangé, rendant propice la formation et la croissance de matériaux cristallins [159], [183].

La coprécipitation adoptée par les industriels est un procédé sol-gel en solution aqueuse. Les précurseurs sont d'abord dissous dans une solution aqueuse et peuvent réagir entre eux pour former un solide homogène en composition [183]. L'ajout d'un agent complexant, associé à une modification de pH (NaOH, ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>), permet de complexer les différents cations métalliques en solution, conduisant ensuite à la précipitation d'un solide type hydroxyde ou carbonate selon l'agent de complexation utilisé. Dans le cas de la synthèse de NMC en passant par le solide hydroxyde intermédiaire, les métaux issus de sels dissous (sulfates, nitrates, oxalates ou autres sels de métal de transition) s'hydroxydent pour former des monomères « NiOH », « MnOH » et « CoOH ». Ces espèces condensent et se lient par des ponts hydroxo

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

M-OH-M pour former dans un premier temps des entités polynucléaires moléculaires et soluble puis croissent jusqu'à précipiter et former un solide [184]. Ce solide se transformera en NMC en présence de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  lors du traitement thermique selon les réactions (1-4) et (1-5).



La synthèse par coprécipitation est, à ce jour, la méthode utilisée par une très grande majorité des industriels pour synthétiser des matériaux NMC en très grosse quantité pouvant aller jusqu'à plusieurs tonnes par jour sur les plus grosses installations. Ces installations sont soumises à un niveau de confidentialité important et localisées en Asie de l'Est, en Coré du Sud et au Japon, expliquant la difficulté d'obtenir des informations pertinentes à propos de leur moyen de production industriel. L'ensemble du procédé de synthèse est schématisé sur la Figure 1-23.

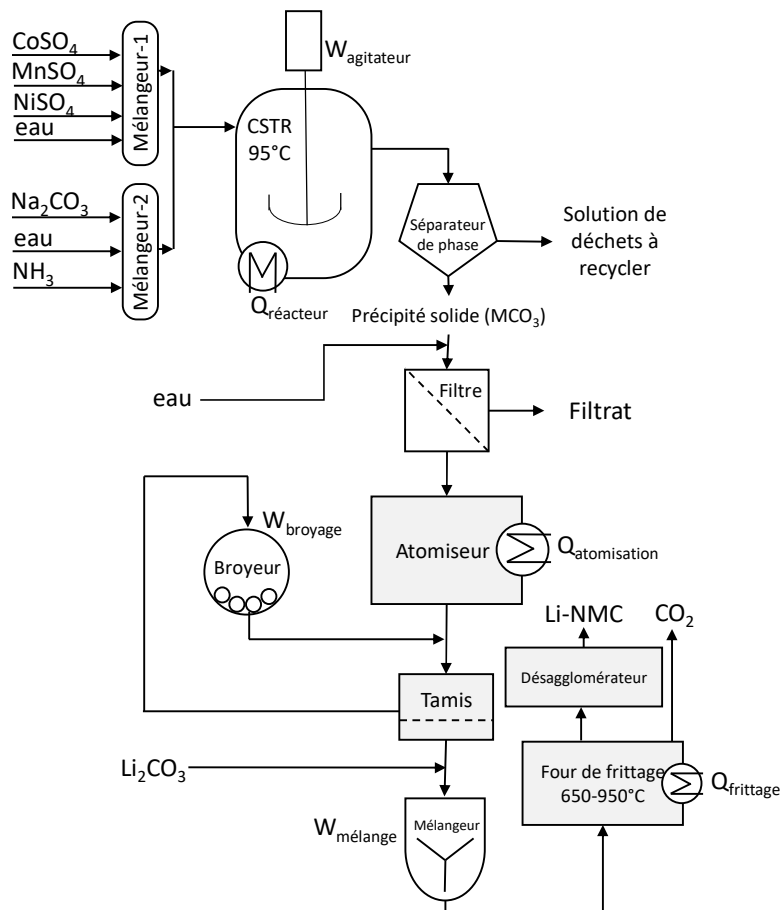


Figure 1-23 : Schéma du procédé de synthèse par coprécipitation à l'échelle industrielle [185]

Afin de contrôler les caractéristiques physiques du matériau comme la taille et la forme des grains, la porosité ou encore l'état de surface, les conditions de précipitation peuvent être

facilement modifiées. Parmi elles se trouvent la concentration des précurseurs, leur nature, la concentration de l'agent complexant et sa nature ou encore le pH du milieu réactionnel [183], [186]–[188]. En effet, le complexant permet de former des espèces réactives à la condensation alors que le contrôle du pH permet de jouer sur la stabilité des espèces dissoutes et de la suspension. En modifiant ces paramètres, les cinétiques de nucléations et de croissance des solides précipités peuvent être modifiés et des tailles ainsi que des formes variées de particules peuvent être obtenues allant de sphères [189] à des bâtonnets [190] en passant par des cubes [191], des ellipsoïdes [192], des étoiles [193] ou des aiguilles [193] (Figure 1-24).

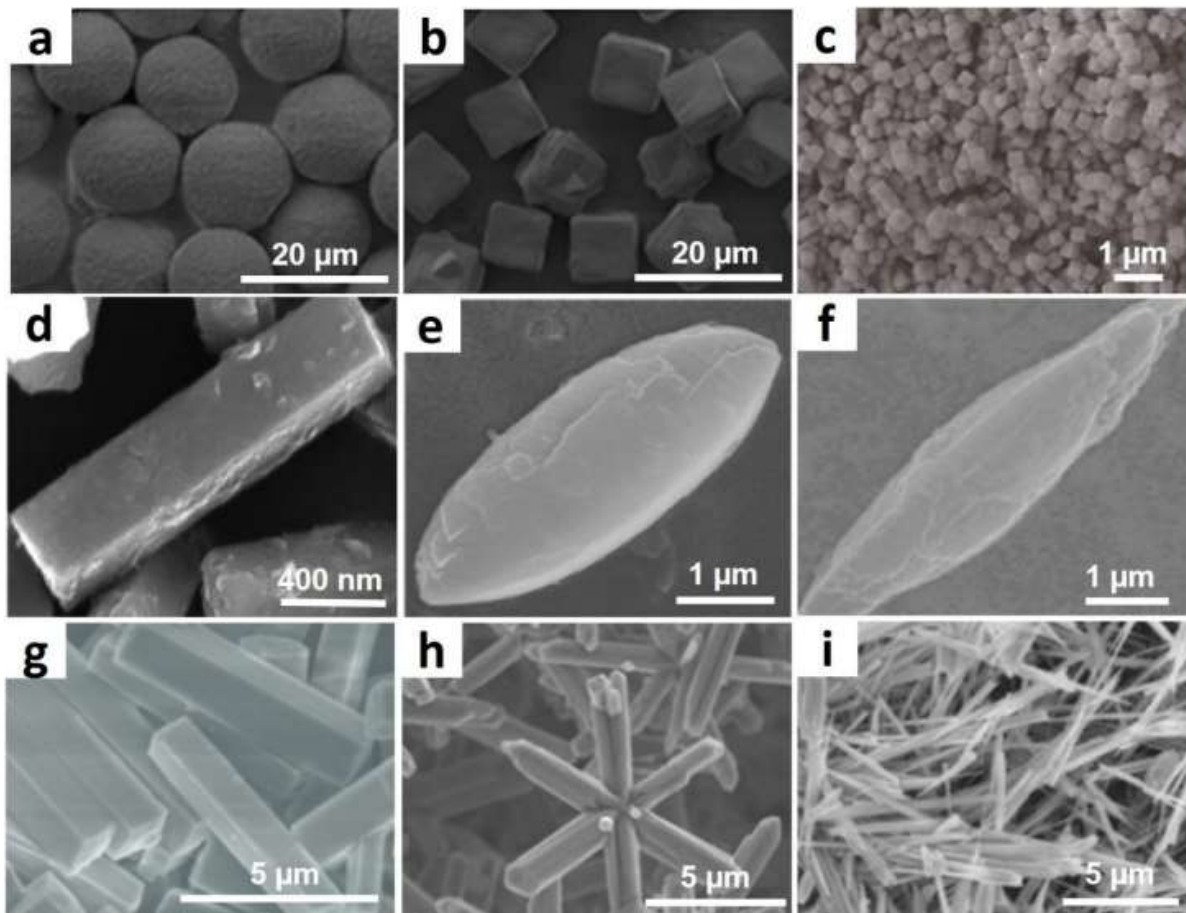


Figure 1-24 : Particules de morphologies différentes obtenues à partir de réactions de coprécipitation : a) sphères, b) & c) cubes, d) bâtonnets, e) ellipsoïdes, f) ellipsoïdes allongés, g) bâtonnets, h) étoiles et i) aiguilles [194].

En comparaison avec les autres méthodes de synthèse, celle-ci possède des atouts qui ont conduit à son succès auprès des industries. Elle permet la synthèse d'un matériau performant dont la morphologie peut être contrôlée et optimisée. De plus, elle garantit une facilité de mise en œuvre avec des précurseurs abordables facilitant une production à grande échelle avec un faible impact sur l'environnement.

Cette méthode de synthèse a, en effet, les avantages d'utiliser uniquement de l'eau en tant que solvant et de rejeter des déchets non nocifs pour l'environnement (à l'exception des métaux dissous récupérés par un traitement du filtrat), c'est-à-dire l'excès de carbonate de sodium (ou d'hydroxyde de sodium), de l'ammoniaque et du sulfate de sodium en fin de précipitation ainsi que du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau pendant le traitement thermique. En outre, le procédé par coprécipitation nécessite des équipements communément utilisés de manière industrielle tels qu'un réacteur continu, un atomiseur ou un four à haute température. Le procédé étant massivement adopté par les industriels, le recyclage des matériaux en fin de vie s'est adapté pour obtenir de nouveau les sulfates de métaux de transition, les précurseurs par coprécipitation [195]. En effet, après une étape de broyage et de pyrolyse pour évaporer tous les composants organiques des accumulateurs, un traitement par hydrométallurgie est subi par les matériaux d'électrode pour séparer les différents éléments. Ce procédé s'effectue dans l'acide sulfurique, formant les sulfates de cobalt, nickel et manganèse.

Cependant, aujourd'hui les industriels cherchent des solutions pour diminuer les déchets issus de la coprécipitation, c'est-à-dire le filtrat contenant encore de l'ammoniaque et surtout les restes des métaux de transition non précipités [196]. Ces déchets sont traités par cristallisation des métaux dissous mais cela a un coût non négligeable qui s'ajoute au coût de production [197].

### - Les synthèses solvo/hydrothermales

Les voies solvothermale et hydrothermale sont des procédés en solution de préparation de matériaux par précipitation de solide dans un récipient sous pression appelé autoclave. La seule différence entre ces 2 procédés est le solvant utilisé. Généralement, le solvant utilisé pour la synthèse de NMC est soit de l'eau (synthèse hydrothermale) soit de l'éthanol (synthèse solvothermale) dans lesquels sont dissous les précurseurs.

Les précurseurs (le plus souvent des acétates) sont dissous dans le solvant avec de l'acide oxalique en tant qu'agent de complexation. Le réacteur est ensuite fermé hermétiquement puis chauffé à une température de 180°C de manière générale [183], [198]. La température supérieure au point d'ébullition du solvant met le système sous pression. L'environnement sous pression modifie les propriétés du solvant et donc les constantes thermodynamiques telles que les constantes de précipitation. Ainsi, il est possible de faire réagir les précurseurs à une température n'excédant pas 200°C pour obtenir le précipité contenant un mélange intime des métaux sous forme d'hydroxyde  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{OH}$  [198]. Ce précipité est ensuite filtré, lavé

et séché avant d'être broyé et calciné à haute température pour obtenir le matériau NMC [199], [200].

Comme pour la synthèse sol-gel, cette synthèse en solution permet une bonne homogénéité du solide. Néanmoins, la méthode présente des inconvénients majeurs pour l'industrialisation : le cycle de réaction est long et ne peut pas s'effectuer de manière continue à cause du système sous pression [159].

### - Les synthèses céramiques

Le besoin de production en quantité industrielle des oxydes lamellaires comme le  $\text{LiCoO}_2$  a suggéré l'adoption du procédé de synthèse à l'état solide ayant des avantages par rapport à d'autres, en particulier du point de vue économique [201], [202]. Cependant, dans le cas des matériaux contenant plusieurs métaux de transition comme le NMC, cette méthode dite céramique a conduit à des phases secondaires, aucune ne fournissant des performances en cellule satisfaisantes [203], [204]. En effet, par voie solide les précurseurs sont mélangés plus grossièrement en comparaison avec des synthèses en solution [159].

Contrairement aux méthodes décrites précédemment, la synthèse par voie solide utilise des précurseurs grossiers qu'il faut réduire en microparticules par broyage à billes [205]. Cette méthode est appelée synthèse « Top-down ». Les précurseurs peuvent être des oxydes, des carbonates, des acétates ou des oxalates [206]–[208]. Ceux-ci sont ensuite mélangés et broyés, parfois dans un solvant pour améliorer la dispersion. Le mélange est séché avant de subir un traitement thermique à haute température pour former le matériau désiré. L'équipe de Huang propose en 2007 d'ajouter du polybutyral de vinyle (PVB) au mélange et d'effectuer le séchage par atomisation [208]. Après le traitement thermique, ils obtiennent des agrégats sphériques et poreux grâce au PVB (Figure 1-25). En effet, celui-ci maintient les précurseurs sous forme sphérique après séchage et crée de la porosité en s'évaporant pendant le traitement à haute température.

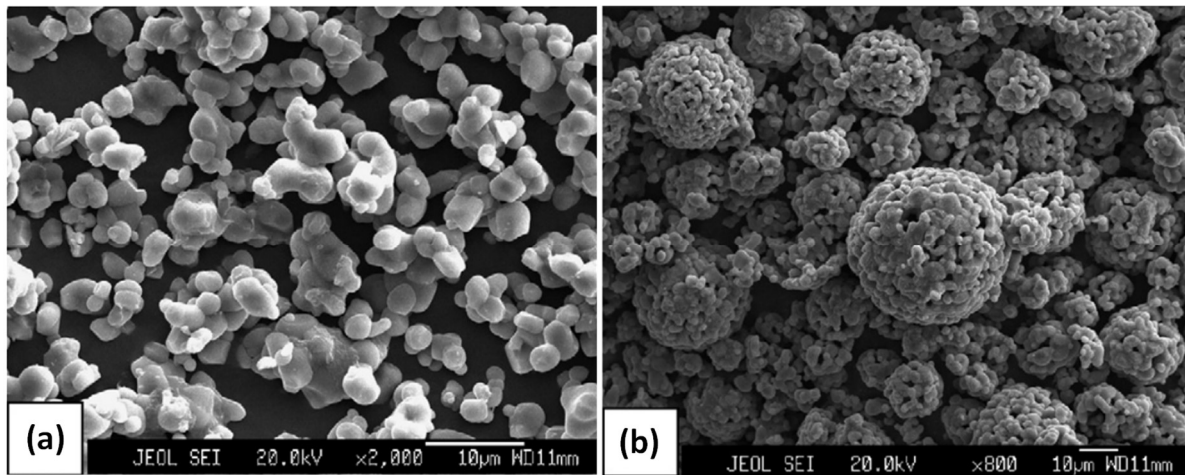


Figure 1-25 : Images MEB des poudres de NMC333 (a) par la méthode de réaction à l'état solide classique à 1 000°C, (b) par méthode de séchage par atomisation à 1000°C [208].

Le PVB sert de liant pendant le séchage et permet de structurer les agrégats finaux. Ainsi avec la synthèse par voie solide, les modifications morphologiques ne pouvant avoir lieu pendant la précipitation des précurseurs, il est possible de les effectuer pendant le séchage de la poudre.

Ce procédé est le plus compatible pour la production de NMC à l'échelle industrielle avec la possibilité d'utiliser les équipements et le savoir-faire de la société Nanoe. Cependant, il est important de la contrôler au mieux afin de s'affranchir des limitations de cette méthode d'élaboration. La littérature ne mentionne aucune étude se penchant sur les moyens d'augmenter la pureté de la phase NMC obtenue par voie solide. Néanmoins, cette méthode de synthèse présente des similitudes avec le procédé de synthèse des céramiques tels que l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) par broyage à haute énergie [209].

C'est dans ce cadre que s'inscrivent les travaux de cette thèse. Le savoir-faire de Nanoe, spécialisé dans la production de céramiques techniques, a été adapté pour la synthèse d'oxydes lamellaires NMC. En gardant ses avantages économiques, la méthode de synthèse par voie solide de NMC a été étudiée afin de synthétiser un matériau ayant des performances au minimum égales à celles du matériau formé par coprécipitation. Il semble judicieux dans un premier temps de maîtriser au mieux le procédé en contrôlant le diamètre des grains de précurseurs. En effet, à haute température, l'agitation thermique des atomes peut les amener à se déplacer sur de faibles distances afin d'homogénéiser le potentiel chimique (et ainsi la composition) en tout point du solide. Ce phénomène est appelé diffusion solide [210]. Il est donc théoriquement possible d'obtenir une phase pure et homogène en partant de précurseurs solides, à conditions que la taille de ces derniers soit plus petite que la distance maximale que



peut parcourir un élément par diffusion solide et que le mélange soit homogène [211], [212]. De plus, baisser la taille des particules augmente leur réactivité grâce à une surface spécifique plus importante [205].

Outre l'obtention de la bonne composition, toutes les méthodes de synthèses développées ont pour objectif de contrôler la morphologie du matériau. Pour des matériaux cristallisant dans la structure visée à basse ou moyenne température, les voies de synthèse sol-gel ou solvothermale permettent une excellente maîtrise de ces 2 paramètres. Cependant, dans le cas de la synthèse de NMC qui est obtenue seulement à plus haute température (température supérieure à 500°C [213]), un traitement thermique supplémentaire est nécessaire après la structuration de la phase solide intermédiaire. La voie solide a, quant à elle, l'avantage d'être facilement industrialisable et parfaitement adaptée pour la production d'oxydes unaires comme le LCO mais moins pour les poudres de NMC. Cela conforte le choix des industriels dans l'utilisation des synthèses par coprécipitation ou par voie solide, les plus intéressantes économiquement pour une application à grande échelle.

### **II-2-b- Mécanismes de dégradation**

Avant d'intégrer une cellule électrochimique, le matériau peut se dégrader en surface à l'air ambiant pendant le traitement thermique ou le stockage. L'exposition à l'humidité et au dioxyde de carbone de l'air conduit à la formation de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$  et de carbonates de métaux de transition ayant une faible conductivité ionique et réagissant avec l'électrolyte pour former du  $\text{CO}_2$  pendant le cyclage (Figure 1-26, a), ce qui induit une perte de capacité [214], [215]. L'équipe de Hatsukade a montré qu'il y a plus de carbonate de lithium formé sous un air humide que sous un air sec, l'eau accélère sa génération. Pendant l'assemblage et le fonctionnement d'un accumulateur, de l'acide fluorhydrique (HF) est formé par la réaction de l'eau avec  $\text{LiPF}_6$  et contribue à la dissolution des cations à des potentiels élevés ainsi qu'à des pertes de capacité [216]. Le HF réagit à la surface de l'oxyde lamellaire, dissout les métaux de transition (en particulier  $\text{Ni}^{4+}$ ) et produit de l'eau. L'eau ainsi formée réagit avec  $\text{LiPF}_6$  pour reformer du HF [217] : c'est une réaction autoalimentée qui dégrade le matériau actif et l'électrolyte (Figure 1-26, b).

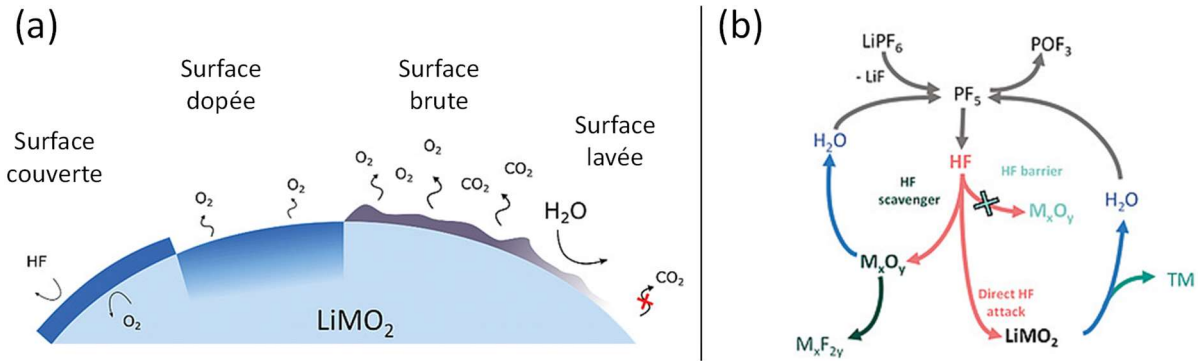


Figure 1-26 : (a) Représentation des différentes stratégies de modification et leurs effets sur les matériaux d'électrode positive de formule  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}$  et  $\text{Mn}$  ou  $\text{Al}$ ), avec la dynamique des espèces  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}_2$  ainsi que l'attaque du HF ; b) Représentation schématique du mécanisme de (ré)génération du HF et stratégies de protection possibles [218].

Lors du cyclage, la délithiation du matériau entraîne l'oxydation des métaux de transition dans les couches qui attirent à eux les oxygènes diminuant ainsi les longueurs de liaison M-O et par conséquent les paramètres de maille a et b. Le manque de cations  $\text{Li}^+$  dans les couches de lithium augmente les répulsions entre les couches d'oxygène et par conséquent le paramètre de maille c. En revanche, le paramètre c diminue en fin de délithiation à partir de 0,5 ions lithium extrait car le nickel présent dans les couches de lithium s'oxyde et attire à lui les couches d'oxygène [219]. Cela engendre des changements de volume importants (de 1,2% pour le NMC333 à 5% pour le NMC811 chargées à 4,3V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) avec l'apparition de microfissures pendant le cyclage [220], [221].

En fin délithiation à haut potentiel, l'oxygène commence à s'oxyder affaiblissant les liaisons chimiques M-O. Cela rend l'oxygène plus réactif en surface du matériau pouvant ainsi réagir plus facilement avec l'électrolyte (Figure 1-13, (b)) [218]. Un changement de phase en surface résulte des lacunes laissées par le départ d'oxygène transformant la phase lamellaire en phase *Rocksalt* ayant une faible conductivité ionique (Figure 1-13, (a)). La réaction du matériau avec l'électrolyte conduit à la formation d'une SEI sur le matériau d'électrode positive (appelée CEI pour Cathode Electrolyte Interphase afin de la différencier de la couche se formant sur l'électrode négative) par la décomposition des solvants carbonatés à la surface du matériau [222], [223]. Contrairement à la SEI relativement épaisse et bénéfique qui stabilise les électrodes négatives, celle formée sur l'électrode positive ne mesure généralement que quelques nanomètres d'épaisseur, nuit à la cinétique des cellules et augmente la résistance de la cellule [223]. De plus, la décomposition de l'électrolyte s'accompagne d'un dégagement gazeux de  $\text{CO}_2$  et surtout de dioxygène posant des problèmes de sécurité.

Par conséquent, la dégradation des performances est issue de divers facteurs intrinsèques (changements dans la structure du matériau) et extrinsèques (impuretés de surface, influence de l'électrolyte). L'oxyde lamellaire brut en sortie de synthèse peut subir des modifications de surface pour être protégé des agressions extérieures, principalement lors du cyclage mais également pendant le stockage.

### **II-2-c- Méthodes d'optimisation de la surface du matériau synthétisé**

Les trois principales stratégies de stabilisation sont les modifications par revêtement, dopage et lavage (Figure 1-26, (a)). Cela est d'autant plus intéressant que les nouveaux matériaux NMC étudiés pour des accumulateurs plus performants ont une durée de vie de plus en plus courte (Ni-rich, Li-rich NMC). Les revêtements créent une couche de protection physique encapsulant les particules secondaires et stabilisent ainsi le matériau en empêchant le dégagement d'oxygène et en le protégeant de l'interaction avec des réactifs externes, tels que HF ou les solvants de l'électrolyte. Le dopage augmente la stabilité structurale et thermique du matériau induisant une élévation du transport des ions lithium en raison de l'accroissement de la distance entre les feuillets par les dopants. Le dopage freine également la perte d'oxygène et la transition de phase. La dernière stratégie consiste à laver le matériau dans des solvants polaires pour éliminer les impuretés carbonates et/ou alcalines de surface. Ces traitements sont connus et largement utilisés par les industriels, et deviennent incontournables pour les matériaux riches en nickel en raison de leur réactivité accrue par rapport aux autres matériaux d'électrode positive.

#### **- Le procédé de lavage**

Le lavage fait référence à l'élimination des contaminants de surface du matériau d'électrode par de l'eau [119]. Ces contaminations sont généralement des sels de lithium résiduels (LiOH ou  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), provenant de l'excès de réactifs de lithium nécessaire pour assurer un produit stœchiométrique et d'un stockage du matériau dans l'air. Chacun de ces composés de lithium résiduels est accompagné de propriétés indésirables lors de la fabrication et de l'exploitation des accumulateurs Li-ion. Les impuretés carbonatées dégagent du  $\text{CO}_2$  pendant le fonctionnement de la cellule et se sont avérées être les principaux contributeurs au gazage dans les premiers cycles. Ces contaminants réduisent la durée de conservation (stockage dans des conditions ambiantes ou dans un électrolyte) des oxydes riches en nickel en raison de leur

propre hygroscopie. En conséquence, l'élimination de ces impuretés de surface est cruciale pour améliorer les propriétés de stockage et de sécurité des NCM et NCA riches en nickel.

Une fois le matériau lavé des impuretés de surface, sa stabilité thermique diminue et sa surface devient plus instable vis-à-vis de l'humidité et de l'air (l'oxygène et le dioxyde de carbone). Les composés enlevés par le lavage avaient une faible conductivité électronique mais protégeaient néanmoins la surface mais de manière inégale et incontrôlée [119]. C'est pourquoi il est souvent proposé, à la suite de l'étape de lavage, une étape de revêtement. La fonction principale des revêtements sur les matériaux d'électrode positive est une protection passivante empêchant le contact direct avec l'électrolyte.

- Les revêtements

Le revêtement du matériau doit ralentir voire éliminer la formation de CEI et de gaz en empêchant l'oxydation de l'électrolyte par des espèces hautement réactives, tels que  $Ni^{4+}$ . En outre, le revêtement doit protéger le matériau actif des attaques de l'acide fluorhydrique soit en formant une barrière imperméable au HF, soit en réagissant avec celui-ci de manière irréversible et arrêter la réaction cyclique  $H_2O/HF$ . Afin d'assurer ces fonctions sans nuire aux performances du matériau protégé, la formation des revêtements doit être optimale (Figure 1-27).

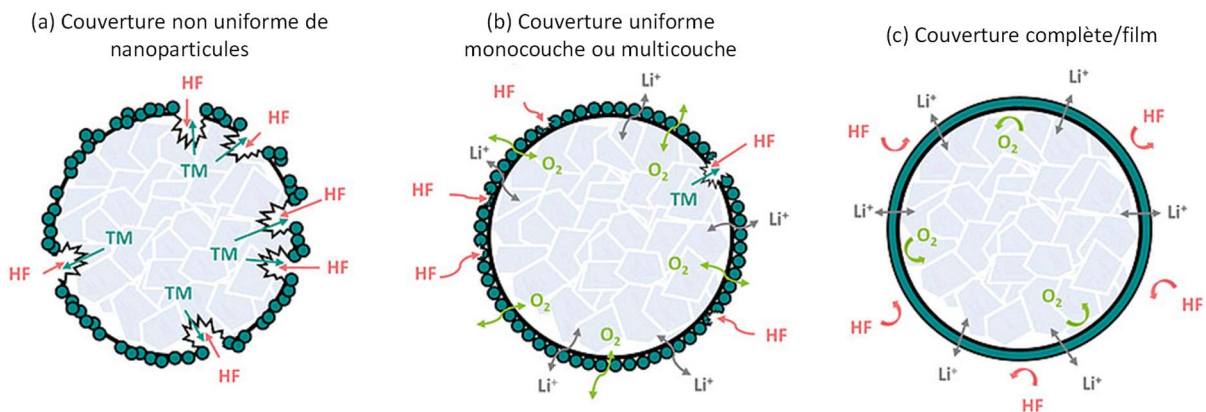


Figure 1-27 : Représentation schématique des morphologies de revêtement, de leur résistance potentielle à l'attaque de HF et des chemins de diffusion de  $Li^+$  et  $O_2$  possibles. [218].

Les matériaux de protection utilisés augmentent généralement l'impédance de la cellule du fait de leur caractère isolant et leur inertie électrochimique réduit la capacité spécifique de l'électrode. Ainsi, le revêtement idéal doit couvrir l'ensemble du matériau pour être efficace en empêchant tout contact entre le matériau actif et l'électrolyte. Il doit également être

suffisamment fin (de l'ordre de la dizaine de nanomètres d'épaisseur) pour laisser librement circuler les ions lithium à l'interface et ne pas ajouter une masse électrochimiquement inactive trop importante impactant la capacité spécifique de la cellule.

Les oxydes lamellaires à haute densité d'énergie (Ni-rich et Li-rich NMC) ajoutent un défi supplémentaire par rapport à leurs homologues de plus faible densité énergétique (LCO, NMC333). Leur capacité à délivrer plus d'énergie provoque inévitablement une différence de volume conséquente entre l'état lithié et l'état délithié. Le matériau protecteur doit résister aux contraintes mécaniques du matériau pendant le cyclage afin de ne pas se fissurer et laisser des surfaces de matériau actif exposées à l'électrolyte. Plusieurs méthodes de recouvrement ont été reportées dans la littérature se faisant par voie chimique en solution ou par voie gazeuse.

Le revêtement en solution est bien établi pour préparer des particules d'oxyde métallique ainsi que des composites mixtes avec un bon contrôle de la morphologie et de la taille des particules. Les dépôts de couche mince reportés sont majoritairement des oxydes de métaux tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ou des fluorures de métaux comme  $\text{CaF}_2$ , ou  $\text{AlF}_3$  [224]–[226]. Des méthodes comme le procédé sol-gel et le procédé solvothermal sont communément utilisés. Ce sont des moyens faciles à mettre en œuvre et donc aisément industrialisable [226]. En revanche, les dépôts sont généralement non uniformes et un mauvais contrôle comme une épaisseur trop important peut diminuer les performances de l'électrode [119], [226]. La diffusion des ions ainsi que la capacité massique de l'électrode peuvent être impactés car les matériaux de protection utilisés ne sont pas électrochimiquement actifs.

Une autre méthode est donc de recouvrir un matériau actif par un autre, moins sensible la dégradation par l'électrolyte. La structure cœur-coquille est la méthode la plus simple pour obtenir ce genre de matériau. C'est un revêtement d'une couche épaisse du matériau protecteur. Celui-ci doit assurer le transfert des ions lithium entre le matériau de cœur et la surface des particules. Pour cette raison, le matériau de protection est également un NMC mais avec une stœchiométrie moins riche en nickel remplacé par du manganèse et du cobalt par rapport au cœur [127]. Le cœur riche en nickel augmente la capacité du matériau actif alors que la surface riche en manganèse et en cobalt améliore la durée de vie de l'électrode [127], [227], [228]. Cependant, les variations de volume pendant le cyclage mènent à terme à la séparation du cœur et de la coquille de composition différente [229]. Une zone de « vide » est créée à l'interface, diminuant grandement la diffusion des ions lithium et la conductivité électronique du matériau composite.

Le dépôt par couche atomique (Atomic Layer Deposition : ALD) est une autre méthode intéressante. Le procédé consiste en des injections successives alternatives de précurseurs chimiques gazeux qui réagissent avec le substrat. C'est une technique de dépôt en couche par couche possédant une parfaite homogénéité et permettant un contrôle de l'épaisseur au niveau de l'Angström ainsi qu'une composition de film modulable. Elle a été utilisée pour la protection de NMC et NCA riches en nickel ou en lithium avec plusieurs matériaux : des oxydes comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  [125] ou  $\text{ZrO}_2$  [230], mais aussi des composés lithiés comme  $\text{LiAlO}_2$  [231],  $\text{LiAlF}_4$  [232] ou  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  [233]. Les couches ainsi déposées mesurent une dizaine de nanomètres avec une homogénéité parfaite du fait que les précurseurs se déposent sur toute la surface du matériau, expliquant la grande stabilité des matériaux recouverts reportés.

### - Les dopages et gradients de concentration

Une autre voie importante vers la modification des NMC est la substitution élémentaire ou dopage. Après une étape de revêtement, la poudre peut être chauffée à haute température afin que le matériau protecteur diffuse dans le matériau actif, créant ainsi un gradient de concentration. Le procédé standard commence par l'application d'un revêtement contenant le dopant sur les particules, qui sont ensuite chauffées à des températures comprises entre environ  $400^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  pour induire la diffusion du dopant dans la surface des particules sur des dizaines de nanomètres de profondeur, créant un gradient de concentration. La restriction de la substitution élémentaire à la région proche de la surface réduit la perte de capacité associée au dopage en masse d'éléments électrochimiquement inactifs et permet également l'incorporation de cations difficiles à coprécipiter avec le Ni, le Mn et le Co en raison des différences de solubilité. Des études sur le dopage des NMC riches en nickel ont été reportés avec l'utilisation d'oxydes de zirconium [234], d'aluminium [235], de manganèse [236], de niobium [237], de molybdène [238] ou encore de tungstène [239].

Alors que le dopage n'ajoute que quelques pourcents d'un élément à la structure du matériau actif, il est également possible de former un gradient de concentration entre deux phases de même structure cristalline [240]. Ces matériaux à gradient de concentration ont été étudiés afin d'éviter le problème de séparation de phases des structure cœur-coquille [227], [228]. Contrairement à celle-ci, le gradient de concentration forme une structure cohérente passant progressivement de la composition du cœur à la composition de la coquille en surface. De cette manière, Xu et ses collaborateurs ont synthétisé un NMC dont la composition de cœur était riche en nickel et la surface riche en manganèse [228]. Pour cela, l'ajout des métaux de

transition est contrôlé pendant l'étape de coprécipitation où les particules croissent avec de plus en plus de manganèse et de moins en moins de nickel. Une autre méthode est de partir d'un matériau de structure cœur-coquille et de laisser la diffusion solide à haute température former un gradient à l'interface. En effet, l'équipe de Li a observé par EDX l'interdiffusion des métaux entre le cœur et la coquille pendant le traitement thermique à 900°C de plusieurs oxydes lamellaires riche en nickel au cœur et riche en cobalt ou manganèse en surface (Figure 1-28) [241]. Ces matériaux sont toujours à l'étude mais certaines publications reportent une diffusion des métaux de transition pendant le traitement thermique où le matériau tend à s'homogénéiser.

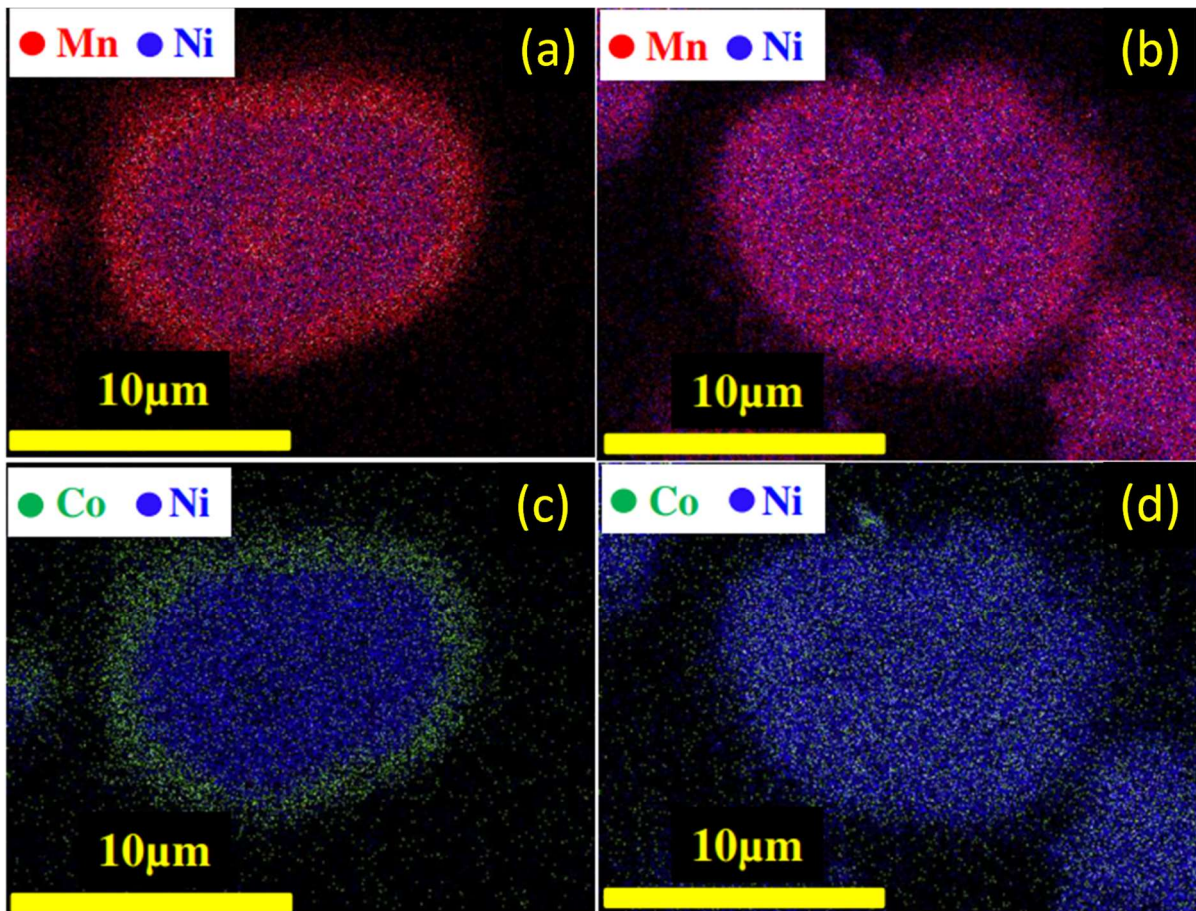


Figure 1-28 : Cartographie EDX du matériau cœur-coquille (a) & (c) avant le traitement thermique et (b) & (d) à la fin de la synthèse [241].

### III - Conclusion de l'étude bibliographique

Après avoir effectué une large étude bibliographique sur l'ensemble des données présentes sur le sujet, un cadre pour les travaux à réaliser lors de cette collaboration CIFRE a pu être défini.

Premièrement, en ce qui concerne le matériau à l'étude, les oxydes lamellaires à base de nickel, manganèse et cobalt sont des matériaux de choix à étudier pour une application industrielle (Tableau 1-3). En effet, ils sont déjà très largement étudiés et commercialement répandus dans des secteurs de grand intérêt tels que les véhicules électriques et hybrides et l'électronique portable. En outre, cette famille de matériaux reste prometteuse à court terme avec les stœchiométries riches en nickel et à moyen terme avec celles riches en lithium et manganèse. Enfin, ces matériaux sont particulièrement intéressants d'un point de vue économique pour la société Nanoe avec une gamme de prix en adéquation avec ses capacités de production intermédiaire, notamment dans le cadre de composition sur-mesure permettant de mettre en avant la capacité d'adaptation rapide au besoin du client et la flexibilité de la société.

Tableau 1-3 : Caractéristiques électrochimiques, prix de vente et applications visées des principaux matériaux d'électrodes commerciales pour accumulateur Li-ion [80].

Matériau	Capacité (mAh.g <sup>-1</sup> )	Potentiel (V vs Li <sup>+</sup> /Li)	Densité d'énergie (Wh/kg)	Cout (\$/kg)	Applications commerciales
LCO (LiCoO <sub>2</sub> )	150	3,8	570	55	Électronique portable
NCA (LiNi <sub>0,80</sub> Co <sub>0,15</sub> Al <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub> )	190	3,7	703	35	Véhicules électriques
NMC333 (LiNi <sub>0,33</sub> Mn <sub>0,33</sub> Co <sub>0,33</sub> O <sub>2</sub> )	170	3,7	629	33	Véhicules électriques et hybrides
NMC532 (LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,3</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> )	175	3,7	648	33	Véhicules électriques
LFP (LiFePO <sub>4</sub> )	160	3,4	544	20	Véhicules hybrides
LMO (LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	130	4,1	533	12	Outils électroportatifs

Deuxièmement, ces travaux de thèse reposent sur la mise en place d'un procédé alternatif au procédé traditionnel de coprécipitation, très largement prépondérant. Il permet une synthèse en continue en utilisant des équipements industriels et l'obtention d'un matériau de



## Chapitre 1 : Etude bibliographique

qualité ainsi qu'un bon contrôle de la morphologie (Tableau 1-4). En revanche, ce procédé a le défaut de rejeter les métaux dissous n'ayant pas réagi et devant être traités. Le procédé hydrothermal permet l'obtention d'une phase pure et une morphologie contrôlée de manière plus efficace que la coprécipitation. Cependant, il est difficile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle du fait de la nécessité de mettre le système sous pression et de l'impossibilité de produire en continu. La méthode utilisée efficacement pour les premiers oxydes lamellaires ne contenant qu'un seul métal de transition comme le LCO ( $\text{LiCoO}_2$ ) était une synthèse céramique, c'est-à-dire le mélange et le broyage des précurseurs solides avant un traitement à haute température. Ce procédé est repris et optimisé par la société Nanoe pour la synthèse des NMC car il est envisageable à l'échelle industrielle, moins coûteux et ne rejette aucun déchet nécessitant d'être traités. Cet aspect n'est pas négligeable pour une production en Europe, dans un pays comme la France. En effet, les réglementations sur les déchets chimiques sont strictes et le coût de traitement est plus important que dans les pays d'Asie de l'Est.

Tableau 1-4 : Caractéristiques des méthodes de synthèse d'oxydes lamellaires.

Méthode de synthèse	Homogénéité de la composition	Contrôle de la morphologie	Facilité de mise en œuvre industrielle	Déchets à traiter
Coprécipitation	++	++	Oui	Oui
Hydrothermale	++	++	Non	Oui
Céramique	=	+	Oui	Non

Le procédé céramique présente tous les atouts économiques et environnementaux pour une application industrielle. Le but de ces travaux de thèse est d'optimiser cette méthode de synthèse afin d'obtenir des oxydes lamellaires NMC de qualité égale voire supérieure aux matériaux réalisables par coprécipitation. Idéalement, le procédé permettrait de produire des NMC avec des compositions variables allant du NMC333 à des compositions plus riches en nickel comme du NMC622 ou du NMC811. Pour ces compositions plus instables face à l'électrolyte, des traitements supplémentaires de protection pourraient être envisagés.

## **Chapitre 2 : Procédé de synthèse et caractérisations**



## **Introduction du chapitre**

Ce deuxième chapitre décrit l'ensemble des méthodes et des équipements utilisés, de la synthèse aux différentes caractérisations, des matériaux pour réaliser les travaux de la thèse.

La première partie de ce chapitre traite des mécanismes réactionnels de chaque étape du procédé de fabrication développé et optimisé pour ces travaux et dresse un bilan des points forts et des points d'amélioration de cette méthode.

La seconde partie détaille l'ensemble des techniques de caractérisation physico-chimique utilisées pour ces travaux et appliquées aux matériaux synthétisés. Enfin, les étapes de mise en forme de la poudre en électrode, de conception des cellules de test et de caractérisations électrochimiques sont explicitées.

## I – Procédé de synthèse développé

Le procédé utilisé et développé est une synthèse par voie solide impliquant un mélange des précurseurs métalliques sous formes de carbonates et d'oxydes (Figure 2-1).

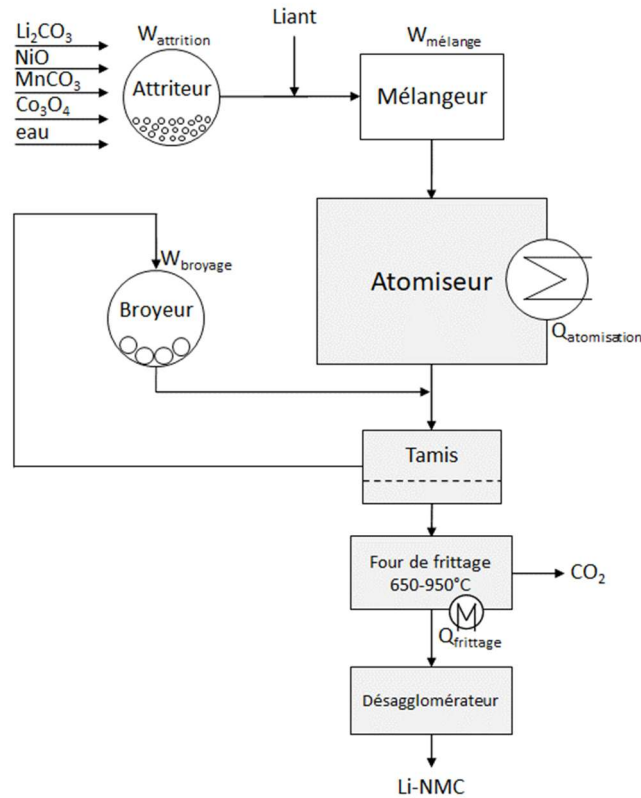
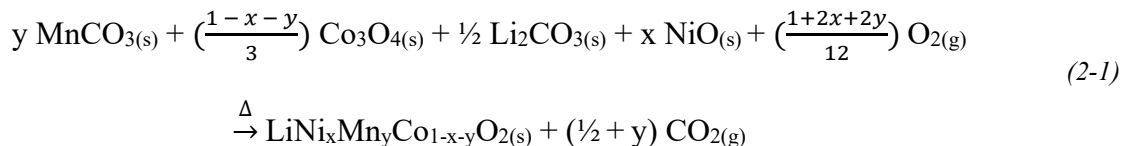


Figure 2-1 : Schéma du procédé de synthèse développé chez Nanoe à l'échelle industrielle

Le mélange de précurseurs est broyé en voie liquide par un broyage à bille. Un polymère servant de liant est ensuite ajouté à la suspension avant le séchage par atomisation, pour la structuration en assurant la tenue mécanique des agglomérats séchés. La suite du processus est identique au procédé en solution, la poudre est tamisée puis subit un traitement thermique sous air à haute température (de 650°C et 950°C) en suivant l'équation bilan (2-1).



Dans cette première partie, le procédé de fabrication sera décomposé de manière à expliciter le rôle et les paramètres clés de chacune des étapes réactionnelles. Ainsi il sera abordé l'étape initiale de mélange et de broyage, l'étape de structuration et de séchage par atomisation puis le traitement thermique final.

## I-1 – Broyage et homogénéisation du mélange

La première étape du procédé consiste à peser, mélanger et broyer un mélange des précurseurs introduit dans des proportions stœchiométrique correspondant à la phase finale  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  désirée en suivant l'équation (2-1). Les précurseurs étudiés ici sont l'oxyde de nickel (II) (CAS : 1313-99-1 ; Ceradel ; pureté > 96%), le carbonate de manganèse (II) (CAS : 598-62-9 ; Ceradel ; > 92%), l'oxyde de cobalt (II, III) (CAS : 1308-06-1 ; Ceradel ; pureté = 99%) et le carbonate de lithium (CAS : 554-13-2 ; Alfa Aesar ; pureté = 99%).

### I-1-a – Fonction et caractéristiques

Le broyage (ou fragmentation) consiste à soumettre les solides à broyer à une contrainte créée par des forces de contact [242], [243]. Le champ de contraintes résultant doit dégager une énergie suffisante pour fracturer le matériau. L'énergie requise pour broyer les matériaux dépend de leurs paramètres intrinsèques qui déterminent leur comportement lors de la déformation. Le champ de contraintes, auquel sont soumis les solides, joue sur les discontinuités pour initier et propager des fissures [244]. Un solide ayant une surface très lisse et n'ayant aucune discontinuité interne est beaucoup plus difficile à broyer par rapport à un solide ayant une surface rugueuse ou présentant une discontinuité dans sa composition ou structuration interne. La distribution des fissures engendrées détermine la dimension, la formes des fragments et la nature des nouvelles surfaces créées.

Le broyage peut s'effectuer en voie sèche (sans solvant) ou en voie humide (dans un solvant solubilisant ou non le(s) solide(s) [242]. Contrairement à la voie sèche, la fragmentation en voie humide empêche l'agglomération des poudres et accélère la mise en équilibre entre solide et solution : tout cela facilite et améliore l'homogénéisation du mélange [245]. De plus, le solvant permet une dissipation plus efficace de la chaleur dégagée par le broyage empêchant des réactions locales non-désirées de se produire. Le broyage permet également d'accélérer la dissolution du solide si celui-ci est soluble dans le solvant utilisé.

En fonction de la taille des solides à broyer, la fragmentation est qualifiée de grossière (taille des solides supérieure au millimètre), fine (taille comprise entre le millimètre et 20-30  $\mu\text{m}$ ) ou ultrafine (taille inférieure à 20-30  $\mu\text{m}$ ). De nombreux appareils de broyage existent pour réaliser ces différentes fragmentations [243], [246]. Les appareils de fragmentation grossière sont des concasseurs dans lesquels le solide est broyé entre des mâchoires, des cylindres ou des

cônes. Les appareils de broyage fin et ultrafin sont classables en 2 catégories : les broyeurs avec ou sans corps broyants libres. Les broyeurs sans corps broyants libres s'apparentent aux concasseurs mais permettent d'obtenir des solides plus fins. Les broyeurs à corps broyants libres sont constitués d'une chambre cylindrique tournant autour d'un axe horizontal. Les corps peuvent être des boulets, des barres ou des galets. Ce sont également les seuls appareils à pouvoir broyer en voie humide [243].

Les broyeurs utilisés dans le cadre de cette thèse sont des broyeurs à corps broyants libres. Le paramètre principal de ce type de fragmentation est la taille des billes utilisées. Pour que le broyage soit efficace, les billes doivent être plus grosses que les particules à broyer. Une limite en taille minimum atteignable en fonction du diamètre des billes est observée. Une règle grossière impose une taille minimum comprise entre  $\frac{1}{1\ 000}$  et  $\frac{1}{5\ 000}$  du diamètre des billes utilisés [247]. Par exemple, avec des billes de 1 mm, le solide broyé est généralement obtenu entre 100 et 500 nm. L'efficacité de broyage diminuant fortement lorsque la taille du composé broyé s'approche de la limite en taille atteignable, il n'est pas rare d'avoir dans l'industrie plusieurs étapes de fragmentation consécutives en diminuant petit à petit la taille des billes de broyage [248].

Le temps de broyage n'a pas une incidence critique sur la taille des particules finales mais plutôt sur la distribution en taille qui s'effectue de manière bimodale [249]. Au cours du broyage la densité de population des particules initiales va diminuer avec la croissance de celle des particules finales. Ainsi, grâce à un suivi par diffusion dynamique de la lumière (DLS), il est possible de déterminer le temps de broyage nécessaire pour que l'ensemble des particules soient fragmentées (Figure 2-2). D'un point de vue industriel, déterminer avec précision le temps de broyage permet de ne pas consommer de l'énergie inutilement sachant que le broyage est très énergivore.

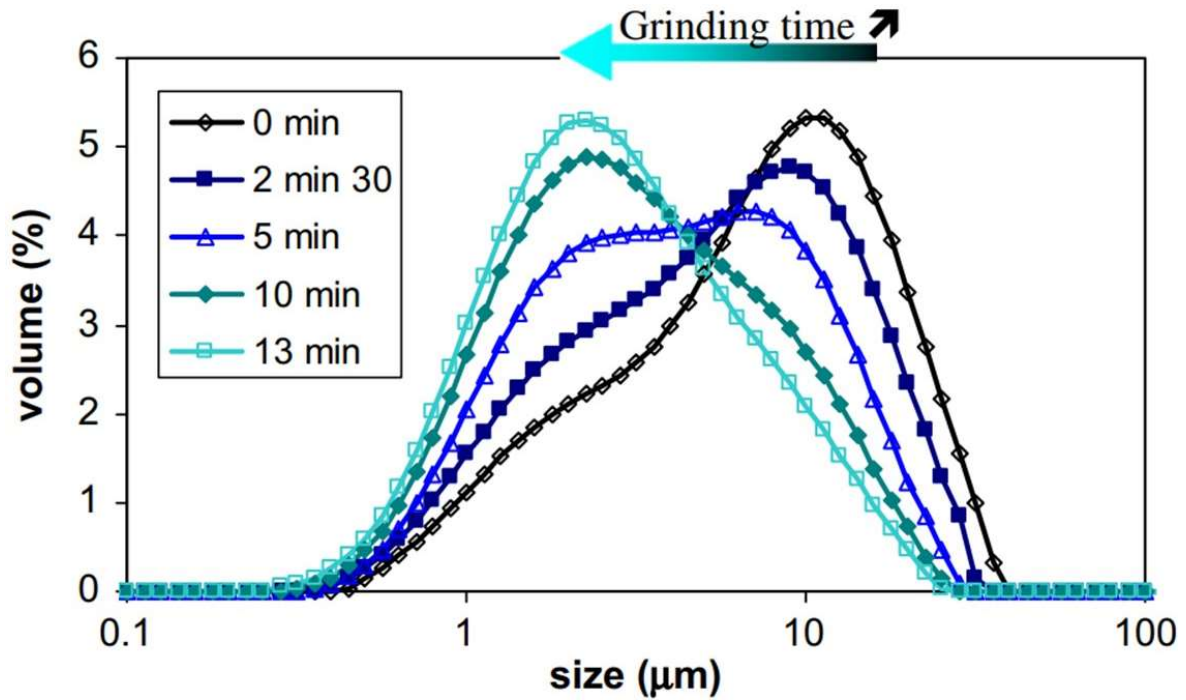


Figure 2-2 : Evolution bimodale de la distribution en taille des particules solides au cours du broyage [249].

### I-1-b- Broyage des précurseurs de NMC

La synthèse implique la mise en contact intime de 4 précurseurs impliquant des métaux de transition à l'état solide sous forme d'oxyde ou carbonate. La littérature a montré qu'un degré d'homogénéisation trop faible ou un broyage trop grossier de ces précurseurs entraîne fatalement la synthèse de plusieurs phases distinctes et indésirables en quantité non négligeable [159]. Par conséquent, cette étape est cruciale pour le reste du procédé. En sortie, les précurseurs formeraient idéalement un mélange intime à l'échelle nanométrique et présenteraient une distribution en taille suffisamment fine leur permettant de réagir intégralement pendant le traitement thermique (Figure 2-3).



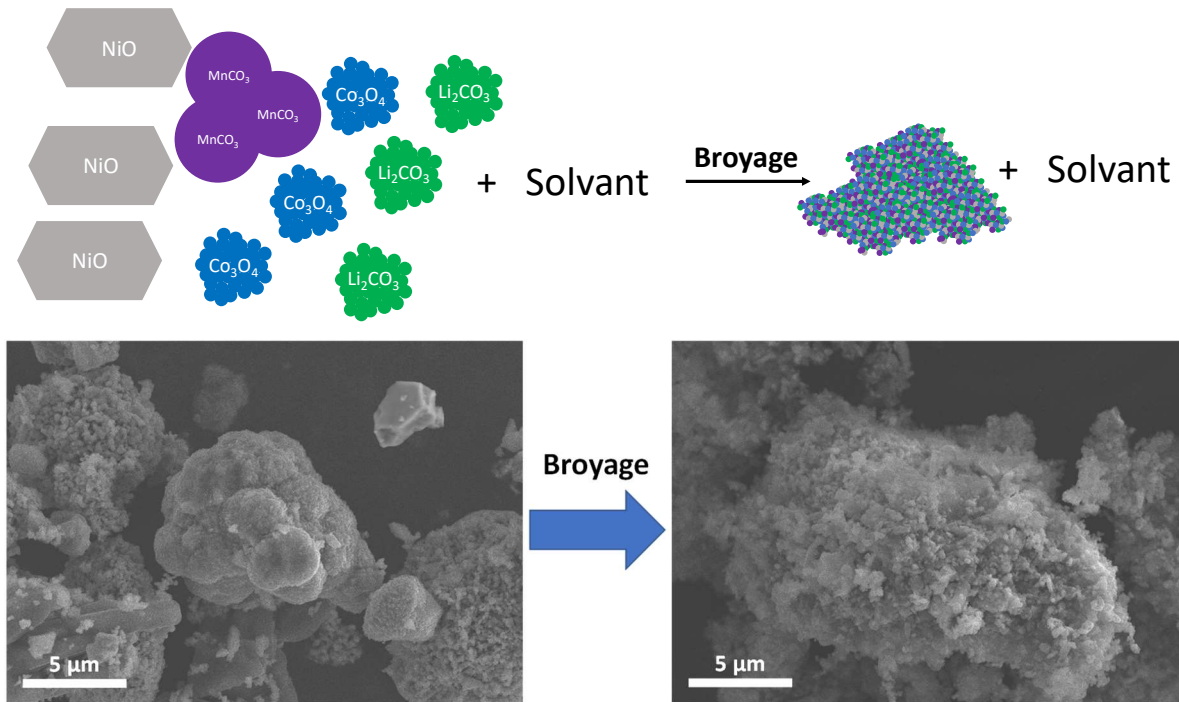


Figure 2-3 : Schéma et images MEB illustrant le broyage et l'homogénéisation par attrition. Les quatre précurseurs sont mélangés et leur taille est considérablement réduite dans la suspension finale.

Expérimentalement, les poudres de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnCO<sub>3</sub> et NiO sont pesées (200 g au total) et versés dans un solvant (eau ou isopropanol) puis homogénéisées au tourne-jarre avec des boulets de 2 à 3 cm de diamètre. Cela permet de mouiller la poudre dans le solvant, d'effectuer une première homogénéisation et un broyage fin par compression, cisaillement et impact pour atteindre une taille des précurseurs n'excédant pas 20 µm [243]. Un broyage supplémentaire par attrition peut être effectué afin de descendre davantage la taille des précurseurs. L'attrition est l'usure des particules par frottement des billes de broyage. Dans ce cas, un broyage et une première homogénéisation au tourne-jarre permet également de limiter la présence de gros agglomérat de précurseur qui pourrait rapidement boucher le filtre en sortie de chambre d'attrition. La suspension est alors versée dans la cuve d'alimentation de l'attriteur.

Celui-ci se compose d'une chambre de broyage et d'une cuve d'alimentation entre lesquels la suspension circule à travers des tuyaux à l'aide d'une pompe péristaltique (Figure 2-4, a). La chambre de broyage cylindrique est fixe avec un axe central tournant à cannelures (rotor) afin d'entraîner les billes de broyage dans sa rotation (Figure 2-4, b). Une pompe apporte en permanence de la suspension (ou barbotine) dans la chambre et un tamis en sortie permet de conserver les billes à l'intérieur de l'enceinte en laissant passer seulement cette barbotine qui circule alors entre la chambre de broyage et un récipient de stockage.

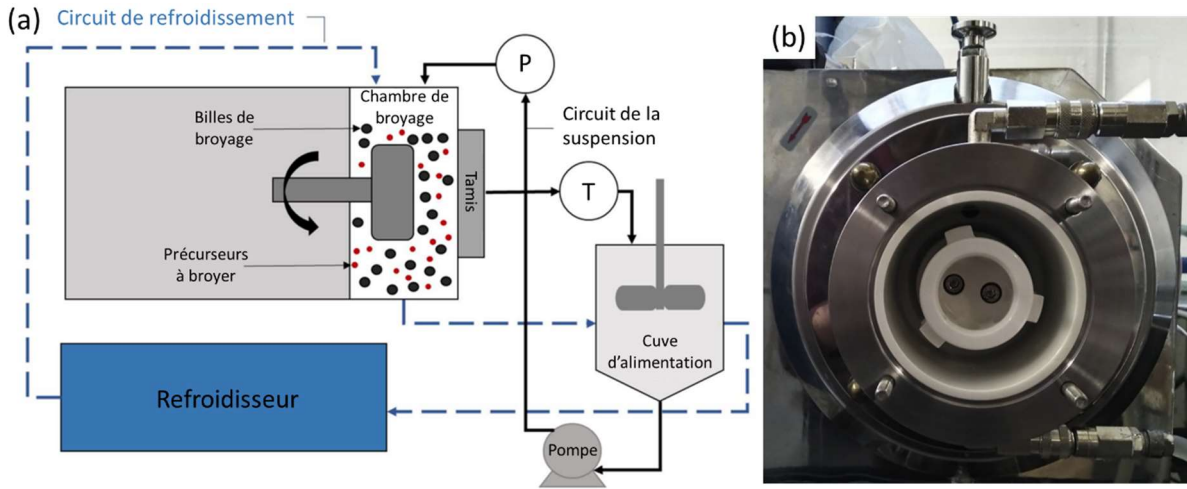


Figure 2-4 : (a) Schéma de fonctionnement de l'attriteur [250], P et T représentent le manomètre et le thermomètre respectivement ; (b) Photo de l'intérieur de la chambre de broyage en céramique [251].

L'intérieur de la chambre ainsi que les billes sont en zircone, une céramique ayant une excellente résistance à l'usure. Cela assure un minimum d'impuretés issues de l'appareil de broyage. Dans ce type de configuration, l'agitation intense des billes de zircone dans la barbotine broie par attrition les précurseurs. Un circuit de refroidissement connecté à un refroidisseur circule en double paroi autour de la chambre et de la cuve pour dissiper la chaleur émise par la fragmentation. Un manomètre en amont et un thermomètre en aval de la chambre en série sur le circuit de circulation de la barbotine permettent de contrôler la pression et la température. Cela permet de détecter d'éventuels problèmes comme des bouchons ou un défaut de refroidissement pouvant entraîner un emballement thermique du système induisant une défaillance ou une usure prématurée de l'installation.

La vitesse de rotation de l'axe dans la chambre peut être contrôlée. Naturellement, augmenter la vitesse de rotation permet de diminuer le temps de broyage pour une taille finale visée. Avec une vitesse de 4 000 t/min, les précurseurs carbonate et oxyde sont en général intégralement broyés aux alentours de 300 nm en 2h. Cette mesure est faite par DLS en prélevant des échantillons de barbotine ponctuellement au cours de l'attrition. Au bout de 2h, il n'y a plus de particules de taille initiale détectées. D'autres informations sont affichées par l'appareil au cours du broyage telles que l'ampérage et la tension du moteur. Ces informations permettent de calculer la puissance moteur (produit de l'ampérage et de la tension) et ainsi de remonter à l'énergie totale nécessaire pour effectuer la fragmentation (produit de la puissance du moteur et du temps de broyage). Cela permet également d'observer l'évolution de la vitesse de broyage au cours du temps : en effet, la puissance développée par le moteur est importante au début et décroît progressivement. La diminution, à vitesse de rotation fixe, de la résistance

mécanique appliquée au rotor par la barbotine est un signe que de moins en moins de particules subissent un broyage. La taille moyenne des particules suit une tendance logarithmique décroissante au cours du temps partant de 10-15  $\mu\text{m}$  et se rapprochant de 300 nm.

Réduire la taille des particules augmente considérablement leur surface spécifique, agissant sur la rhéologie de la suspension qui devient alors plus visqueuse. La suspension s'écoule plus difficilement, pouvant rendre le broyage moins efficace et empêcher la pompe d'assurer la circulation. C'est pour cette raison que le liant (utilisé pour la tenue des agglomérats pendant l'atomisation) est ajouté après le broyage car il rendrait la suspension davantage visqueuse. La quantité de solvant initiale se doit donc d'être suffisante pour compenser cette prise en masse de la barbotine au cours du temps. Cette quantité est estimée expérimentalement en faisant varier le taux de masse sèche (TMS).

### **I-2- Séchage et structuration par atomisation**

A l'issue du broyage, les précurseurs sont broyés à l'échelle nanométrique sous la forme d'une barbotine homogène et stable à l'échelle de quelques jours. La prochaine étape consiste à sécher et structurer le matériau en agglomérats sphériques par atomisation. La Figure 2-5 illustre le schéma général d'un atomiseur et les différentes étapes de l'atomisation.

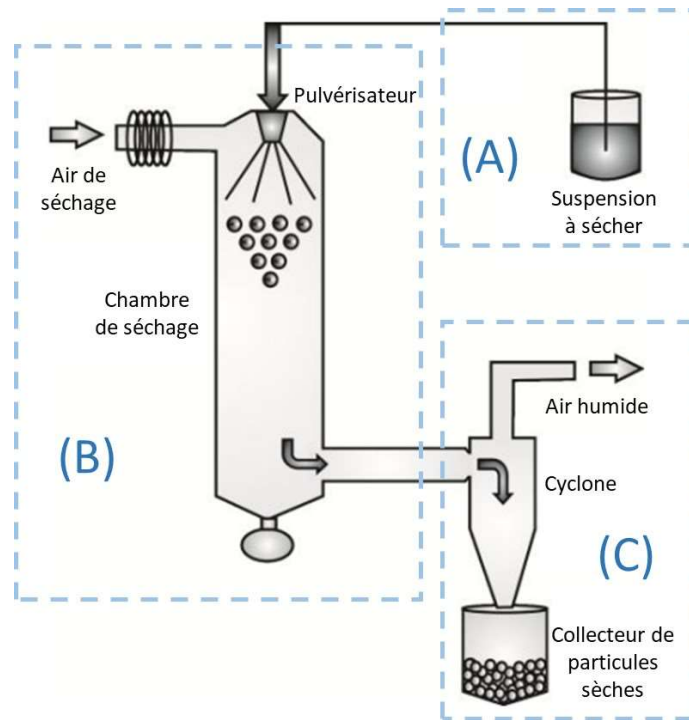


Figure 2-5 : Schéma général d'un atomiseur composé de 3 parties : (A) la barbotine, (B) la chambre d'atomisation et (C) le cyclone (d'après Sosnik and Seremeta, 2015).

## I-2-a- Principe de fonctionnement

### - Formulation de la barbotine

Avant de procéder au séchage des particules, les propriétés de la barbotine doivent être modifiées en fonction de la morphologie désirée des agglomérats en sortie de séchage (Figure 2-5, (A)). Cela a pour but d'optimiser sa viscosité et son homogénéité ainsi que la densité du solide séché. Le premier paramètre à contrôler est le taux de masse sèche (TMS) qui est la quantité de solide par rapport à la masse totale solide + liquide. Augmenter le TMS augmente généralement la densité des particules sèches [253]. Un premier problème se pose alors, la viscosité augmente avec le TMS car moins de solvant est disponible.

Après un broyage à haute énergie, la taille nanométrique des particules obtenues fait qu'elles développent une grande surface spécifique. En suspension, ces particules développent des charges de surface, en interaction avec le solvant, influant sur la stabilité de la barbotine. Une suspension est définie comme stable lorsque les nanoparticules résistent l'agrégation et à la floculation. Une suspension instable entraîne des variations locales de TMS et donc des inhomogénéités de particules en sortie d'atomisation [254].

Il est possible de déterminer la stabilité de la barbotine en mesurant le potentiel zêta  $\zeta$  proportionnel à l'intensité des forces électrostatiques entre les particules. Généralement, un potentiel zêta supérieur à 30 mV (en valeur absolue) définit une suspension colloïdale stable [209]. Pour éviter les variations de TMS, soit la barbotine est agitée vivement pendant l'atomisation si elle n'est pas trop instable, soit la suspension est modifiée. Par exemple, faire varier le pH permet de modifier les charges en surface et donc le potentiel zêta de la suspension. Un autre moyen est l'ajout d'un additif appelé dispersant (le plus souvent un tensioactif). Son rôle est de modifier les charges de surface des solides et ainsi de s'éloigner du point isoélectrique (soit un potentiel  $\zeta$  nul).

Le choix approprié d'un liant organique d'agglomération (un polymère) est une étape stratégique et délicate dont dépend le bon déroulement de la structuration lors du séchage [255]. D'abord, selon la nature chimique du liant, des liens physiques ou chimiques se forment avec le solide distinguant les liants inertes des liants réactifs. Le liant inerte ne forme que des interactions faibles comme des liaisons hydrogènes, c'est le cas de l'alcool polyvinylique (PVA) en interaction avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [256]. A l'inverse, les liants réactifs tel que l'acide polyacrylique (PAA) forment des liaisons covalentes avec l'alumine [257].

Ensuite, la teneur et l'épaisseur de la couche de liant joue un rôle sur les propriétés mécaniques de l'agglomérats séchée [255], [257]. Un liant épais assure la résistance mécanique des agglomérats par le composant cohésif de la force de liaison en encapsulant les agglomérats de poudre. Dans le cas d'un liant fin, c'est le composant adhésif qui est prépondérant et celui-ci crée des ponts entre les particules solides. Dans tous les cas, le liant doit être bien réparti dans l'ensemble de la suspension pour une bonne cohésion des particules. Pour obtenir une couche fine, la quantité de liant ne doit pas dépasser les 2% massique par rapport à la quantité de solide. Pour obtenir une couche plus épaisse et une meilleure tenue mécanique, une quantité plus importante de liant doit être ajoutée.

Enfin, le liant doit être soluble dans le solvant utilisé (PVA ou PAA dans l'eau ou PVB dans un alcool par exemple) mais celui-ci est imposé par la nature des matériaux à agglomérer. De manière général, les solvant aqueux sont préférés aux solvants organiques pour des raisons pratiques et environnementales. Ainsi, le choix du liant doit être pensé après celui du solvant.

### - Le séchage par atomisation

Une fois le liant choisi, ajouté et mélangé, l'étape de séchage peut avoir lieu (Figure 2-5, (B)). La structuration décrite est une granulation en voie humide, un procédé dans lequel de

finies particules solides, dispersés dans un milieu liquide, sont assemblés pour former des particules de plus grosse taille dont il est possible de contrôler la taille, la forme ou la densité [258]. Ces dernières sont appelées agglomérats ou granules. Cet assemblage est réalisable grâce à la cohésion des particules qu'il faut créer et/ou intensifier lors de la granulation. Il existe 2 approches pour effectuer la granulation humide. Premièrement, la pulvérisation d'un solvant contenant le liant dissous directement sur la poudre sèche avant ou pendant la granulation pour renforcer leur cohésion. Deuxièmement, la formation et le séchage de gouttelettes de suspension contenant le solide et le liant dans un solvant. Le séchage par atomisation utilise la seconde approche et suit idéalement l'étape de broyage pour laquelle la poudre est déjà en suspension dans un solvant.

Le séchage par atomisation (ou par pulvérisation) consiste en l'obtention d'un solide divisé (poudre), par la mise en contact d'un gaz chaud et d'un fluide dispersé sous forme de fines gouttelettes. Il s'agit d'un procédé de séchage par entraînement dans lequel les gouttelettes sont séchées rapidement en une poudre structurée. Cela grâce à la grande surface de contact engendrée par la pulvérisation et aux bons coefficients d'échange de chaleur avec l'air chaud. La poudre séchée est récupérée par l'intermédiaire d'un cyclone à l'intérieur duquel la poudre tombe par gravité au fond d'un récipient alors que le courant d'air humide est évacué. En général, selon la teneur initiale en matière sèche, les propriétés physiques du solide et les conditions opératoires, la taille des particules finales peut varier entre quelques micromètres et quelques centaines de micromètres.

L'atomisation peut se diviser en quatre étapes successives : la pulvérisation de la suspension, la mise en contact des gouttelettes formées avec le gaz de séchage, le séchage en lui-même et la récupération du solide formé. Chaque étape peut intervenir de manière plus ou moins significative sur les propriétés finales du solide sec d'où la nécessité de contrôler certaines variables importantes (Tableau 2-1). D'abord, plus l'énergie apportée pour la pulvérisation est élevée, plus les gouttelettes seront petites entraînant la formation d'un solide plus dense [259], [260]. Cette énergie est apportée par la vitesse de rotation dans le cas d'une turbine ou par pression de l'air de poussée dans le cas d'une buse. L'augmentation du débit de la suspension amène la formation de particules solides plus grosses. Le débit d'air de séchage, quant à lui, contrôle le temps de séjour du produit dans la chambre de séchage. Un temps de séjour court peut être un paramètre fondamental pour le séchage de matériaux thermosensibles. D'un autre côté, diminuer la vitesse de l'air de séchage dans l'enceinte augmente le temps de séjour mais favorise également la récupération du solide (augmentation du rendement de

l'atomisation). Enfin, la température d'entrée joue un rôle sur la capacité d'évaporation de l'enceinte. L'augmenter améliore le rendement énergétique du procédé mais les solides obtenus sont généralement moins denses. Il est donc important d'adapter les paramètres en fonction du solide à sécher et des propriétés désirées du produit séché.

Tableau 2-1 : Récapitulatif de l'effet des paramètres expérimentaux d'atomisation sur la taille des gouttes en sortie de pulvérisateur et sur la densité du solide sec.

Paramètre	Taille des gouttes	Densité du solide
<b>Energie de pulvérisation</b>	↘	↗
<b>Taux de masse sèche</b>	↗	↗
<b>Débit suspension</b>	↗	=
<b>Température d'entrée</b>	=	↘

Pour la pulvérisation, il existe deux catégories de pulvérisateur : les atomiseurs rotatifs (turbines) et les buses de pulvérisation. Les atomiseurs rotatifs sont préférés pour des applications industrielles à grande échelle car ils ont des capacités évaporatoires supérieures à  $3000 \text{ kg.h}^{-1}$  et peuvent avoir des débits allant jusque  $6 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$  contrairement aux buses [259], [261]. En revanche, des contraintes liées à la géométrie de l'enceinte de séchage existent. En effet, en sortie de turbine, les gouttelettes possèdent une énergie cinétique les faisant s'éloigner du centre avec la force centrifuge. Une chambre plus large, pouvant atteindre plusieurs dizaines voire centaines de mètre cube est alors nécessaire pour éviter que ces gouttelettes ne soient directement projetées contre les parois avant le séchage complet (Figure 2-6, (c) & (d)). La trajectoire du spray dans le cas de la buse étant dirigée vers l'avant, l'enceinte d'atomisation prend en générale une forme plus allongée (Figure 2-6, (a) & (b)). Il est ainsi aisé de reconnaître le type de pulvérisateur utilisé en observant la forme de la chambre.

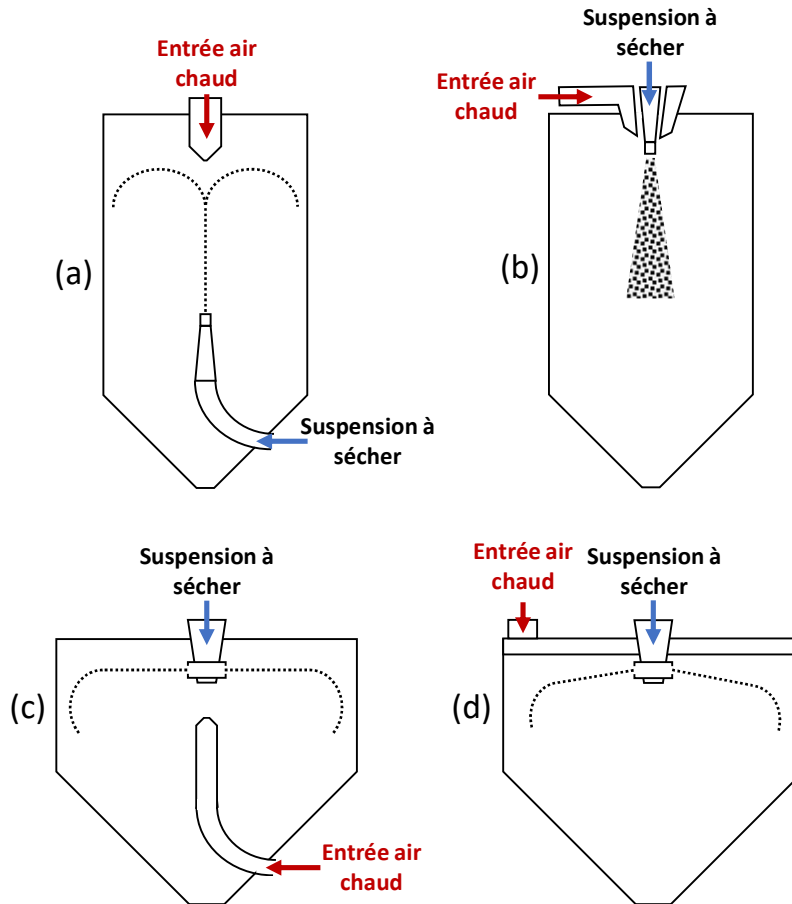


Figure 2-6 : Exemples de position relative du pulvérisateur et de l'arrivée d'air : (a) buse en courants mixtes (contre-courant au début puis co-courant lorsque le jet redescend), (b) buse en co-courant, (c) turbine en contre-courant et (d) turbine en co-courant (d'après Gomez and Saleh, 2012).

La mise en contact de l'air chaud avec les gouttelettes est un autre paramètre important car il doit non seulement optimiser le séchage mais également contrôler la trajectoire des gouttelettes pour éviter leur dépôt sur les parois. Par conséquent, la suspension pulvérisée doit sécher avant d'entrer en contact avec les parois et pour cela plusieurs dispositifs différents sont présents suivant le type d'atomiseur choisi (Figure 2-6). Comme cité précédemment, la taille et la forme des chambres de séchage jouent un rôle en augmentant la distance que parcourent les gouttelettes. La disposition de l'entrée d'air chaud par rapport au pulvérisateur est choisie en fonction du type de solide à sécher : co-courant pour des produits sensibles à la température ou contre-courant pour un séchage plus efficace. La position du ventilateur permet en amont de pousser l'air chaud dans l'enceinte et améliorer l'efficacité du séchage ou permet en aval de tirer l'air et les gouttelettes/particules en les dirigeant vers la sortie plutôt qu'en direction des parois.

Aussitôt que le gaz chaud est mis en contact avec la suspension pulvérisée, l'évaporation commence à la surface des gouttelettes. La morphologie du produit sec obtenu est directement



reliée à l'échauffement du produit durant le séchage. En fonction de la nature intrinsèque de la suspension et de la cinétique de séchage, les solides obtenus ont des formes sphériques, ovoïdales, creuses, toroïdales, etc. (Figure 2-7) [262], [263]. L'air d'entrée est chaud et se sature en solvant alors que la suspension s'assèche. Le courant d'air devient alors humide et est mélangé aux agglomérats de poudre solide sec (ou avec encore très peu de solvant).

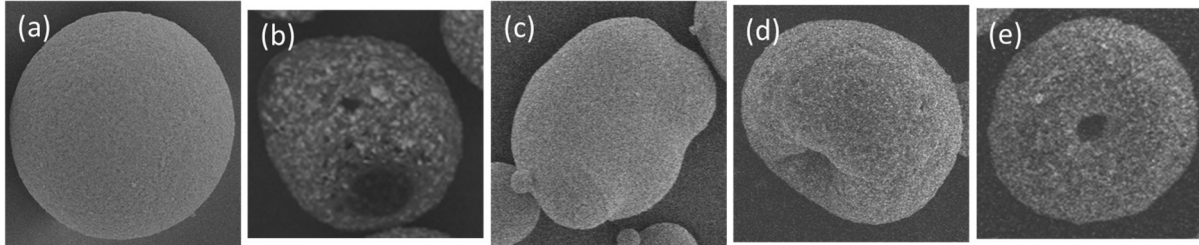


Figure 2-7 : Images MEB des morphologies d'agglomérat obtenue par atomisation sous certaines conditions : (a) sphérique pleine, (b) sphérique creuse, (c) patatoïdale, (d) concave et (e) toroïdale.

Il existe plusieurs configurations de séchage dépendant du circuit suivi par l'air de séchage : cycle ouvert, cycle fermé et d'autres solutions intermédiaires [259], [261]. Le plus répandu est le cycle ouvert dans lequel le gaz utilisé est directement l'air atmosphérique chauffé. Lorsque le solvant à évaporer est l'eau, c'est la configuration la plus simple à mettre en place et l'eau peut être rejetée dans l'atmosphère sans problème. Le cycle fermé à l'inverse consiste à recycler le gaz utilisé dans une chambre étanche (généralement de l'azote pour ne pas créer une atmosphère explosive). Cette configuration convient pour la récupération de solvants pouvant être dangereux pour l'environnement, inflammables, explosifs ou toxiques. Un condenseur branché en série refroidit l'air ou un gaz neutre humide, récupère le solvant et relargue l'air sec pouvant être réutilisé.

### - Récupération du solide séché

La dernière étape du procédé consiste à récupérer le solide en le séparant du flux d'air humide (Figure 2-5, (C)). La séparation doit être la plus efficace possible pour avoir un rendement maximum de poudre séchée et un air sortant exempt de particules. Les particules solides peuvent être séparées dans une enceinte conique appelé cyclone sous l'effet d'un mouvement de gaz cyclonique ou simplement sous l'effet de la pesanteur dans le cas d'un fond plat. Le cyclone permet d'obtenir un meilleur rendement car les particules ont moins tendance à remonter vers la sortie d'air par rapport au fond plat. Par ailleurs, pour cette même raison, plus la longueur du cyclone est grande, moins les particules peuvent remonter améliorant ainsi le rendement. Baisser le débit de gaz peut permettre d'améliorer également l'efficacité du

cyclone en baissant l'énergie cinétique des particules qui sont alors plus fortement soumises à la gravité. Un filtre à particules est toujours placé en sortie du cyclone pour éviter que des particules très fines se retrouvent expulsées dans l'air délesté dans le cas des cycles ouverts ou avant le condenseur dans le cas du cycle fermé.

Ainsi, la poudre obtenue est séchée et structurée par atomisation séchage, des granules secs maintenus par un liant polymérique sont obtenus.


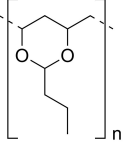
### **I-2-b- Atomisation des précurseurs de NMC au cours de la thèse**

Dans le cas de la formulation d'agglomérats destinés à être frittés, ce qui est le cas pour la méthode de synthèse étudiée, la tenue mécanique du produit final ne nécessite pas d'être assurée par le liant qui sera dégradé et évaporé pendant le traitement thermique. Ainsi, puisque seule la propriété adhésive est recherchée, un liant inerte, ajouté en faible quantité, est suffisant pour ce procédé de synthèse.

Au cours de cette thèse, deux solvants sont utilisés : l'eau et l'isopropanol (IPA) car ce sont des solvants courants, pas cher et peu voire pas dangereux (L'IPA est inflammable et l'eau ne présente aucun danger). Ces deux solvants ont des comportements différents pendant le séchage, notamment leur vitesse de séchage dû à leur volatilité et leur température d'ébullition différentes (Tableau 2-2). Le liant doit également être différent pour s'adapter au solvant. Le polybutyral de vinyle (PVB) se dissout bien dans les alcools tandis que l'alcool polyvinylique (PVA) est hydrosoluble. Ces deux liants ont des structures relativement proches et sont connus pour ne laisser aucune trace après décomposition, d'où leur utilisation pour les tests effectués dans l'eau et dans l'isopropanol. Après ajout du liant, la suspension est prête pour le séchage. Hormis à des fins de tests spécifiques discutés dans les résultats, aucun autre paramètre n'est modifié pour la formulation de la suspension (pH, TMS, additifs).

## Chapitre 2 : Procédé de synthèse et caractérisations

Tableau 2-2 : Propriétés des solvants et structure des liants utilisés.

Solvant	Pression de vapeur saturante à 20°C (Pa)	Température d'ébullition à pression atmosphérique (°C)	Liant utilisé
Eau	2340	100	Alcool polyvinylique 
Isopropanol	4400	82,5	Polybutyral de vinyle 

Parmi tous les équipements cités précédemment, l'atomiseur utilisé est constitué d'une turbine en guise de pulvérisateur, d'une chambre large d'environ 1 m<sup>3</sup>, et d'un flux de séchage en contre-courant avec l'arrivée de l'air chaud via une cheminée placée juste en dessous de la turbine. Il s'agit d'un modèle Niro Mobile Minor doté d'une capacité de séchage comprise entre 2,5 et 7,0 kg.h<sup>-1</sup>. La turbine est préférée à la buse pour des productions industrielles grâce à sa capacité évaporatoire plus importante permettant des débits plus importants de suspension pulvérisée.

Le séchage et la structuration se réalise de la manière explicitée sur la Figure 2-8 (a). La suspension est insérée dans la turbine grâce à une pompe péristaltique puis pulvérisée en fines gouttelettes grâce aux canaux de la turbine et à sa vitesse de rotation créée par un apport d'air sous pression (Figure 2-8, (b)). Cette même force entraine les gouttelettes horizontalement qui sont séchées par le flux d'air chaud arrivant par le dessous. Les agglomérats tombent dans le cyclone, attirés par un flux d'air créé par un ventilateur placé en sortie, après le cyclone. Celui-ci sépare les agglomérats du flux d'air qui tombent par effet cyclone et par gravité dans un contenant de récupération.

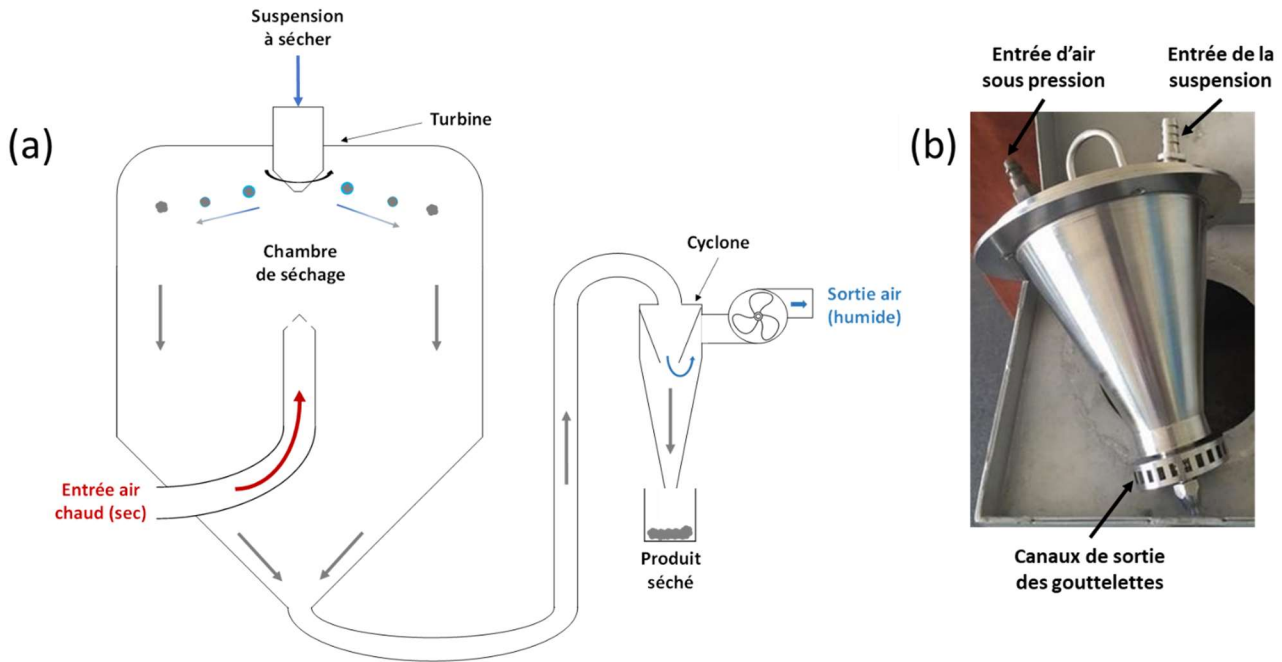


Figure 2-8 : (a) Schéma de fonctionnement de l'atomiseur utilisé pour le séchage et la structuration des précurseurs de NMC ; (b) Photo du pulvérisateur (turbine).

La poudre ainsi séchée est formée d'agglomérats sphériques des précurseurs de NMC précédemment broyés (Figure 2-9). Ils se tiennent grâce au liant mais peuvent être facilement aplatis par une pression manuelle.

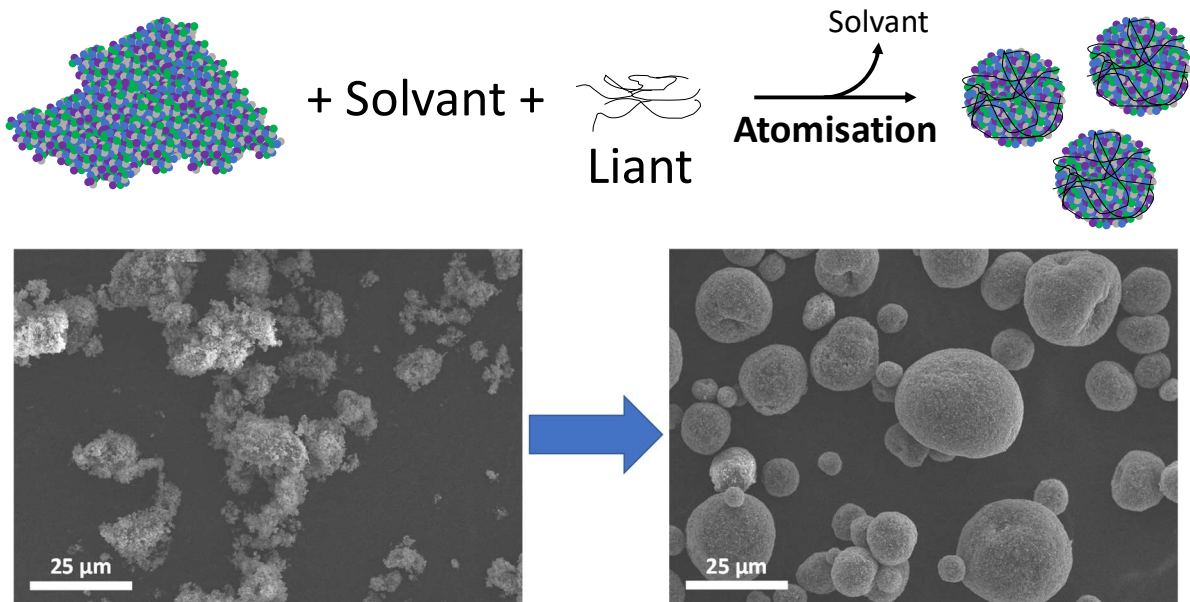


Figure 2-9 : Schéma et images MEB illustrant le séchage et la structuration par atomisation. Le mélange des réactifs broyés de départ est aggloméré sous forme de granules sphériques tenus par un liant.

Des conditions de séchages mal paramétrées peuvent entraîner des différences de morphologie mais également des rendements plus faibles [262], [263]. Expérimentalement, des

dépôts semblables à des stalactites sont susceptibles de se former directement à l'intérieur ou le long des canaux de la turbine si la suspension sèche trop rapidement. Au contraire, si la suspension ne sèche pas assez vite, la suspension humide s'étale et colle sur la paroi de l'atomiseur, créant un dépôt solide non structuré sur tout le périmètre horizontalement à la turbine. Le même effet est observé si la puissance d'aspiration du flux d'air est trop faible. A l'inverse, un flux trop élevé rend la séparation par le cyclone peu efficace et une plus grande quantité de poudre est susceptible d'être perdue et agglomérée sur le filtre HEPA (Haute Efficacité pour les Particules Aériennes).

### **I-3- Traitement thermique**

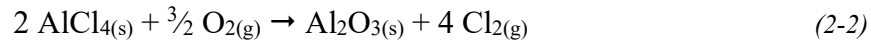
La dernière étape du procédé est le traitement thermique au cours duquel l'apport de chaleur provoque les réactions responsables de la synthèse du matériau. D'abord, les mécanismes de formation des céramiques à haute température de manière générale sont discutés dans cette partie. Ensuite, le cas plus spécifique des réactions subies par le mélange de carbonates et d'oxyde pour la synthèse de NMC sera abordé.

#### **I-3-a- Phénomènes de frittage et de diffusion lors d'un traitement thermique**

Le traitement thermique à haute température est une opération courante dans la fabrication de céramiques techniques [264]. C'est dans une grande majorité des cas un frittage non-réactif d'une poudre monophasique ou composite d'un ou plusieurs oxydes. Il s'agit dans ces cas de densifier les grains après une étape de mise en forme d'une pièce (coulage, pressage, etc.) afin d'en diminuer la porosité en fusionnant les grains entre eux et ainsi augmenter la cohérence et les propriétés mécaniques. La température élevée (souvent supérieure à 1200°C) active la diffusion des espèces solides aux joints de grains qui fusionnent mais aucune transformation chimique ne se produit [265]. Les grains se lient alors les uns aux autres en comblant les pores, occasionnant du retrait à l'échelle macroscopique et un rétrécissement tri-dimensionnel de la pièce. Ce retrait peut atteindre plusieurs dizaines de pourcents en fonction de la nature de la céramique, de la température de frittage utilisée et de la compacité de départ.

Le frittage à haute température peut aussi être réactif. Dans ce cas, des transformations chimiques de la poudre ont lieu en plus du frittage. Pour une poudre monophasique, celle-ci

réagit avec le gaz présent dans le four, c'est le cas pour la synthèse d'alumine en partant de chlorure d'aluminium par exemple (équation (2-2)). Le sel d'aluminium réagit avec l'oxygène de l'air à haute température pour former l'oxyde d'aluminium qui peut être par la suite densifié par frittage. Cette étape précède la mise en forme de la pièce et sert seulement à synthétiser  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Le frittage réactif d'un mélange de plusieurs solides entraîne des réactions avec le gaz ambiant à haute température mais aussi des réactions entre les précurseurs de diffusion solide. Dans certaines conditions, la diffusion ne se fait pas seulement aux joints de grains mais dans la particule entière permettant d'obtenir une phase cristalline homogène et non une solution solide comportant des domaines de phases différentes [266]. Plus les précurseurs seront intimement mélangés, plus il sera simple d'obtenir une phase unique et pure. Le meilleur moyen de mélanger plusieurs solides est par coprécipitation permettant une homogénéité à l'échelle atomique. La diffusion à l'état solide ayant une cinétique lente, un bon mélange limite les distances de diffusion à parcourir pour être à l'équilibre et favorise donc l'homogénéité. Dans le cas du NMC synthétisée par coprécipitation, à l'issue de la coprécipitation, un carbonate ou un hydroxyde de nickel, de manganèse et de cobalt est déjà formé (NMC-OH ou NMC-CO<sub>3</sub>). Le précurseur de lithium (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou LiOH) est ajouté et le traitement thermique est utilisé pour assurer la diffusion du lithium dans la structure et provoquer l'oxydation de NMC-OH ou NMC-CO<sub>3</sub> en NMC [160]. Le précurseur de lithium ayant une température de fusion de 462°C pour LiOH et de 723°C pour Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, inférieure à la température de synthèse appliquée (entre 650°C et 900°C), le lithium diffuse aisément dans l'intégralité de la structure.

Contrairement à la synthèse par coprécipitation, le procédé utilisé dans ces travaux ne mélange pas les métaux de transitions à l'échelle atomique mais à l'échelle de la taille des grains de précurseurs obtenus après broyage soit 300 nm minimum. Ainsi, pour synthétiser une phase pure, les métaux doivent diffuser sur des distances de plusieurs dizaines voire centaines de nanomètres pour une réaction complète. La cinétique de diffusion étant lente, un traitement thermique typique utilisé dans ces travaux consiste en un plateau de minimum 10 h à la température d'intérêt. La littérature mentionne parfois des durées beaucoup plus longues notamment si la phase désirée se forme à plus basse température[267]. C'est le cas de l'oxyde de cobalt lithié qui forme une phase lamellaire LiCoO<sub>2</sub> (LCO) à 850°C-900°C avec un plateau de 24 h alors que cette même phase peut être obtenue à 400 °C avec un plateau d'une semaine. Augmenter la température de synthèse permet d'accélérer très efficacement les cinétiques de

réaction. En revanche, une température trop élevée peut amener à des réactions parasites, ne laissant d'autres choix que de conserver des températures plus basses et d'augmenter la longueur du plateau pour que les réactions soient complètes.

Une autre manière d'accélérer la réaction est de rendre les solides plus réactifs. C'est le cas lorsque leur taille est plus petite, augmentant ainsi les surfaces d'échange et diminuant la distance de diffusion pour réagir à cœur. Cependant ce n'est généralement pas suffisant pour obtenir un produit pur et l'introduction d'un agent de frittage est nécessaire [268]. Cet agent de frittage a la particularité d'avoir un point de fusion bas et d'être liquide à la température de traitement.

Cet agent peut être à l'origine de plusieurs phénomènes améliorant le frittage. La phase liquide formée peut augmenter la densité en s'infiltrant dans les pores et en aidant le glissement des particules entre-elles rendant l'ensemble plus compact. Une autre explication réside dans le fait que les réactions très lentes comme la diffusion à l'état solide sont accélérées grâce à une diffusion plus rapide dans le liquide et une cohésion plus importante entre les grains par les ponts liquides augmentant la surface de diffusion (Figure 2-10). A la fin du traitement thermique, le précurseur liquide peut soit perdurer et se solidifier au cours du refroidissement, comblant ainsi des pores et augmentant la densité du matériau, soit être consommé complètement en ayant diffusé dans les particules solides : c'est le cas du lithium dans la synthèse de LCO ou NMC par exemple [207], [269].

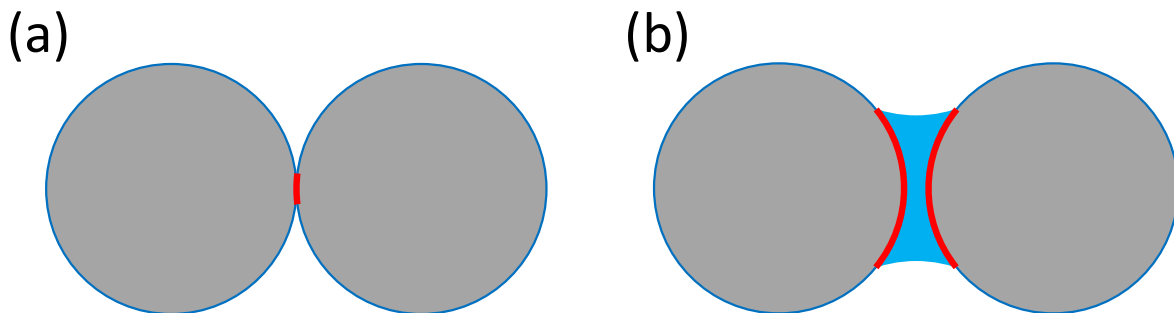


Figure 2-10 : Schéma représentant la surface d'échange (en rouge) pour la diffusion des éléments entre deux particules solides dans le cas d'une interface (a) solide-solide et (b) solide-liquide grâce à un pont liquide.

Par ailleurs, un mécanisme de dissolution-précipitation peut avoir lieu aux interfaces solide-liquide donnant lieu à un rapprochement des particules solides, leur déformation rapprochant leur cœur de la surface d'échange le rendant plus accessible pour la diffusion [268]. Cela mène à la fusion des particules par coalescence en une phase homogène et une taille de grains plus grosse à condition que le plateau de traitement thermique soit suffisamment long (Figure 2-11).

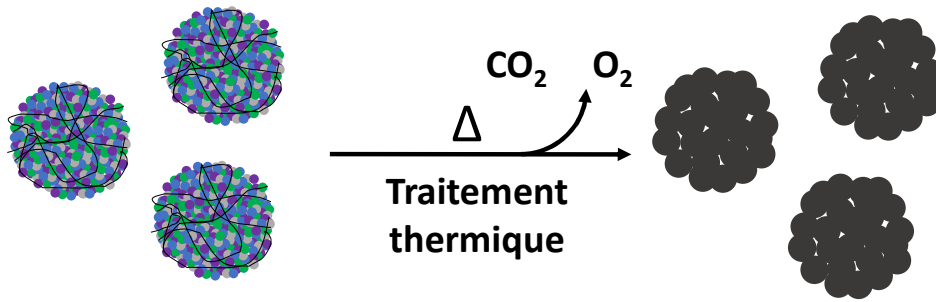
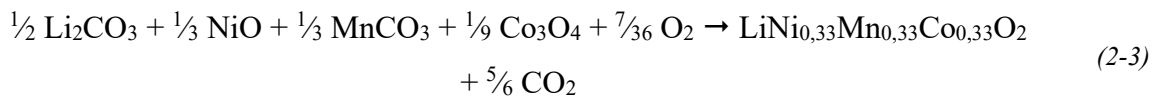


Figure 2-11 : Schéma représentant la synthèse du mélange de précurseurs en un produit final pur pendant le traitement thermique.

### I-3-b- Synthèse et frittage de NMC par voie solide

Pour la dernière étape de calcination qui suit le broyage et l'atomisation, la poudre de précurseur est placée dans un creuset en alumine dans un four à chambre sous air. Le mélange est chauffé à une température suffisante pour la synthèse de NMC qui dépend de sa stœchiométrie (discuté dans le chapitre suivant). Par exemple, la littérature donne une température d'environ 900°C pour le NMC333 [270], [271],  $\approx$  850°C pour le NMC622 [272], [273] et  $\approx$  800°C pour le NMC811 [272], [274]. La durée du plateau est fixée à 12h pour laisser le temps aux réactions de diffusion de compléter la synthèse.

Dans le cas de la synthèse de NMC par voie solide, après l'atomisation les précurseurs  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{NiO}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  font autour de 300 nm et sont maintenus par un liant polymérique au sein d'un agglomérat de 10  $\mu\text{m}$ . Le mécanisme mis en jeu pendant le traitement thermique est donc un frittage réactif permettant d'obtenir la phase NMC et des particules primaires plus grosses. Par exemple pour la formation du NMC333, la réaction est donnée par l'équation (2-3).



En outre, la désorption de l'eau vers 100°C et la décomposition du liant (PVA ou PVB) vers 200°C, le carbonate de manganèse se décompose entre 200°C et 300°C pour former l'oxyde  $\text{MnO}_2$  [275]. En se basant sur les informations trouvées dans la littérature [160], [275], une hypothèse des mécanismes de diffusion et de frittage du mélange des 4 précurseurs pendant le traitement thermique est proposé. Vers 700°C, le carbonate de lithium fond, formant une phase liquide se répartissant sur l'ensemble de la poudre, aidant à la diffusion des métaux de transition et diffusant lui-même à travers eux. Par le mécanisme de dissolution-précipitation



expliqué précédemment à l'aide de la phase liquide de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , la diffusion des cations métalliques se fait jusqu'au cœur des particules qui coalescent pour former des particules primaires mosaïques plus grosses (Figure 2-12). L'agglomérat des précurseurs (liés par des liaisons faibles du liant) devient un agrégat des particules frittées (liaisons fortes).

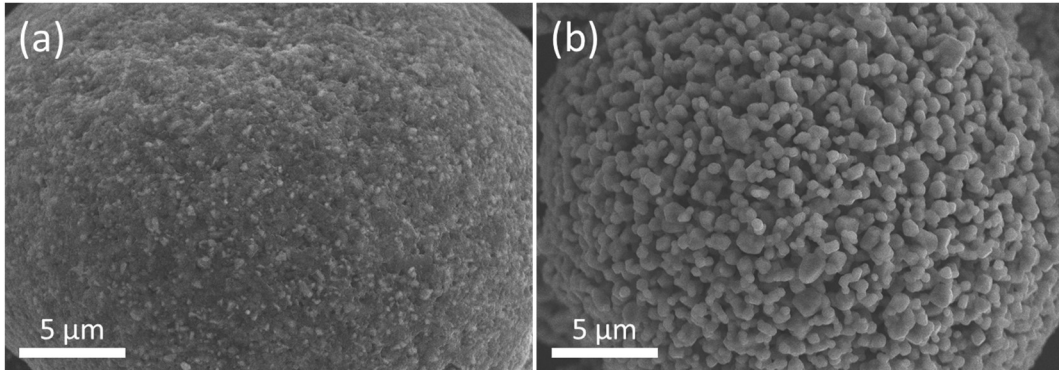


Figure 2-12 : Images MEB (a) d'un agglomérat des précurseurs  $\text{NiO}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avant et (b) d'un agrégat de NMC333 après le traitement thermique à  $900^\circ\text{C}$  pendant 12h.

La décomposition du liant suivi de son évaporation crée des bulles puis un réseau de pores dans tout l'agrégat de NMC [208]. Le traitement thermique n'est pas effectué à une température suffisamment élevée pour que le frittage rende les agrégats denses. La phase liquide de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ne les comble pas car une grande partie est consommée pour former la phase NMC et une partie s'évapore. Pendant le refroidissement, le lithium en surface réagit avec le  $\text{CO}_2$  et l'eau de l'air pour former du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et du  $\text{LiOH}$  amorphe en surface [276]. Cependant, cette portion résiduelle n'est pas suffisante pour combler les pores créant ainsi des porosités.

Du retrait est clairement observable lorsque la poudre est sortie du four puisque les galettes de poudre présentent des fissures (Figure 2-13). Elles sont aisément converties en poudre fine conservant la structuration initiale sous forme de particules secondaires sphériques lorsque la température est correctement choisie. Une température plus élevée rend la poudre plus compacte en démarrant le frittage de ces particules entre elles. Des particules trop grosses sur les électrodes peuvent altérer leurs performances et endommager le collecteur de courant lors de l'enduction et du calandrage. De même, broyer trop intensément la poudre peut casser les agrégats sphériques et ainsi diminuer les performances des électrodes. Il est nécessaire de clairement identifier une température idéale de réaction pour chaque composition.



Figure 2-13 : Photographie de la poudre de NMC333 obtenue après le traitement thermique à 900°C pendant 12h.

La poudre est pesée avant et après le traitement thermique et la différence observée correspond donc à l'évaporation du liant et du CO<sub>2</sub> issus des précurseurs carbonates de manganèse et de lithium. Le pourcentage de perte obtenu est différent selon le liant et sa quantité utilisée mais dépend aussi de la stœchiométrie du matériau. Après cette dernière étape, la poudre de NMC est prête à l'utilisation.

### I-4- Bilan

Après une étude plus approfondie du procédé développé par la société Nanoe pour la synthèse de NMC, le coût énergétique pour la production de 1 kg a été calculé pour chaque opération unitaire du procédé. D'abord, le broyage de 200 g d'un mélange des 4 précurseurs d'une taille moyenne initiale de 10 µm de diamètre s'effectue en 2h pour atteindre une taille de 300 nm en utilisant des billes de zircone de 1 mm de diamètre (200 g correspond à la quantité standard produite pour réaliser des essais de R&D). L'énergie totale requise pour effectuer le broyage est d'environ 0,9 kWh soit 4,5 kWh.kg<sup>-1</sup> pouvant être diminuée à 3 kWh.kg<sup>-1</sup> pour la production à plus grande échelle avec un attriteur industriel. En estimant un prix moyen de 0,17 €.kWh<sup>-1</sup> TTC (sur l'année 2021, tarif bleu base EDF), le coût énergétique du broyage revient à 0,51 €.kg<sup>-1</sup> de poudre.

Ensuite, l'atomisation de ce même lot de 200 g de précurseurs broyés permet d'obtenir des agglomérats sphériques de 10 µm environ, au sein desquels les 4 précurseurs sont distribués de façon homogène. En passant sur la ligne industrielle de la société Nanoe, des modifications

légères de la suspension et des conditions d'atomisation pourrait être à prévoir, principalement car cet atomiseur industriel est en configuration co-courant contrairement à l'atomiseur utilisé pour les tests. Cela modifie donc la mise en contact entre la barbotine et l'air chaud. Le calcul du coût du procédé de séchage prend en compte la consommation énergétique du pulvérisateur, de la ventilation et du chauffage. Avec une puissance totale de 35 kW et une durée estimée à 31h pour sécher 500 kg, cela revient à une consommation énergétique de 2,17 kWh.kg<sup>-1</sup> soit un coût de 0,37 €.kg<sup>-1</sup>.

Enfin, le coût du traitement thermique correspond à l'énergie utilisée pour chauffer le four et le maintenir en température pendant toute la durée du plateau thermique. La durée totale du traitement thermique est de 16h en moyenne (en prenant en compte tout le programme de traitement thermique et pas seulement le plateau de 12h), avec une puissance développée par le four de 80 kW et pouvant produire des lots de 500 kg (après la perte de masse), la quantité d'énergie requise pour la synthèse d'un kilogramme de produit fini est de 2,56 kWh.kg<sup>-1</sup>. Cette étape revient alors à 0,44 €.kg<sup>-1</sup>.

Ainsi, le coût total du procédé est de 1,5 €.kg<sup>-1</sup> environ auquel s'ajoute le prix des matières premières, de l'amortissement des installations et de la main d'œuvre. Pour le calcul du prix des matières premières, l'équation bilan de la réaction est posée pour connaître la quantité nécessaire de chaque précurseur pour la synthèse de 1 kg de produit.

Les masses de précurseurs obtenues pour produire 1 kg de NMC sont :  $m_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 402,16$  g (comprenant 5% d'excès molaire pour compenser l'évaporation pendant le traitement thermique),  $m_{\text{NiO}} = 258,10$  g,  $m_{\text{MnCO}_3} = 397,23$  g et  $m_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 277,37$  g soit une masse totale de 1 334,86 g.

Le prix des précurseurs variant de façon importante dans le temps, en particulier en ce début d'année 2022, les valeurs données constituent des prix à une date donnée (fin 2021-début 2022). Le prix au kilo des précurseurs utilisés dans la synthèse par broyage-atomisation sont respectivement de 21 €.kg<sup>-1</sup> pour le Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 14 €.kg<sup>-1</sup> pour le NiO, 3 €.kg<sup>-1</sup> pour le MnCO<sub>3</sub> et 34 €.kg<sup>-1</sup> pour le Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ces prix sont estimés par des fournisseurs asiatiques pour la commande de plusieurs tonnes livrées par mer. Pour la production de 1 kg de NMC333, le prix de chaque précurseur revient à 8,5 € de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 4 € de NiO, 1 € de MnCO<sub>3</sub> et 9,5 € de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> soit un total du prix des précurseurs de 23 €.kg<sup>-1</sup> de NMC333. Le prix du liant est négligeable à cette échelle de production, et le solvant peut être récupéré pendant le séchage.

En combinant le coût du procédé au coût des matières premières, cela revient à 24,5 €.kg<sup>-1</sup> pour la production de 500 kg de NMC333. Ici, l'amortissement du prix des machine

et le temps passé par le ou les opérateurs ne sont pas pris en compte mais cela hausserait le prix de production à 30 €.kg<sup>-1</sup> maximum.

Du côté de la coprécipitation, un article détaillé du procédé industriel datant de 2017 indique les coûts de fabrication pour une production de 6 500 kg par jour [185], soit une capacité près de 100 fois supérieure à ce dont est capable Nanoe à l'heure actuelle. Des économies d'échelles significatives seraient attendues si Nanoe produisait dans le même ordre de grandeur et cela impacterait évidemment le coût de production au kilogramme du NMC à la baisse. En reprenant les chiffres mentionnés précédemment de la consommation énergétique du matériel nécessaire à la coprécipitation, cela revient à une consommation de 3,9 kWh.kg<sup>-1</sup> de NMC333 produit. En utilisant le même prix du kWh que précédemment (0,17 €.kWh<sup>-1</sup>), le prix du procédé de coprécipitation revient à 0,66 €.kg<sup>-1</sup> de NMC333 pour des lots de 6 500 kg. Le prix au kilo est 2 fois moins important que celui du procédé par voie solide. Cependant, 13 fois plus de produit est élaboré, impliquant des économies d'échelle importantes. Rappelons également qu'il est difficile de comparer une unité de production chinoise, sur laquelle le coût de la main d'œuvre, de l'énergie et le poids des réglementations sont très largement inférieurs. Ainsi, approcher un coût de revient du même ordre de grandeur pour un site de production 100 fois plus petit et localisé en France pourrait être considéré comme un point positif dans la mesure où, à l'heure actuelle, la tendance politique est à l'installation de telles usines en Europe [277].

Utiliser le procédé de broyage-atomisation à cette échelle pourrait rendre le procédé moins cher que celui de la coprécipitation. Les opérations de broyage et d'atomisation se font aisément à des cadences aussi importantes dans d'autres industries avec des appareils plus volumineux que les installations actuelles de Nanoe (Figure 2-14). Le broyage en voie humide se fait à cette échelle par exemple dans l'industrie de la peinture et des pigments tandis que l'atomisation est régulièrement utilisée dans l'industrie de la production de lait en poudre.

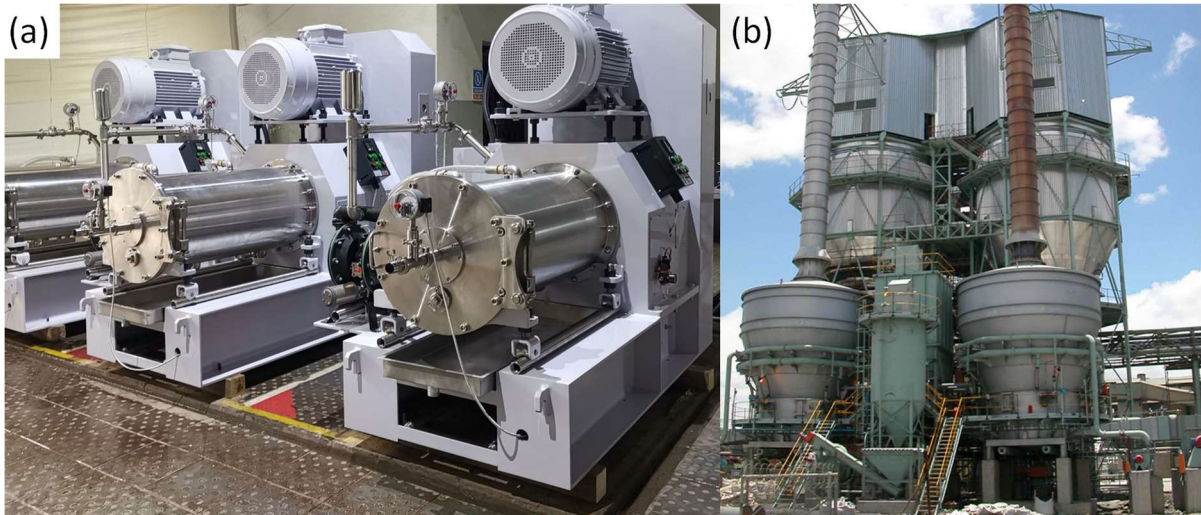
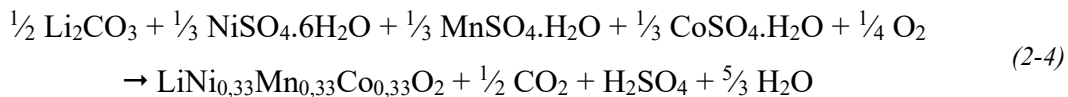


Figure 2-14 : Photographie d'installations industrielles à l'échelle de plusieurs tonnes journalières : (a) Appareils de broyage [278] et (b) atomisation [279].

Pour le prix des matières premières, l'équation bilan de la coprécipitation est :



Ainsi les masses de chaque précurseur pour la coprécipitation sont :  $m_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 402,16 \text{ g}$  (toujours avec un excès de 5% molaire),  $m_{\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 908,32 \text{ g}$ ,  $m_{\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 584,08 \text{ g}$  et  $m_{\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 597,86 \text{ g}$  soit une masse totale de 2 492,42 g donc une grande majorité de cette masse est perdue.

Le prix du kilogramme des précurseurs utilisés pour la synthèse par coprécipitation est donné pour une commande de 1 tonne comme celui des précurseurs de la synthèse par broyage-atomisation. Ainsi les prix sont :  $\text{Li}_2\text{CO}_3 = 21 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 6 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 0,5 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1}$  et  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 21,5 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Ainsi, pour la production d'1 kg de NMC333, le coût de chaque précurseur revient à 8,5 € de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 5 € de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,5 € de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et 13 € de  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  soit un coût total des précurseurs de 27 € $\cdot\text{kg}^{-1}$  de NMC333. A cela s'ajoute le coût de l'agent de coprécipitation  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et celui de l'ammoniaque utilisé pour réguler le pH mais avec une infime quantité ajoutée et un prix au kilogramme dérisoire, leur contribution est négligeable.

En combinant le prix du procédé à celui des matières premières, cela revient à un prix de production d'environ 28 € $\cdot\text{kg}^{-1}$  de NMC333. Le prix des matières premières prend une grosse part du coût de production donc les économies d'échelle du procédé par broyage-atomisation pour s'aligner sur la cadence du procédé décrit par coprécipitation ne donnerait pas une

différence significative. Ainsi même dans ces conditions, le coût de production par broyage-atomisation est du même ordre de grandeur.

En outre, d'autres facteurs sont à prendre en compte dans le coût final de production. D'abord, en ce qui concerne la coprécipitation, une quantité de solvant bien plus importante est utilisée sans pouvoir le récupérer contrairement à la synthèse par broyage-atomisation. En effet, après l'étape de coprécipitation dans un réacteur, une étape de filtration suivi d'un lavage du précipité sont réalisés. Le filtrat doit être ensuite traité car il contient différents produits secondaires issus de la coprécipitation dont des précurseurs restés solubles. Non seulement le solvant n'est pas directement réutilisable mais des coûts supplémentaires de traitement des déchets s'ajoute au coût de production de NMC. Au-delà de l'aspect économique, le fait que la synthèse par broyage-atomisation ne forme aucun déchet solide et liquide est un avantage environnemental certain. De plus, l'étape de traitement à haute température étant inévitable, les 2 procédés produisent du CO<sub>2</sub>.

Ensuite, le coût de la main d'œuvre des opérateurs de production s'ajoute au coût total. Le nombre de personne en charge de la production et leur temps de travail doivent être pris en compte. Malheureusement, il est très difficile de comparer les coûts en ressources humaines des deux méthodes de production, principalement les salaires mais produire en Asie est moins coûteux en considérant le salaire moyen d'un opérateur asiatique en comparaison avec celui d'un opérateur français. Cependant, grâce à l'automatisation des installations, moins de main d'œuvre est requis et ce coût s'efface.

En outre, la voie solide développée est simplifiée par rapport à la coprécipitation grâce à l'absence de procédé en solution, permettant de se passer de la gestion du milieu réactionnel et de se passer de filtration/lavage, et le précurseur de lithium peut être ajouté dès le début de la synthèse supprimant l'étape de mélange avant le traitement à haute température.

Enfin, l'aspect recyclage du matériau ne doit pas être négligé dans le changement de procédé. En effet, le recyclage des matériaux d'électrode de batterie tend à s'étendre pour réduire l'impact environnemental des matériaux comme le NMC contenant des métaux lourds. Les méthodes actuelles de pyrométallurgie et d'hydrométallurgie se sont adaptées à la coprécipitation en permettant de retrouver les précurseurs sulfatés [280], [281]. Changer de procédé de synthèse de NMC reviendrait donc à modifier les procédés de recyclage. Cependant, ces précurseurs perdent en valeur ajoutée par rapport au NMC de départ qui doit être de nouveau synthétisé pour être réutilisé. Des équipes de recherches travaillent actuellement sur la récupération directe de NMC, c'est-à-dire la régénération du matériau d'électrode sans

dissolution en passant par une solution de sels fondus de lithium afin de le réintroduire dans un nouvel accumulateur [282], [283].

Pour conclure, le procédé par broyage-atomisation comporte de nombreux avantages. L'étude du procédé développé par la société Nanoe montre que des améliorations sont possibles afin de synthétiser par voie solide des NMC de meilleure qualité avec des paramètres modifiables permettant d'obtenir un bon contrôle de la composition et de la morphologie. Le procédé est également industriellement viable avec l'utilisation d'installations déjà existantes pour la production à grande échelle, une mise en œuvre facilitée, un coût économique compétitif et un impact environnemental moindre. Le seul point négatif réside dans l'adaptation des industries de recyclage devant changer leurs méthodes pour être compatibles. Cette limitation sera supprimée lorsque les produits recyclés seront directement des matériaux actifs régénérés.

Dans la suite de ce chapitre nous nous attarderons sur les méthodes de caractérisation des matériaux issus de la synthèse par voie solide, puis il s'agira de les comparer aux matériaux traditionnellement synthétisés par coprécipitation afin de prouver qu'ils ont la possibilité de dégager un avantage compétitif.

## II – Techniques de caractérisation

### II-1- Caractérisation des poudres

Afin de mieux comprendre l'influence des paramètres expérimentaux étudiés sur les propriétés des poudres synthétisées, leur caractérisation est essentielle avant de les utiliser en tant qu'électrode. La composition, la morphologie et les caractéristiques physico-chimiques sont analysées à travers ces techniques de caractérisation.

#### II-1-a- Détermination de la phase cristalline et de la composition chimique du matériau

Diffraction des rayons X (DRX). Cette technique d'analyse permet d'identifier la phase cristalline du matériau synthétisé et sa pureté. Pour cela une analyse par DRX est effectuée en routine sur l'ensemble des échantillons. Un haut potentiel est appliqué entre un filament servant de cathode et une cible (généralement en cuivre) en tant qu'anode. Des électrons sont arrachés du filament pour impacter la cible générant un faisceau de rayons X. Ce faisceau est dirigé sur l'échantillon préalablement tassé et aplani puis diffracté par celui-ci sur un détecteur si les conditions de Bragg sont respectées. Pour une longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau incident et des distances interréticulaires  $d$  au sein du cristal données, les conditions de Bragg sont respectées pour certaines valeurs d'angles  $\theta$  entre le faisceau incident et l'échantillon et entre l'échantillon et le détecteur en suivant la loi de Bragg (équation (2-5) & Figure 2-15, a).

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (2-5)$$

Un diffractogramme peut alors être tracé avec l'intensité du rayon détecté en fonction des 2 angles  $\theta$  (faisceau incident-échantillon et échantillon-détecteur) noté  $2\theta$ . La position des pics de diffraction obtenus et leur intensité relative sont caractéristiques de la structure cristalline d'un solide permettant son identification (Figure 2-15, b). L'identification des plans diffractants de la structure et leur intensité relative donne également des informations telles que la qualité de la phase lamellaire du matériau obtenu sa cristallinité ou le taux de nickel dans les sites de lithium. Ces informations seront abordées et discutées dans le chapitre suivant.



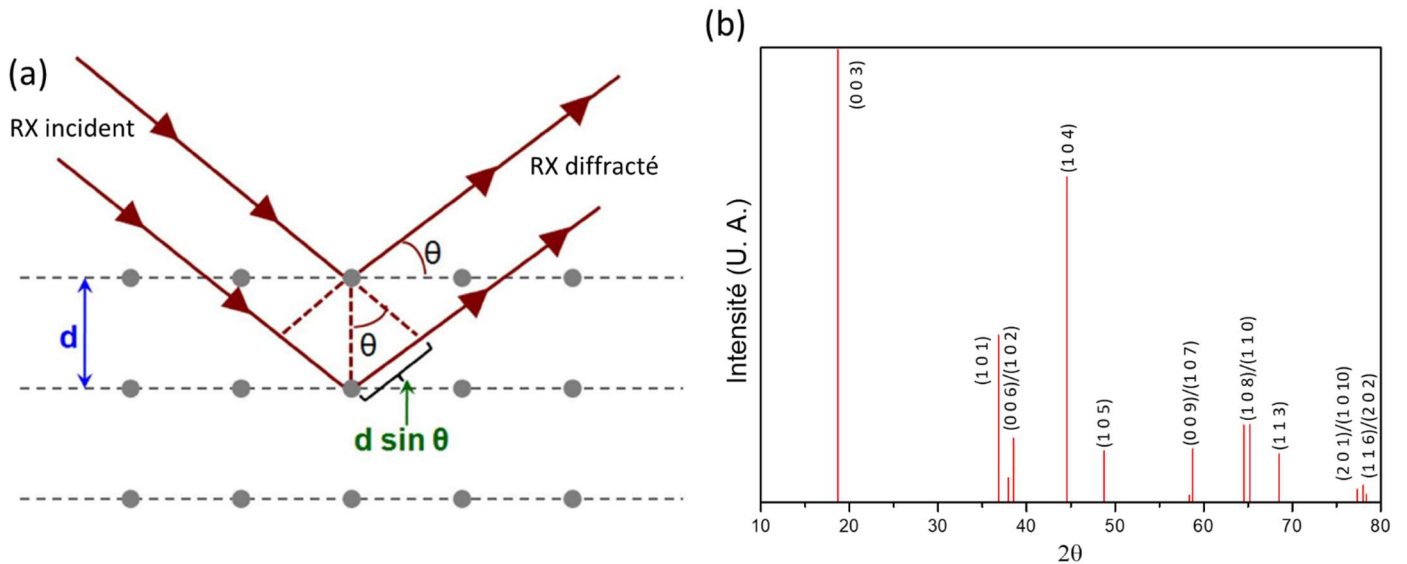


Figure 2-15 : (a) Représentation schématique de la loi de Bragg ; (b) pics de diffraction du NMC333 indexés dans le groupe d'espace  $R-3m$  (JCPDS : 00-056-0147).

Grâce à une phase de référence issue d'une base de données (fiche JCPDS), il est possible en affinant le diffractogramme par méthode Rietveld (logiciel DDM) de déterminer avec précision les caractéristiques de la maille. La formule de Scherrer (équation (2-6)) peut quant à elle être utilisée pour déterminer la taille des cristallites dans la direction cristalline (hkl) à partir de la largeur intégrale  $\varepsilon$  d'un pic de diffraction.

$$r(hkl) = \lambda / \varepsilon \cdot \cos\theta \quad (2-6)$$

Dans ce travail, le diffractomètre utilisé est un Brüker D8 Advance avec un montage  $\theta$ - $\theta$  (le porte échantillon est fixe), une anticathode de cuivre ( $\lambda = 0,15406$  nm) et un filtre de nickel pour atténuer le rayonnement  $K_{\beta}$  (pas de monochromateur). Le diffractogramme est enregistré entre  $10^{\circ}$  et  $80^{\circ}$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0,04^{\circ}$ , et un temps global d'acquisition de 13 min. Le diffractogramme DRX collecté a été affiné par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel DDM. Les profils des pics ont été décrits par une fonction Pseudo-Voigt, avec  $\eta$  la proportion entre les contributions lorentzienne et gaussienne, et avec U, V et W les paramètres de la largeur à mi-hauteur de la fonction de Caglioti.

Fluorescence X (XRF). Pour les analyses élémentaires par XRF, les rayons X analysés ne sont plus issus d'un émetteur mais de l'échantillon lui-même. Cette fois, le photon (ou électron) bombardant l'échantillon arrache un électron de cœur d'un élément constituant le matériau formant ainsi une lacune. Cette lacune est comblée par un électron d'une couche de valence émettant un photon dans le domaine des rayons X en changeant de couche électronique (Figure 2-16, a). L'énergie du photon X émis dépend alors de la différence d'énergie entre les

2 couches électroniques entre lesquelles transite l'électron. Cette différence est caractéristique de la transition (de la couche L vers la couche K noté  $K_{\alpha}$ , de la couche M vers la couche K noté  $K_{\beta}$  ou encore de la couche M vers la couche L noté  $L_{\alpha}$  par exemple) et de l'élément permettant ainsi de déterminer sa nature et d'avoir une idée de sa concentration dans le matériau dans l'épaisseur analysée ( $\approx 1$  mm) (Figure 2-16, b). C'est donc une analyse qualitative et pseudo-quantitative.

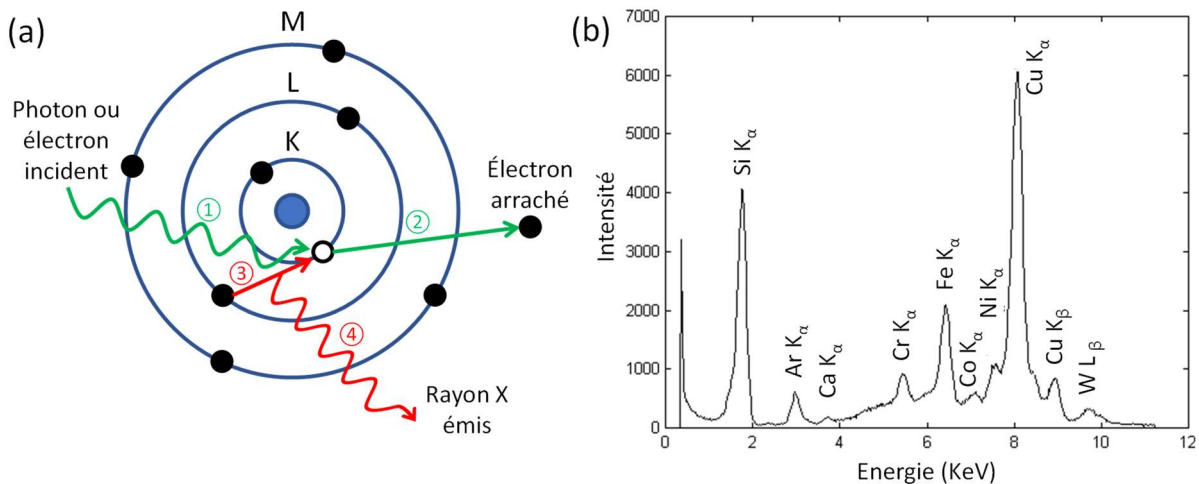


Figure 2-16 : (a) représentation schématique du phénomène de fluorescence X dont les numéros précisent l'ordre des étapes ; (b) exemple d'un spectre XRF avec l'indexation des pics correspondant aux transitions électroniques des éléments composant un échantillon de quartz [284].

Les transitions  $K_{\alpha}$  des éléments les plus légers jusqu'à l'azote ne sont pas détectables par cette méthode ce qui rend impossible leur identification et le calcul de leur concentration dans l'échantillon. Le lithium des matériaux synthétisés n'est donc pas quantifiable ce qui réduit l'utilisation de la fluorescence X dans le cas de ces travaux à la détermination de la concentration relative entre les différents métaux de transition (Ni, Mn et Co) et à la révélation d'un éventuel dopage du matériau par de l'aluminium par exemple.

L'appareil utilisé est un spectromètre de fluorescence des rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDXRF) S8 Tiger de Brüker. L'échantillon est préalablement pastillé sur un lit de cellulose (transparent à la fluorescence X).

Spectroscopie photoélectronique X (XPS). Une analyse de composition en extrême surface des particules ( $< 10$  nm de profondeur) est également possible par XPS. L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques provoquant l'ionisation des atomes de l'échantillon par effet photoélectrique. Lorsque l'énergie est suffisante, un électron de cœur est émis et capté par un détecteur. Seule la surface est analysable par cette technique contrairement à la fluorescence X car les électrons émis par des atomes en profondeur de l'échantillon sont

facilement captés par leurs voisins. En revanche, des éléments plus légers (à partir du lithium) peuvent être détectés. Sur la Figure 2-16 (a), l'électron analysé est l'électron arraché lors de l'étape ② du processus.

Les résultats de l'analyse sont illustrés sous forme d'un spectre représentant l'intensité des signaux reçus en fonction de l'énergie de liaison de l'électron (Figure 2-17). Les énergies de liaisons sont caractéristiques de l'élément et de son état de valence. Une analyse quantitative peut également être réalisée pour déterminer les proportions de chaque élément grâce à l'aire des pics.

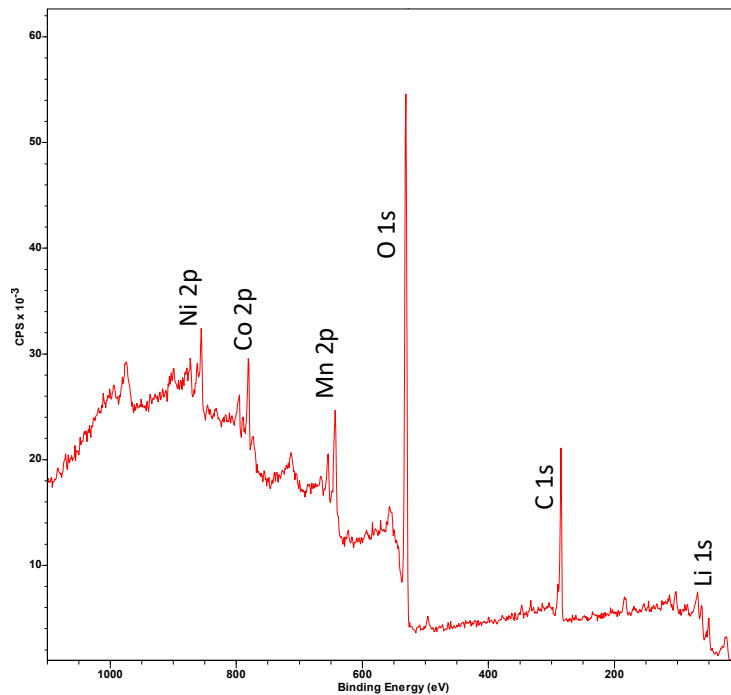


Figure 2-17 : Exemple d'un spectre XPS acquis sur un échantillon de NMC333 synthétisé avec les signaux identifiés du nickel, du cobalt, du manganèse, du lithium, du carbone et de l'oxygène.

Pour les travaux de la thèse, l'XPS est utilisé pour analyser l'état de surface des échantillons et remarquer d'éventuels différences entre les matériaux de référence et les matériaux synthétisés ou pour mettre en évidence l'action d'un paramètre de synthèse sur la composition de surface d'un matériau.

Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre photoélectronique à rayons X Omicron Argus, équipé d'une source de rayonnement monochromatique K $\alpha$  de l'aluminium ( $h\nu = 1486,6$  eV) et d'une puissance de faisceau d'électrons de 280 W. L'émission de photoélectrons de l'échantillon a été analysée à un angle de 45° dans des conditions d'ultravide ( $\leq 10^{-9}$  mbar). Les spectres ont été réalisés avec une énergie de passage de 100 eV pour le balayage de sondage et une énergie de passage de 20 eV pour les régions C 1s, O 1s, Li 1s, Ni

2p, Mn 2p, Mn 3s et Co 2p. Les intensités maximales des éléments ont été corrigées par les facteurs de Scofield.

### **II-1-b- Analyses physico-chimiques**

Analyses thermiques. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est basée sur le gain ou la perte de masse d'un échantillon soumis à une rampe de température croissante. En pratique, l'échantillon est disposé sur une nacelle en alumine reliée à une balance de précision et placée dans un four balayé par différents gaz pouvant être de l'air, de l'oxygène, de l'argon ou encore de l'argon hydrogéné. La nacelle est préalablement tarée avant d'ajouter l'échantillon puis sa masse est relevée à chaque instant au cours de la chauffe à une vitesse donnée permettant l'obtention d'un signal thermogravimétrique. En ajoutant une nacelle vide en parallèle pendant l'analyse, les masses des deux nacelles sont relevées pour effectuer une analyse thermogravimétrique différentielle (ATD). Dans le cas de l'ATD, c'est la différence de température entre les 2 nacelles qui est mesurée. Cela permet de visualiser le flux de chaleur émis (réaction exothermique) ou absorbé (réaction endothermique) par l'échantillon. Plus la rampe de température est lente, meilleure est la résolution du signal permettant de séparer des phénomènes ayant lieu à des températures proches.

L'ATG et l'ATD sont complémentaires pour visualiser le comportement thermique de l'échantillon. D'un côté, l'ATG permet de visualiser des phénomènes entraînant une perte de masse comme la désorption d'eau vers 100°C ou la décomposition de polymères s'évaporant sous forme de CO<sub>2</sub> ou le gain de masse par l'oxydation de certaines espèces, par exemple. En outre en connaissant la composition de l'échantillon de base, cette analyse permet de déterminer la proportion des espèces qui réagissent en entraînant une différence de masse. D'un autre côté, l'ATD identifie les réactions comme étant endothermiques ou exothermiques. Ces réactions n'entraînent pas obligatoirement un changement de masse et sont alors invisible en ATG comme une transition de phase cristalline ou la transition vitreuse. De plus, l'analyse révèle une information supplémentaire sur la nature de la réaction entraînant une différence de masse.

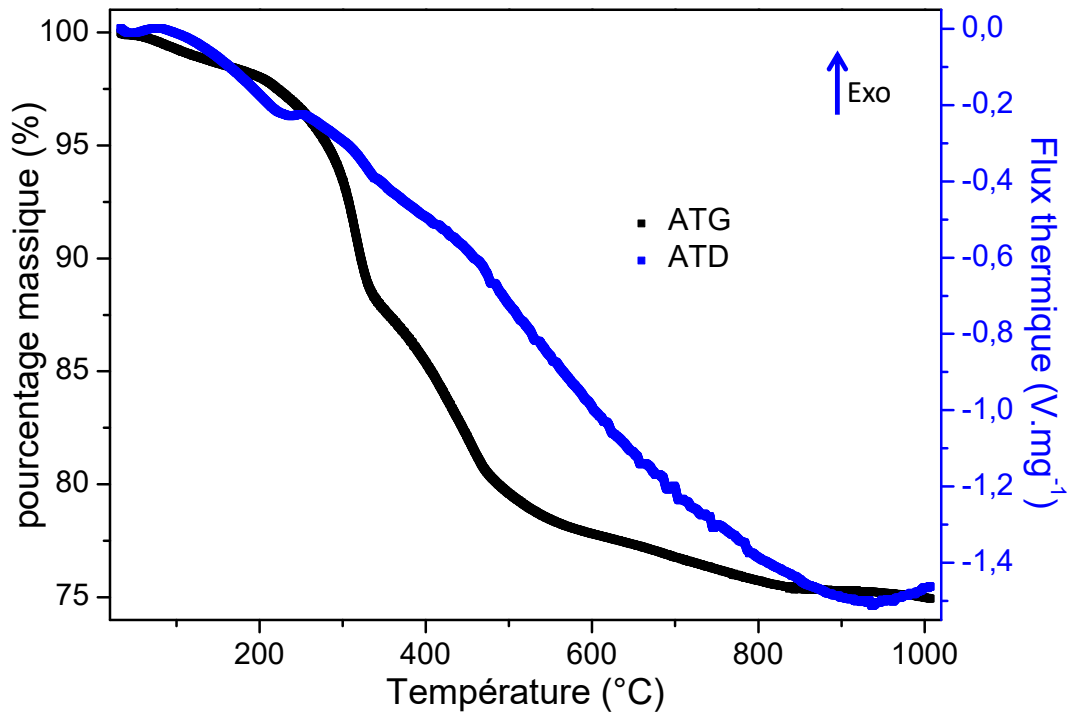


Figure 2-18 : Exemple de signaux ATG et ATD obtenu sur un échantillon de précurseurs pour la synthèse de NMC.

Au cours de ces travaux, ces analyses sont réalisées sur l'analyseur thermogravimétrique STA 409 de Netzsch avec les précurseurs (Figure 2-18) pour mettre en évidence les différentes réactions se produisant pendant le traitement thermique. Basé sur ces données il est ainsi possible d'affiner le programme thermique de formation du NMC. Une rampe de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  entre  $20^{\circ}\text{C}$  et  $1000^{\circ}\text{C}$  est appliquée pour l'analyse et avec une atmosphère d'air reproduisant les conditions de synthèse.

Mesure de surface spécifique. C'est une autre analyses physico-chimique effectuée sur tous les échantillons par la méthode BET, du nom de ses inventeurs : Brunauer, Emmett et Teller [285]. Cette méthode non destructrice est basée sur l'adsorption de couches multiples d'un gaz d'un gaz inerte (Ar, He,  $\text{N}_2$ ) à la surface d'un solide. Pour valider la méthode, il faut considérer un certain nombre d'hypothèses : une infinité de couches de gaz est adsorbée sans aucune interaction entre elles et la théorie de Langmuir selon laquelle le gaz agit comme un gaz parfait s'applique à toutes les couches. Pour cela, la mesure doit se faire dans un intervalle de pression donnée pour s'affranchir du nombre de couches de gaz adsorbées. La mesure doit également être réalisée à basse température dans l'azote liquide pour minimiser l'agitation thermique des molécules de gaz restant ainsi adsorbés suffisamment longtemps pour effectuer la mesure. L'appareil mesure alors le facteur BET en fonction de  $\frac{P}{P_0}$ , la pression relative de gaz

appliquée dans le tube contenant l'échantillon par rapport à la pression d'un tube vide en parallèle suivant l'équation (2-7) et ainsi tracer une droite.

$$\frac{1}{V\left(\frac{P}{P_0} - 1\right)} = \frac{1}{V \cdot C} + \frac{C - 1}{V \cdot C} \frac{P}{P_0} \quad (2-7)$$

Dans cette équation tout le terme de gauche est le facteur BET, V est le volume de gaz adsorbée, P et P<sub>0</sub> sont les pressions d'équilibre et de vapeur saturante de l'adsorbat à la température (constante) à laquelle est réalisée l'adsorption (en Pa). C est la constante BET (constante thermodynamique, liée à la température) et s'exprime selon l'équation (2-8).

$$C = e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}} \quad (2-8)$$

R est la constante des gaz parfaits égal à 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, T la température d'analyse, E<sub>1</sub> (en J.mol<sup>-1</sup>) est l'énergie d'adsorption de la première monocouche (constante pour chaque couche et équivaut à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat) et E<sub>2</sub> (en J.mol<sup>-1</sup>) est l'énergie d'adsorption d'une couche n+1 sur la couche n (n > 1). Ainsi l'équation est de type y = ax + b où a est la pente et b l'ordonnée à l'origine de la fonction affine résultante. En faisant a + b, il est possible de retrouver la valeur de V sans avoir besoin de C. Grâce à cela, la valeur de la surface spécifique est calculable en connaissant la valeur de la surface couverte par une molécule adsorbée σ (en m<sup>2</sup>) et la masse m (en g) de poudre grâce à l'équation (2-9). N<sub>a</sub> est le nombre d'Avogadro (6,023.10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>) et V<sub>m</sub> est le volume de gaz adsorbée d'une monocouche (22,4 m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>).

$$\text{Surface spécifique (m}^2\text{.g}^{-1}\text{)} = \frac{\sigma \cdot V \cdot N_a}{V_m \cdot m} \quad (2-9)$$

La mesure de surface spécifique est effectuée à l'aide d'un Gemini VII de Micromeritics et la valeur de chaque échantillon permet d'observer la différence entre chaque étape de la synthèse et leur impact. Elle peut également permettre de se rendre compte de la différence de réactivité de chaque NMC testés électrochimiquement car cette valeur est révélatrice de la surface d'échange intragranulaire entre l'électrolyte et le matériau actif au cours du cyclage.

### II-1-c- Analyses morphologiques

Diffusion dynamique de la lumière (DLS). Les différentes conditions de synthèses modifient la morphologie des poudres. La façon dont le matériau est microstructuré joue

probablement sur les propriétés électrochimique finale, il est donc nécessaire d'observer et de caractériser cette morphologie. Le premier aspect étudié est la taille des particules par DLS. Les particules sont mises en suspension dans un solvant, un laser vient frapper ces particules et diffuse dans toutes les directions par diffusion de Rayleigh tant que la taille des particules reste petite devant la longueur d'onde du laser. L'intensité des faisceaux diffusés fluctue dans le temps à cause du mouvement Brownien subi par les particules en suspension (du fait de leur agitation thermique) faisant varier la distance en elles (Figure 2-19). La lumière diffusée subit donc des interférences constructives et destructives par les particules environnantes. La DLS mesure les fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée dues aux particules au cours du temps ce qui permet de déterminer le coefficient de diffusion de celles-ci.

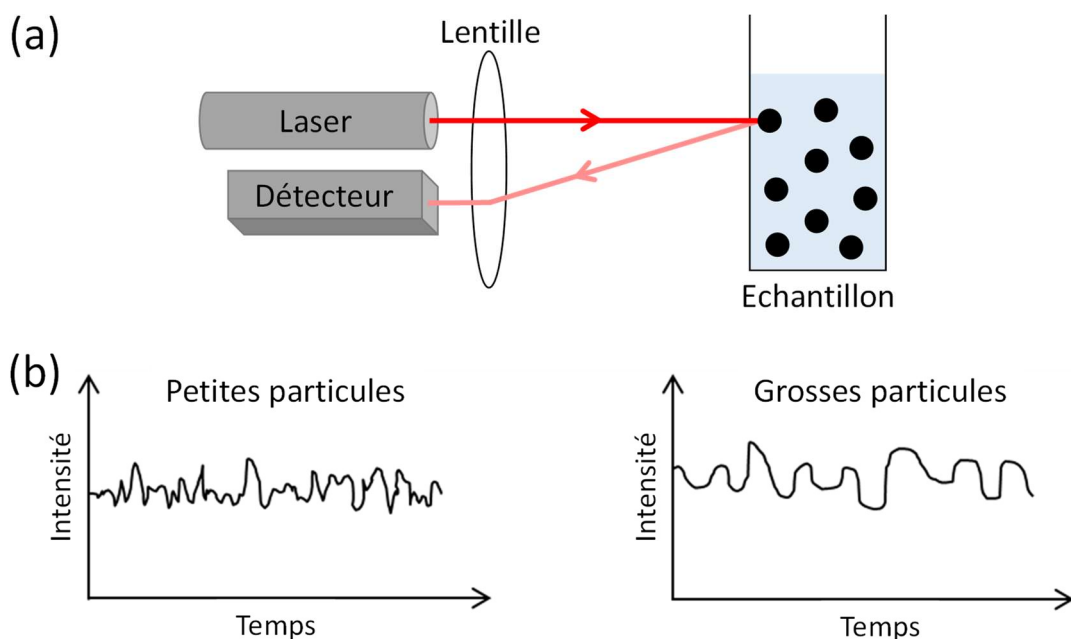


Figure 2-19 : (a) représentation schématique de l'analyse des particules par le DLS ; (b) allure du signal capté pour des petites et des grosses particules en suspension.

Ce coefficient de diffusion est directement relié au rayon hydrodynamique de la particule par l'équation de Stokes-Einstein (équation (2-10)). Le rayon hydrodynamique est une approximation de la taille de la particule en la considérant comme sphérique dans un liquide.

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s D} \quad (2-10)$$

$R_H$  est le rayon hydrodynamique,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $\eta_s$  la viscosité du solvant et  $D$  le coefficient de diffusion mesuré. Le laser utilisé étant monochromatique, sa longueur d'onde définit une gamme de taille mesurable par l'appareil. Au cours de ces travaux

de thèse, la DLS est utilisée seulement pendant le processus de broyage afin de déterminer le temps nécessaire pour que toutes les particules atteignent leur taille finale.

Les analyses sont effectuées avec l'appareil Nanotrak Flex de Microtrac. Utilisé pendant le broyage, une goutte de la barbotine est diluée dans 10 mL de solvant utilisé (eau ou IPA). La sonde est d'abord immergée dans un pilulier contenant le solvant seul pour faire la mesure témoin. Elle est ensuite immergée dans le pilulier contenant la suspension diluée pour effectuer l'analyse.

Microscopie électronique à balayage (MEB). C'est une autre caractérisation importante pour se rendre compte de l'impact des variations des paramètres sur les matériaux et les électrodes. Un faisceau d'électron à haute énergie est focalisé sur l'échantillon et sonde sa surface sur une zone déterminée grâce à un ensemble de diaphragmes et de condensateurs. Le faisceau d'électron interagit avec l'échantillon qui émet des électrons (secondaires, rétrodiffusés, Auger) et des rayons X. L'échantillon est placé dans une enceinte sous vide pour que les molécules de gaz n'interfèrent pas avec les électrons. Si le matériau n'est pas conducteur électronique, les électrons issus du faisceau ne se dissipent pas et l'image détectée est alors de mauvaise qualité. Pour cette raison, l'échantillon peut être métallisé, c'est-à-dire qu'une fine couche d'un élément conducteur (Pd, Au, C, etc.) est déposée sur la surface pour permettre aux électrons de se dissiper.

En fonction des particules analysées, différentes informations peuvent être acquises. Les électrons secondaires permettent de visualiser la surface des échantillons en 3 dimensions alors que les électrons rétrodiffusés donnent une image plus contrastée où les éléments les plus légers apparaissent en noir et les éléments les plus lourds sont en blanc (Figure 2-20). Les rayons X permettent de connaître la composition d'une zone précise de l'image et d'en faire une cartographie pour observer la répartition en surface des éléments.

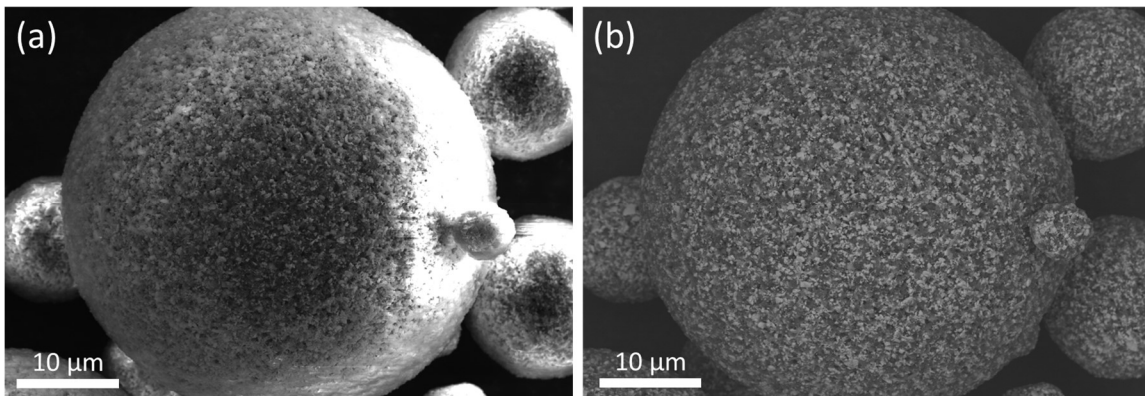


Figure 2-20 : Images MEB d'un agglomérat de précurseurs de NMC333 observé avec (a) un détecteur d'électrons secondaires et (b) un détecteur d'électrons rétrodiffusés.



Des caractéristiques sont directement observables grâce aux images d'un MEB comme la forme et la taille des particules primaires et secondaires, la porosité des agrégats ainsi que l'homogénéité d'un mélange solide.

Pour le traitement des rayons X, la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX ou EDS) est utilisée. Le principe est le même que pour la fluorescence X avec des électrons comme faisceau incident. Le rayon X émis est capté par un détecteur qui identifie l'élément duquel il provient en fonction de son énergie. Sur un MEB, cette caractérisation permet de déterminer la composition à un endroit précis de l'image obtenue ou sur toute une zone. Couplé par exemple avec une image MEB d'électrons rétrodiffusés, la composition des particules peut être identifiée. En outre, des concentrations peuvent être localement calculées (Figure 2-21).

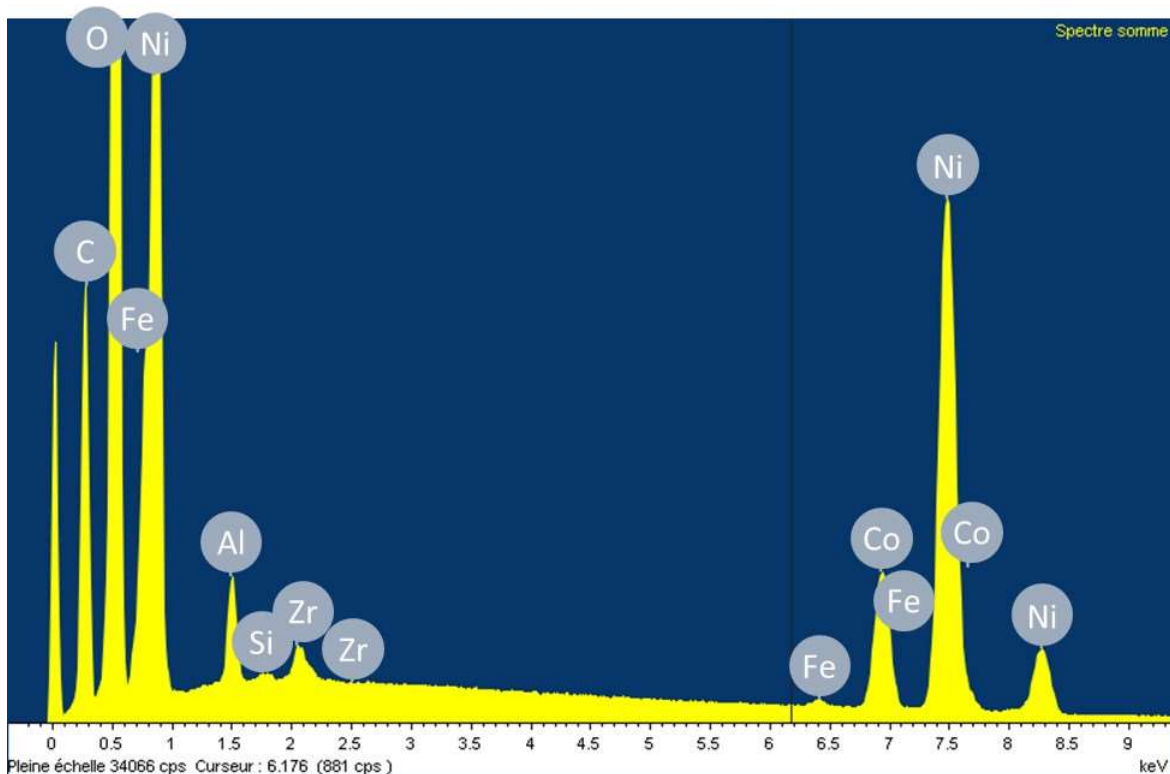


Figure 2-21 : Exemple d'une analyse par EDX obtenue sur une zone riche en nickel d'un mélange de précurseurs de NMC avant broyage.

Dans le cadre de cette thèse, l'EDX est utilisé pour contrôler l'homogénéité du mélange des précurseurs avant le traitement thermique et également l'homogénéité des métaux de transition au sein du matériau final.

Deux microscopes électroniques à balayage différents ont été utilisés dans le cadre ces travaux : un S-3400N de Hitachi utilisant un X-max d'Oxford instrument pour les analyses EDX et un Merlin de Zeiss.

## II-2- Analyses électrochimiques des électrodes

Les matériaux synthétisés ont pour rôle de servir d'électrode positive pour accumulateur Li-ion. Ainsi, des caractérisations électrochimiques doivent être menées. Dans un premier temps, il est nécessaire de mettre en forme le matériau pour intégrer une cellule électrochimique. Dans un second temps, les techniques de caractérisation électrochimiques sont présentées ainsi que les phénomènes se produisant pendant le cyclage.

### II-2-a- Préparation de l'électrode et conception des cellules de test

Une fois le matériau d'électrode synthétisé, des étapes de préparation sont nécessaires avant de l'intégrer dans une cellule électrochimique pour profiter au mieux de ses propriétés pendant son fonctionnement.

Les premiers matériaux d'électrode positive, comme  $\text{TiS}_2$  et ses dérivés, avaient l'avantage d'être de bons conducteurs électroniques (de l'ordre de  $10^8 \text{ S.cm}^{-1}$ ), facilitant la réalisation des électrodes pouvant être préparées par simple mise en forme de pastilles denses de matière active couplées à du PTFE (Polytétrafluoroéthylène) pour la tenue mécanique [27]. En revanche, les oxydes ont une faible conductivité électronique (de l'ordre de  $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ ) nécessitant une mise en forme particulière.

La solution pour résoudre ce problème est l'utilisation du matériau actif sous forme d'une poudre micrométrique au sein d'une électrode poreuse afin de garantir l'accessibilité de l'ensemble du matériau aux ions lithium. Un ou plusieurs composés carbonés sont introduit dans la formulation pour assurer la percolation électronique de l'électrode et un liant est ajouté au mélange pour la tenue mécanique. Pour ces travaux, les encres formulées sont constituées de 85% massique de matière active, 5% de C65 (un noir de carbone avec une surface spécifique de  $65 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et 10% de fluorure de polyvinylidène (PVDF, Sigma Aldrich) préalablement dissous dans du N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma Aldrich) avec une concentration de 5% massique. Le mélange est homogénéisé pendant 30 min par un disperseur équipé d'une tête rotative ayant une géométrie permettant un fort cisaillement et tournant à une vitesse de 4 000 tours par minute (Figure 2-22).

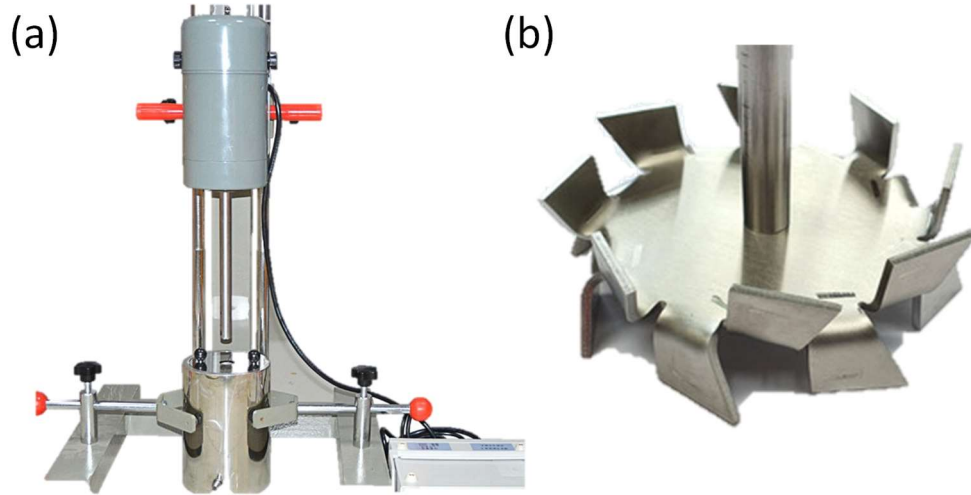


Figure 2-22 : Images (a) du disperseur Root et (b) de la pale à fort cisaillement.

Certaines exigences décrites dans la littérature doivent être respectées afin de préparer une électrode dans laquelle la matière active est la moins altérée possible [286]. Les particules de matière active doivent être finement dispersées sans former d'agglomérats pour que le matériau soit entièrement accessible à l'électrolyte et le carbone conducteur doit former un réseau percolant pour qu'un maximum de particules de matière active soit connecté électroniquement au collecteur de courant (Figure 2-23). En revanche, la diminution de la taille des particules augmente la surface exposée à la dégradation de l'électrolyte et à la formation de SEI.

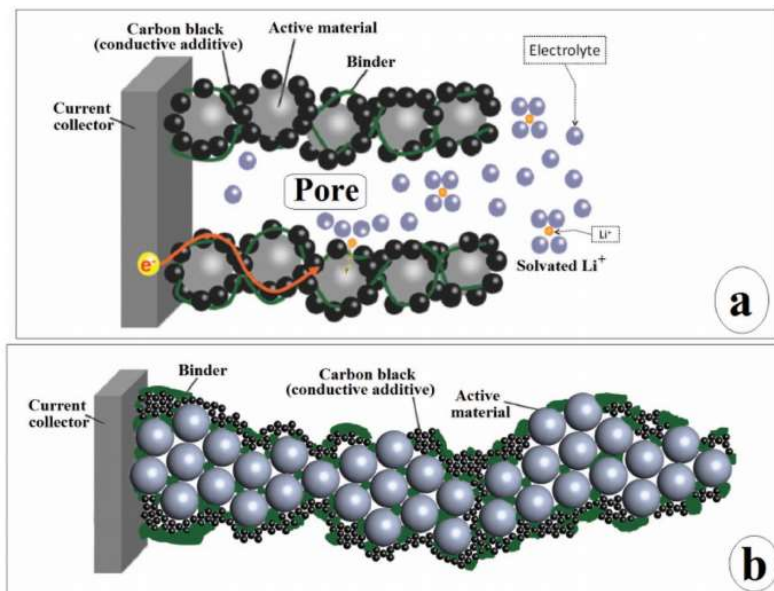


Figure 2-23 : Schéma de l'électrode idéale. a) L'électrode avec une morphologie favorable, les particules de matière active sont dispersées, en contact avec un collecteur de courant et un électrolyte, le carbone est uniformément dispersé et participe à la formation d'un réseau conducteur, et le liant est correctement réparti à travers le matériau. b) Une électrode mal préparée, le matériau actif et le carbone sont agglomérés [286].

Cette encre est ensuite enduite sur une feuille d'aluminium de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur qui servira de collecteur de courant pendant le cyclage. De manière standard, une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  est appliquée par la lame d'enduction étalant l'encre à une vitesse de 25  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . La table à enduction utilisée est munie d'un couvercle rabattable contenant des résistances chauffantes et des ventilateurs pour sécher l'encre. Le séchage se fait à 120°C pendant 3 heures sous une sorbonne pour évaporer tout le NMP. Les feuilles ainsi enduites sont calandrées entre des rouleaux dont l'écart peut être réglé.

Après l'enduction/séchage, une étape de calandrage est indispensable avant la mise en cellule. Cette phase est importante car elle améliore le contact particule à particule à l'intérieur de l'électrode et l'adhérence entre l'électrode et le collecteur de courant. La densification de l'électrode contribue à l'amélioration de la densité d'énergie volumique. Le calandrage améliore ainsi les propriétés physiques et électrochimiques de l'électrode. En revanche, la diminution de la porosité de l'électrode provoquée par le calandrage diminue les zones en contact direct avec l'électrolyte. Les migrations solides lentes sont favorisées, provoquant une hausse de l'impédance de la cellule et entravant la migration de lithium à l'intérieur du matériau. Par conséquent, le calandrage d'une électrode jusqu'à une porosité optimisée est crucial pour la production d'électrodes d'oxydes lamellaires à hautes performances électrochimiques. Des études [287]–[289] confirment que les performances optimales se situent entre 30% et 40% de porosité. Expérimentalement, cela revient à une épaisseur d'environ 35  $\mu\text{m}$ . La diminution de la porosité a aussi un effet sur la quantité d'électrolyte utilisée impactant le coût de production de l'accumulateur. Si la porosité de l'électrode descend de quelques dizaines de pourcents, la quantité d'électrolyte à utiliser diminue considérablement. Il est donc également important de trouver un équilibre pour obtenir le meilleur rapport performances/prix de production.

L'électrode ainsi préparée peut intégrer une cellule électrochimique de test pouvant être une cellule souple, une pile bouton, une cellule prismatique ou encore une cellule cylindrique (exemple du format 18650) pour être cyclée dans des conditions spécifiques optimisées dans le but d'étudier ses performances (Figure 2-24). Les piles utilisées pour les tests sont des piles bouton 2032 (CR2032), c'est-à-dire 20 mm de diamètre et 3,2 mm d'épaisseur. Les électrodes sont donc découpées en pastilles rondes de 14 mm de diamètre.

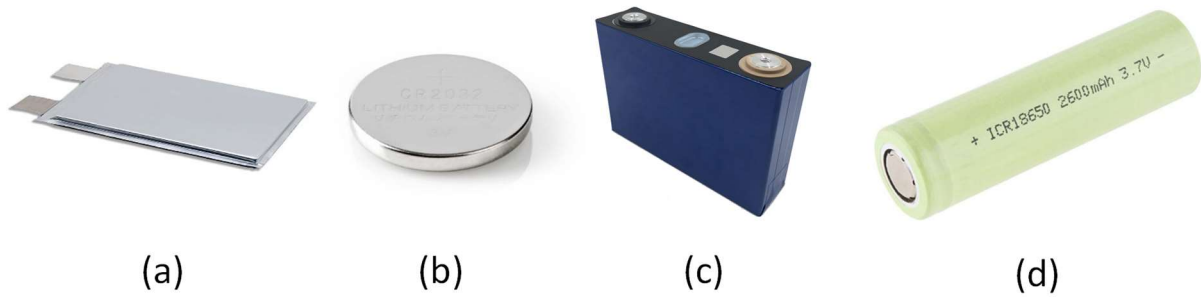


Figure 2-24 : Images d'une cellule souple (a), une pile bouton (b), une cellule prismatique et une cellule 18650 (c)

Les piles boutons sont assemblées en boîte à gant sous argon pour protéger l'électrolyte et le lithium des dégradations de l'oxygène et de l'eau. La pile est assemblée en suivant le schéma de la Figure 2-25. L'électrode positive du matériau actif est mise face à une électrode négative de lithium métallique séparées par du Celgard 2 400 d'un diamètre supérieur de 16,5 mm. C'est un système électrochimique à 2 électrodes c'est-à-dire sans électrode de référence donc les potentiels sont indiqués en fonction du couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ( $E_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,04 \text{ V/ESH}$ ).

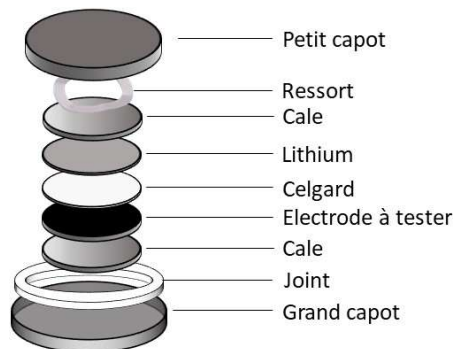


Figure 2-25 : Schéma d'assemblage d'une pile bouton.

L'électrolyte utilisé est un mélange 50 : 50 de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diéthyle (DEC) contenant  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  et comme additifs 10% de carbonate de fluoroéthylène (FEC) et 2% de carbonate de vinylène (VC). L'ensemble est mis entre des cales d'acier inoxydable de 1 mm d'épaisseur et enfermés entre un petit et un grand capot avec un joint assurant l'étanchéité et un ressort pour maintenir une bonne cohésion. La pile ainsi assemblée est sertie pour étanchéiser le système qui peut alors sortir de la boîte à gants.

Les piles boutons sont alors mis sur le cycleur à batteries BioLogic BCS-805 pour être testées. Les tests électrochimiques généralement utilisés sont de trois natures : la voltammétrie cyclique (CV) pour observer les phénomènes se produisant dans la cellule au cours du cyclage (potentiels rédox de l'électrode, dégradation de l'électrode, formation de SEI), le cyclage

galvanostatique à potentiel limité (GCPL) qui est le test le plus largement utilisé permettant d'étudier les performances de la cellule (capacité, durée de vie, efficacité coulombique) et la spectroscopie d'impédance (EIS) permettant d'observer la résistance interne de la cellule et la dégradation aux interfaces (électrode/électrolyte, formation de SEI).

### II-2-b- Cyclage galvanostatique à potentiel limité (GCPL)

Le GCPL est une analyse électrochimique de routine évaluant la durée de vie et la capacité effective d'un accumulateur. Un courant alternativement positif et négatif au cours du temps mais d'une valeur fixe est appliquée et le potentiel du système est relevé. Si le courant est positif, le potentiel augmente car de l'énergie est fournie au système, l'accumulateur se charge et l'électrode active en NMC se délithie. Lorsque le courant est négatif, le potentiel diminue car l'énergie est délivrée par le système, l'accumulateur se décharge et le matériau NMC retrouve ses ions lithium. La Figure 2-26 décrit schématiquement le programme de GCPL et le type de courbes obtenues.

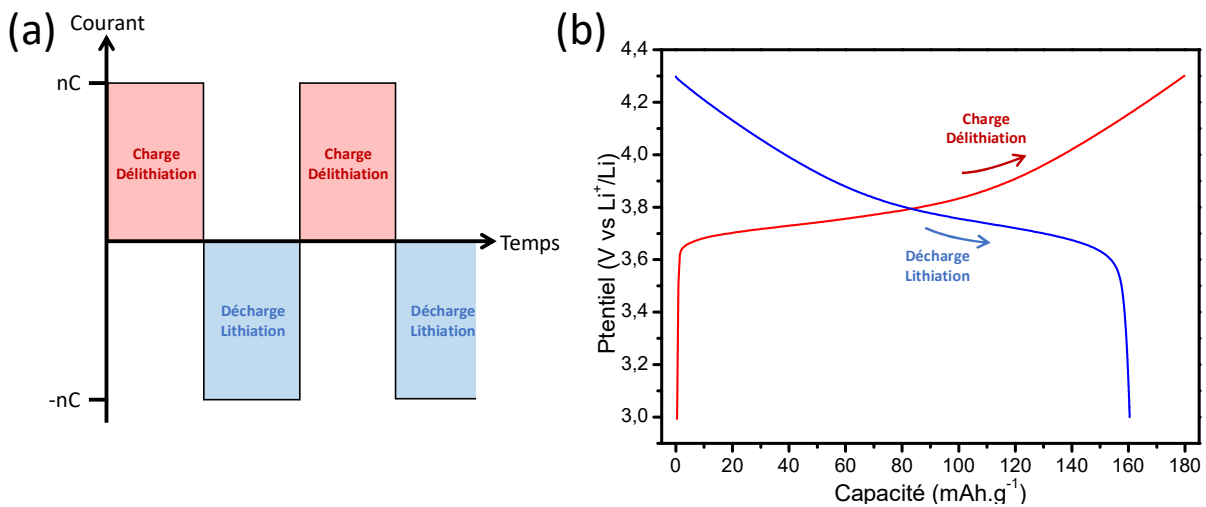


Figure 2-26 : (a) Programme du courant appliqué en GCPL ; (b) Courbes de cyclage obtenues par GCPL en traçant le potentiel mesuré en fonction de la capacité.

Afin d'obtenir les courbes de la Figure 2-26 ; b, la capacité spécifique massique  $Q_m$  (en mAh.g<sup>-1</sup>) du matériau actif de masse  $m$  doit être calculée à chaque temps  $t$  à partir du courant imposé  $i$  en utilisant l'équation (2-11).

$$Q_m = \frac{i \cdot t}{m} \quad (2-11)$$

En GCPL le courant est fixé et des limites en potentiel sont définies. La limite haute pour la fin de la délithiation est fixé à 4,3 V et la limite basse pour la fin de la lithiation est de 3 V pour les analyses GCPL décrites dans ce manuscrit. Avant de lancer l'analyse GCPL, une capacité théorique en mAh.g<sup>-1</sup> doit être déterminée pour pouvoir appliquer un régime de (dé)charge (C-rate) cohérent, c'est-à-dire le régime permettant une charge ou une décharge de la cellule pendant un temps donné. La capacité spécifique massique théorique  $Q_{théo}$  en mAh.g<sup>-1</sup> se calcule selon l'équation (2-12).

$$Q_{théo} = \frac{n \cdot F}{3,6 \times M} \quad (2-12)$$

F est la constante de Faraday (96 500 C ou A.s), n (en mol<sup>-1</sup>) est le nombre d'électrons mis en jeu dans une mole de matériau (donc égal à 1 pour LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>1-x-y</sub>O<sub>2</sub>), M est la masse molaire en g.mol<sup>-1</sup> du matériau actif.

Le régime noté nC (peut être noté C/n si 0 < n < 1) est le courant imposé à la cellule définissant la vitesse de charge ou de décharge appliquée. Par définition C, exprimé en mA, est le courant appliquée pour que la cellule se charge ou se décharge en 1 heure. Ainsi la valeur de C est égale à la valeur de la capacité en mAh. Le coefficient multiplicateur n donne donc une indication du temps que mettra le système à se charger ou se décharger complètement. Par conséquent, une charge se faisant en 1 heure est notée 1C, une charge en 30 minutes est notée 2C (un courant 2 fois plus élevé est appliqué pour un régime 2 fois plus rapide) et une charge en 2 heures est notée C/2 (la moitié de la capacité est appliquée en courant pour un régime 2 fois moins rapide).

Le ou les premier(s) cycle(s) sont toujours à des régimes lents de C/20 ou C/10 afin de former une couche homogène de CEI en surface du NMC et de la SEI en surface de l'électrode négative. Ce phénomène étant inévitable et permettant de préparer la surface des électrodes, il est important de l'effectuer correctement. Par la suite, le matériau peut être cyclé à n'importe quel régime en fonction des propriétés à tester.

Les tests standards appliquent plusieurs centaines de cycles à un même régime pour connaître la capacité du matériau à ce régime est sa durée de vie. Augmenter le régime ou la température de cyclage (en mettant les cellules dans une étuve à 50°C par exemple) accélère le vieillissement et diminue la durée de vie. Cela permet d'obtenir des résultats comparatifs plus rapidement mais aussi d'observer le comportement que pourrait avoir le matériau dans des applications demandant de la puissance comme un véhicule électrique par exemple. Un « escalier » de régime est souvent utilisé également pour étudier le comportement du matériau

à différents régimes de cyclage. 5 cycles sont effectués à des régimes de plus en plus rapide puis les 5 derniers cycles reviennent au régime le plus lent pour voir si toute la capacité est retrouvée.

Dans le cadre de cette thèse, le cyclage GCPL de routine est effectué entre 3 V et 4,3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Il présente un cycle de formation à un régime lent de C/20 et une étape à potentiel constant à 4,3 V à la fin de chaque charge. Lors des cyclages longue durée, plusieurs dizaines voire centaines de cycle à un régime de 1C suivent le cycle de formation. Pour des durées plus courtes, le cycle de formation est suivi de 5 cycles à C/10 puis 10 cycles à 1C et enfin 5 cycles à C/10.

### II-2-c- Voltammétrie cyclique

La voltammétrie (ou voltampérométrie) cyclique est une technique d'analyse complémentaire au GCPL. Elle a pour fonction de caractériser les réactions rédox se produisant au cours du cyclage du matériau. Contrairement au GCPL où le courant est contrôlé et le potentiel est mesuré, dans le cas de la voltammétrie cyclique c'est le potentiel qui est contrôlé et la valeur du courant est mesurée. En pratique, le potentiel de la cellule est balayé cycliquement entre 2 bornes (généralement les mêmes qu'en GCPL) à une vitesse constante donnée et le courant est mesuré à chaque instant.

Un diagramme appelé voltammogramme est alors tracé en représentant l'intensité mesurée en fonction du potentiel appliqué (Figure 2-27). Ainsi lorsque le potentiel augmente, des réactions d'oxydation sont dessinées sous la forme de pics d'intensité positive sur le voltammogramme. A l'inverse lorsque le potentiel diminue, ce sont des réactions de réduction qui apparaissent sous forme de pics d'intensité négative sur le voltammogramme.



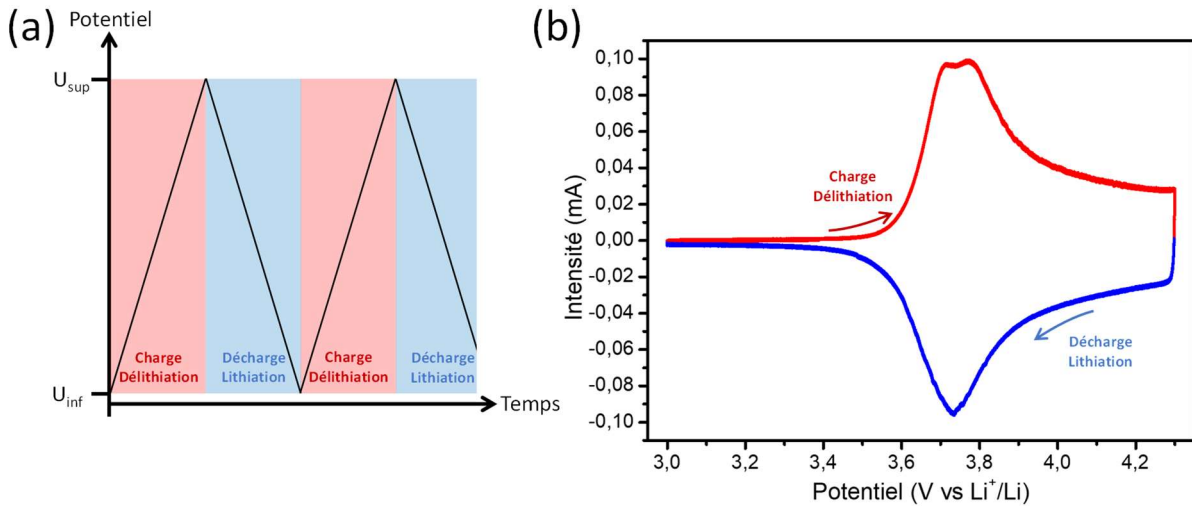


Figure 2-27 : (a) programme du potentiel appliqué en voltammétrie cyclique ; (b) Courbe de cyclage obtenue en voltammétrie cyclique en traçant l'intensité mesurée en fonction du potentiel.

Chaque réaction électrochimique s'effectue à un potentiel précis (potentiel standard de réaction noté  $E^0$ ). Les pics représentant ces réactions d'oxydation et de réduction sur un voltammogramme doivent donc être autour de ce potentiel. La valeur des potentiels des pics d'oxydation ( $E_{p_{ox}}$ ) et de réduction ( $E_{p_{red}}$ ) peuvent s'écrire en fonction du potentiel de demi-vague  $E_{1/2}$  correspondant à la valeur de potentiel à mi-chemin entre  $E_{p_{ox}}$  et  $E_{p_{red}}$  (équation (2-13)). En outre,  $E_{1/2}$  dépend du potentiel standard de réaction  $E^0$  et des coefficients de diffusion du lithium à l'oxydation ( $D_{ox}$ ) et à la réduction ( $D_{red}$ ) selon la loi de Nernst (équation (2-14)).

$$E_p = E_{1/2} \pm 1,11 \frac{RT}{nF} \quad (2-13)$$

$$\text{Où } E_{1/2} = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{D_{red}}{D_{ox}} \quad (2-14)$$

Modifier la vitesse de balayage a des conséquences sur la position et sur l'intensité de ces pics. Si la vitesse de balayage est suffisamment faible, le système peut être considéré à l'équilibre tout le long du cyclage (système rapide). Dans ce cas, la différence de potentiel  $\Delta E_p$  est minimale et s'écrit selon l'équation (2-15) où  $n$  est le nombre d'électrons échangés.

$$\Delta E_p = E_{p_{ox}} - E_{p_{red}} = \frac{58}{n} \text{ mV} \quad (2-15)$$

En revanche, si la vitesse de balayage augmente, le système devient plus et la différence de potentiel  $\Delta E_p$  augmente.

L'intensité des pics dépend de 2 contributions électriques selon l'équation de Butler-Volmer : une contribution faradique et une contribution capacitive. Un courant faradique est associé à un transfert de charge entraînant une modification chimique contrairement au courant

capacitif associé aux phénomènes de polarisation. Ces deux courants sont fonction de la vitesse de balayage ( $I_{\text{farad}} = f(v^{1/2})$  et  $I_{\text{capa}} = f(v)$ ). Ainsi, changer la vitesse de balayage modifie l'intensité des pics mais le rapport  $\frac{I_{\text{capa}}}{I_{\text{farad}}}$  aussi.

### II-2-d- Phénomènes électrochimiques lors du cyclage

Pendant le cyclage électrochimique, le matériau actif se lithie et se délithie. Dans le chapitre état de l'art, nous avons vu que le lithium peut se déplacer dans 2 dimensions de l'espace dans une structure lamellaire en suivant des plans entre 2 couches d'oxyde. Cependant, le phénomène n'est pas décrit à plus grande échelle, c'est-à-dire à l'échelle des particules primaires, des agrégats voire à l'échelle de l'électrode.

Au cours de chaque cycle, la stœchiométrie en lithium au sein du matériau varie énormément s'accompagnant souvent de changements de phase plus ou moins désirés. La répétition de ces transformations structurales entraîne des changements irréversibles déterminant en partie les performances et la durée de vie du matériau, l'autre partie étant due aux réactions de surface avec l'électrolyte.

Les changements de stœchiométrie en lithium affectent les propriétés électroniques et la stabilité de phase des matériaux d'électrode actifs. La capacité de transport du lithium entre les 2 électrodes dépend en majorité de la cinétique de diffusion du lithium mais aussi de la nature et des taux de transformation de phase au sein des matériaux d'électrode (Figure 2-28). En effet, que ce soit pendant l'insertion ou la désinsertion du lithium, la surface des particules est toujours la partie qui se transforme la première [290]. La transformation se propage ensuite à l'intérieur de la particule avec une cinétique de diffusion dans le solide plus lente que celle à l'interface. Le taux de transformation n'est jamais de 100% lors de la délithiation. Dans le cas des matériaux NMC, il reste toujours du lithium entre les couches de métaux de transition même si ce taux augmente avec la quantité de nickel. De plus, augmenter le potentiel de la cellule peut délithier entièrement le matériau mais de manière irréversible. En revanche, la lithiation peut se faire à 100% si le matériau ne s'est pas dégradé à la délithiation et si le régime de charge / décharge le permet. En effet, un courant trop élevé ne laissera pas le temps aux réactions de se faire correctement et complètement que ce soit à la lithiation ou à la délithiation.

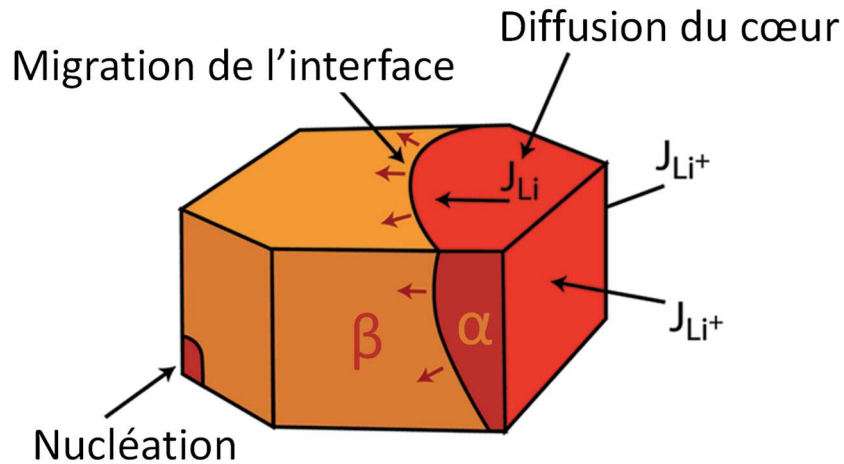


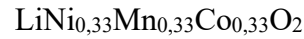
Figure 2-28 : Représentation schématique de la lithiation du matériau. Plusieurs phénomènes cinétiques comprenant la diffusion du lithium ( $J_{Li}$  dans le cristal et  $J_{Li^+}$  à l'interface avec l'électrolyte) et les transformations de phase se produisent dans les particules impliquant la nucléation et la migration d'interface [290].

Lorsque le matériau est polycristallin, comme c'est le cas de la majorité des cas, des joints de grains sont présents et ces interfaces solide-solide ne sont pas favorables à la diffusion du lithium. Cristallographiquement, le lithium diffuse dans la structure selon des plans mais aux joints de grains ces plans ne sont pas orientés de la même manière, freinant davantage la diffusion [291]. Certaines synthèses en solution orientent les grains de manière à faciliter la diffusion (agrégations orientées) mais ce n'est pas le cas pour le matériau synthétisé par broyage-atomisation. C'est grâce à la structure poreuse des agrégats synthétisés que les particules du centre sont facilement accessibles.

A l'échelle de l'électrode, l'ensemble des agrégats est accessible à l'électrolyte grâce à la porosité. C'est pour cela que lors de l'étape de calandrage, la valeur 0 de porosité n'est pas visée mais plutôt entre 30% et 40% [287]. Une électrode sans porosité serait théoriquement plus dense énergétiquement mais ne pourrait pas avoir facilement accès à la totalité de sa capacité.

**Chapitre 3 : Etude de la faisabilité du procédé  
sur le matériau conventionnel :  
 $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$**

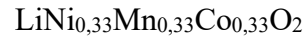




## Introduction du chapitre

Ce chapitre est une étude de faisabilité du procédé par voie solide développé sur  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$  (NMC333), un matériau bien référencé dans la littérature et dont des échantillons industriels sont aisément accessibles.

Le matériau synthétisé doit suivre un cahier des charges précis en termes de composition, morphologie et performances électrochimiques. D'abord, il doit être constitué de particules primaires nanométriques avec une pureté et une cristallinité maîtrisée et qui forment des agrégats (particules secondaires) sphériques, micrométriques, de surface spécifique de l'ordre du  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Ensuite, les électrodes doivent être les plus denses possible énergétiquement ( $250 \text{ Wh.kg}^{-1}$  pour une application dans les véhicules électriques) en gardant une porosité suffisante pour l'accessibilité de l'électrolyte. Le matériau doit être utilisable directement en remplacement des matériaux commerciaux avec la possibilité de réaliser des électrodes épaisses. Enfin, Les performances électrochimiques doivent être égales voire supérieures à celles des matériaux commerciaux en termes de capacité spécifique (commercialement  $170 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour le NMC333) et de cyclabilité également à un régime de charge élevé de 1C voir 2C et de C/5-C/10 en décharge. En outre, le matériau doit avoir une tenue minimum de 500 cycles avant de perdre 20% de sa capacité initiale (après le cycle de formation) de manière irréversible.



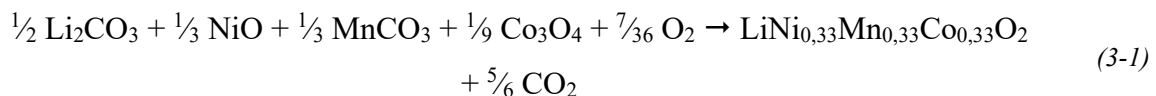
## I - Mise en place des conditions de synthèse

Dans un premier temps, la mise en place du procédé a consisté en l'optimisation de chaque étape de la synthèse afin de pouvoir synthétiser un premier matériau utilisable en cellule Li-ion. Pour cela, il a été nécessaire de se concentrer sur deux critères essentiels : la pureté chimique du matériau et son obtention finale sous la forme d'une poudre fine, homogène, de coulabilité élevée afin de permettre son intégration de façon idéale dans une enduction. Ainsi, des études ont été menées sur le broyage, l'atomisation et le traitement thermique, les trois étapes clés du procédé. L'excès de lithium et le tamisage entraînant des répercussions sur les performances électrochimiques, l'effet de ces facteurs a également été traité.

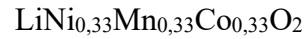
Dans des conditions standards, les précurseurs carbonates et oxydes sont mélangés et broyés dans l'isopropanol. Ensuite, le polybutyral de vinyle (PVB) est ensuite ajouté en tant que liant puis le mélange est séché par atomisation pour obtenir des agglomérats sphériques. Enfin, la poudre est traitée thermiquement à haute température pour obtenir la phase NMC.

### I-1- Effet des paramètres de broyage

La première opération de la synthèse est le broyage et l'homogénéisation des précurseurs. Les précurseurs NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnCO<sub>3</sub> et Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sont mélangés dans les proportions stœchiométriques définies dans l'équation (3-1). Ainsi, pour obtenir 100 g de NMC333, les masses pesées sont  $m_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 40,22$  g (dont 5% d'excès molaire pour compenser l'évaporation pendant le traitement thermique),  $m_{\text{NiO}} = 25,81$  g,  $m_{\text{MnCO}_3} = 39,72$  g et  $m_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 27,74$  g.



100 mL d'isopropanol est ajouté afin d'effectuer le broyage en voie humide, facilitant l'homogénéisation. Deux types de broyage ont été testés et comparés : Un broyage fin à boulets d'alumine (diamètre = 2-3 cm) sur un tourne-jarre et un broyage ultrafin dans un attriteur à billes de zircon (diamètre = 1 mm) à axe horizontal. Le broyage fin se fait dans une cuve de 500 mL et un ratio massique boulets/solide de 1 : 1 pendant 2h. Pour le broyage ultrafin par attrition, la suspension est versée dans la cuve de 500 mL adaptée à l'attriteur puis pompée dans la chambre de broyage contenant les billes (un volume de billes de 100 mL dans une chambre de 250 mL). La vitesse de rotation du rotor est fixée à 4000 rpm et le temps de broyage à 3h.



Les poudres broyées obtenues par les deux méthodes sont analysées par DRX et observées en microscopie électronique à balayage sur la Figure 3-1.

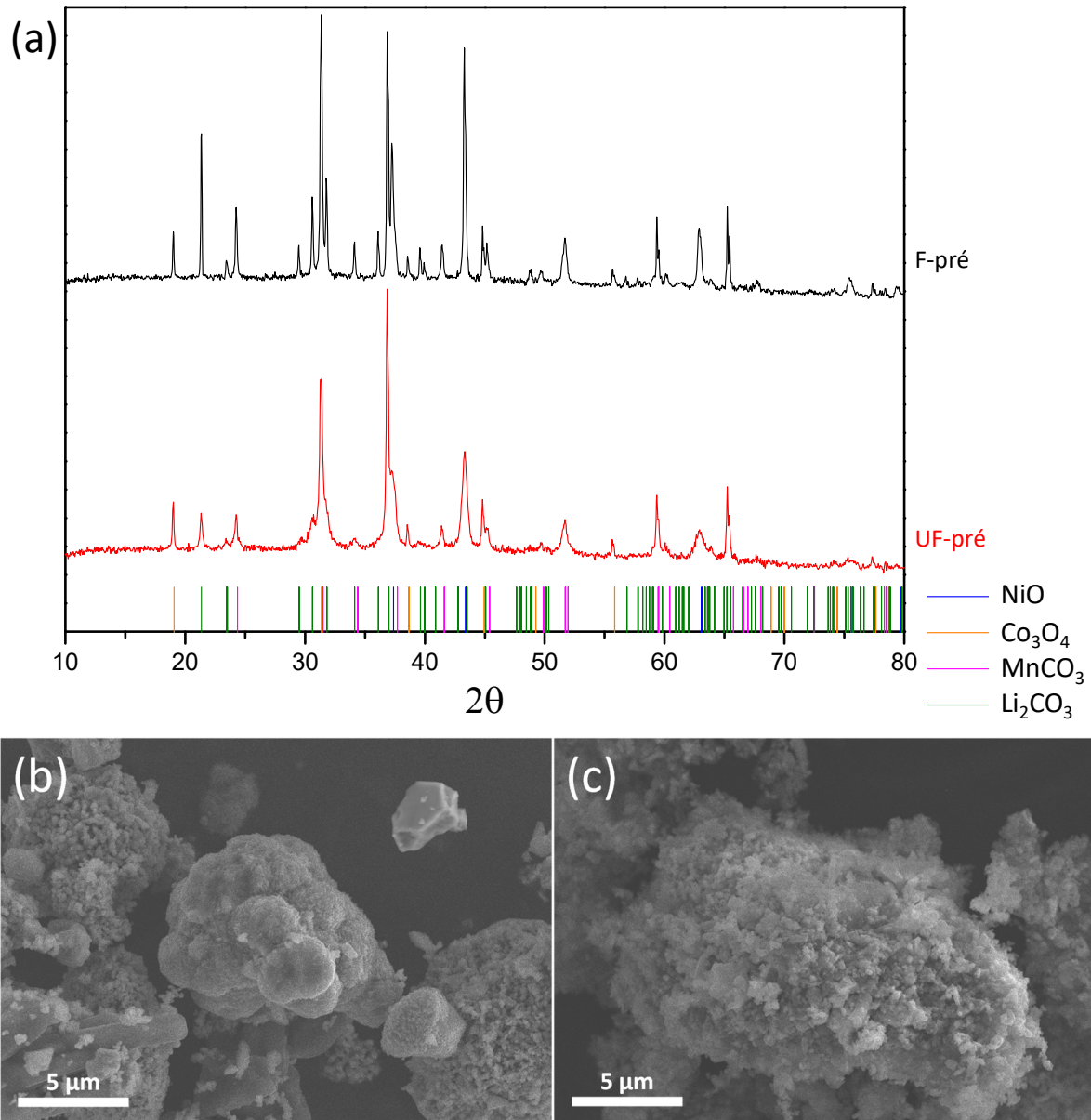
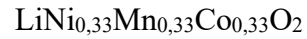


Figure 3-1 : Diffractogramme du mélange des précurseurs après broyage fin (F-pré) et ultrafin (UF-pré) ; Images MEB des particules obtenues après broyage fin (a) et ultrafin (b).

D'un côté, le broyage au tourne-jarre permet d'obtenir des particules ou agrégats de particules d'une dizaine de μm (Figure 3-1 (b)). Chaque précurseur de métal de transition est discernable des autres sur les images MEB grâce à leur morphologie différente. En effet, les particules d'oxyde de nickel ont une morphologie en plaquette alors que celles du carbonate de manganèse sont pseudo-sphériques comme les particules d'oxyde de cobalt mais beaucoup plus grosses. Par EDX, leur identification est possible et montrée sur la Figure 3-2. Le carbonate de lithium n'est pas identifiable car la masse atomique du lithium est trop faible. Ainsi, la poudre





semble homogène à l'échelle macroscopique mais pas à l'échelle microscopique puisque les précurseurs forment des domaines micrométriques.

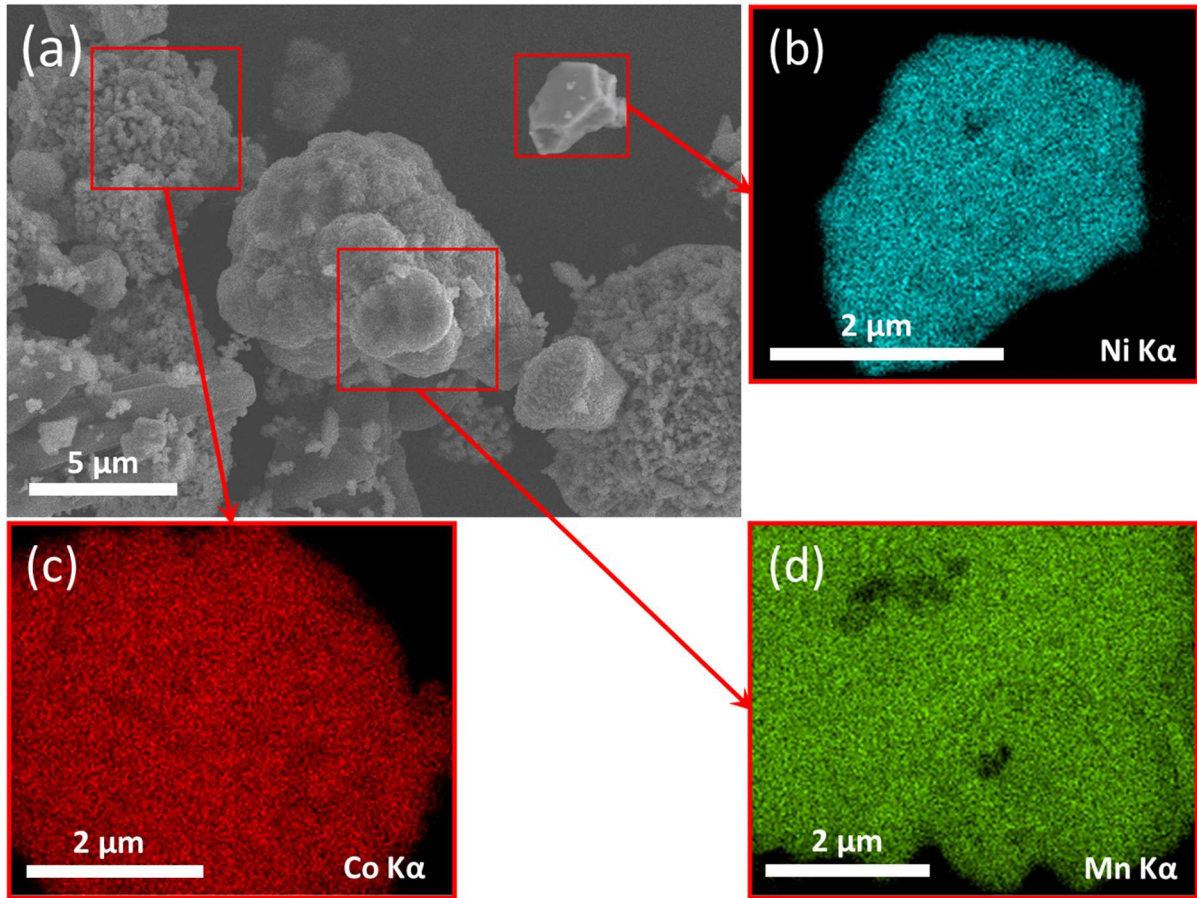


Figure 3-2 : (a) Image MEB des précurseurs broyés au tourne-jarre et les cartographies EDX associées (b) du Ni, (c) du Mn et (d) du Co.

D'un autre côté, le broyage ultrafin permet d'obtenir des particules d'environ 300 nm (Figure 3-1) ainsi qu'un mélange homogène de tous les précurseurs (Figure 3-3). La bonne homogénéité du mélange est rendue possible par un broyage plus efficace donnant des tailles de l'ordre de quelques centaines de nanomètres mais également grâce à l'utilisation de la méthode en voie humide. En effet, comme décrit dans le chapitre précédent, le broyage dans un solvant empêche l'agglomération des poudres et accélère la mise en équilibre entre solide et solution, minimisant les risques de former des agglomérats de NiO, MnCO<sub>3</sub> ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

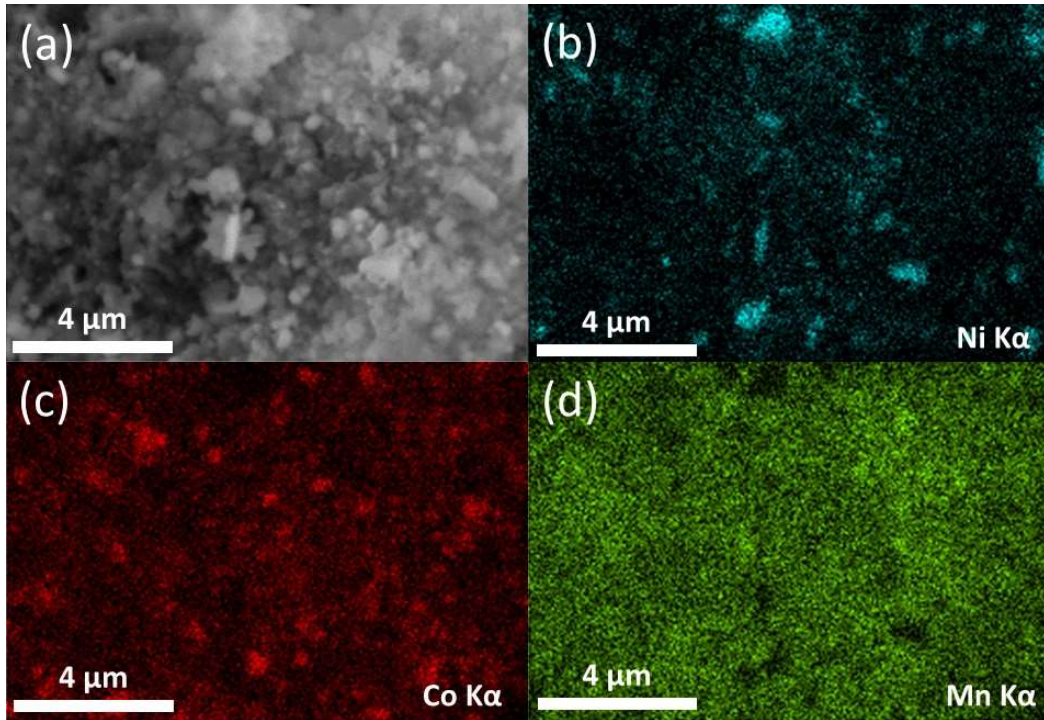
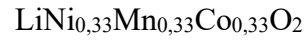


Figure 3-3 : (a) Image MEB du mélange après le broyage ultrafin et les cartographies EDX associées (b) du nickel, (c) du cobalt et (d) du manganèse.

Cette homogénéité du mélange entre les différents métaux de transition est conservée après l'étape de séchage et de structuration par atomisation. Des cartographies EDX effectués sur le mélange des précurseurs atomisés sont présentés sur la Figure 3-4.

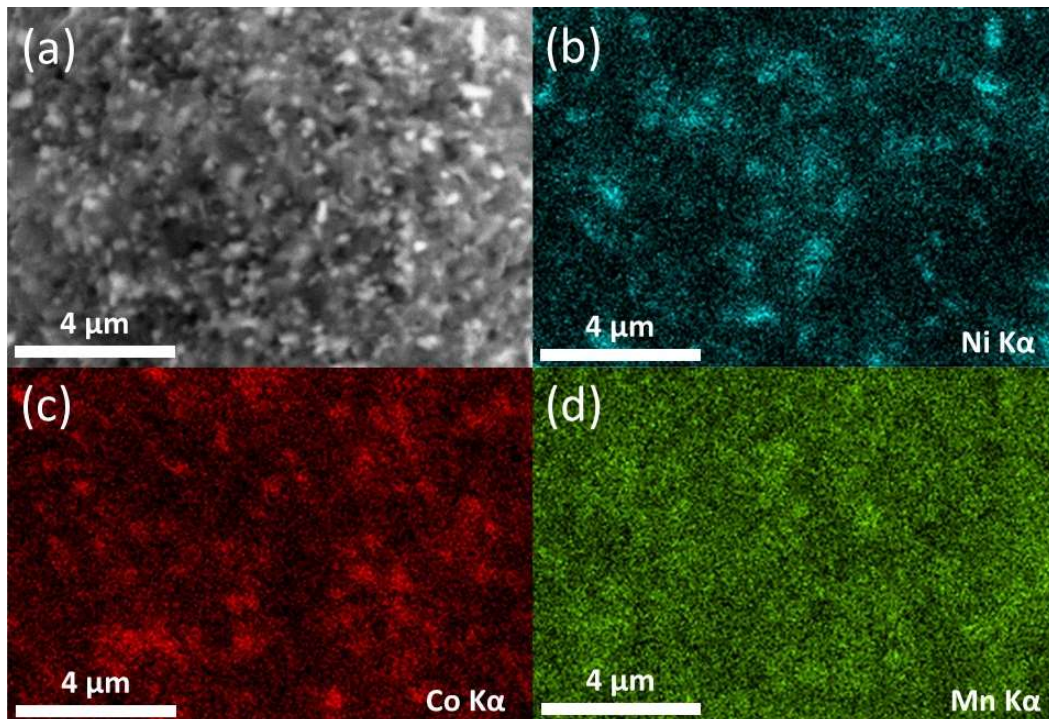
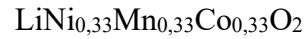


Figure 3-4 : (a) Image MEB du mélange après le broyage ultrafin et le séchage par atomisation et les cartographies EDX associées (b) du nickel, (c) du cobalt et (d) du manganèse.

### Chapitre 3 : Etude de la faisabilité du procédé sur le matériau conventionnel :



La taille des cristallites a été déterminée pour chaque précurseur en utilisant la formule de Scherrer à partir des diffractogrammes. Ces tailles sont répertoriées dans le Tableau 3-1. Cela a permis d'obtenir un ordre de grandeur et de s'apercevoir que NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MnCO<sub>3</sub> ont le même comportement. Le broyage au tourne-jarre n'a pas altéré les cristallites alors que l'attrition en a diminué la taille. En revanche, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> voit la taille de ses cristallites augmenter après le broyage au tourne-jarre puis rediminuer après l'attrition. Bien que difficilement solubilisé dans l'isopropanol, il est possible que la quantité solubilisée et recristallisée de carbonate de lithium ait été suffisante pour augmenter la taille des cristallites.

Tableau 3-1 : Taille des cristallites de départ et après les 2 broyages de chaque précurseur du mélange mesurées avec la formule de Scherrer.

Taille des cristallites (Å)	NiO	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnCO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Avant broyage	100	200	130	150
Après tourne-jarre	100	200	130	230
Après attrition	75	163	90	163

Les poudres ainsi broyées sont ensuite atomisées et traitées thermiquement dans les mêmes conditions pour observer les conséquences du broyage sur les caractéristiques des NMC333 finaux. Le séchage s'effectue à une température de 80°C à un débit de 15 rpm et le traitement thermique est réalisé sous air avec un plateau à 950°C pendant 12h pour obtenir l'oxyde lamellaire. La pureté des matériaux NMC333 obtenus par les deux méthodes de broyage est analysée par diffraction sur poudre des rayons X et leur morphologie est observée par MEB (Figure 3-5). F-NMC correspond au matériau fin obtenu après broyage au tourne-jarre et UF-NMC correspond au matériau ultrafin obtenu après broyage à l'attriteur.

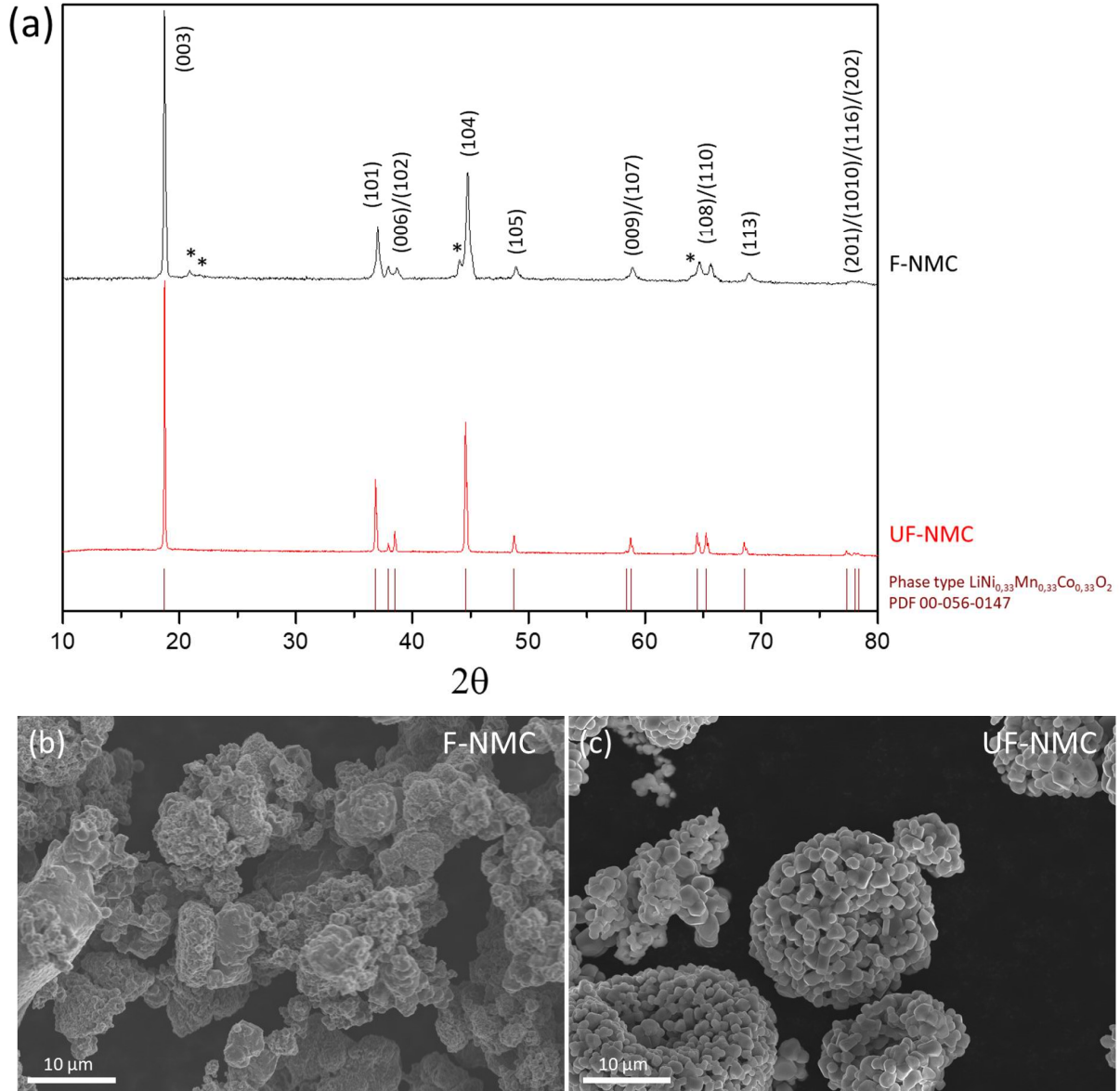
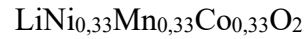
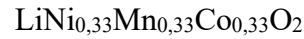


Figure 3-5 : Diffractogrammes des matériaux  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$  synthétisés avec un broyage fin (F-NMC) et un broyage ultrafin (UF-NMC) (a). \* Impuretés ; Images MEB des matériaux F-NMC (b) et UF-NMC (c).

Les matériaux NMC sont synthétisés avec succès à une température de traitement thermique de  $950^\circ\text{C}$  (Figure 3-5, (a)). Tous les pics de diffraction peuvent être indexés sur une structure en couches de  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (groupe d'espace : R-3m). Cependant, des pics de diffraction supplémentaires provenant de phases secondaires sont observés sur le diffractogramme du matériau F-NMC.

Des doublets (006)/(102) et (108)/(110) bien séparés, un rapport des paramètres de maille  $c/a$  supérieur à 4,96 et une mesure du rapport  $I_{(003)}/I_{(104)}$  supérieure à 1,2 indiquent une structure lamellaire bien définie [292], [293]. De plus le rapport  $I_{(003)}/I_{(104)}$  donne également un indice sur le mélange des cations  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  à l'intérieur de la structure. Plus il est élevé, moins



de nickel se trouve dans les sites du lithium et donc plus l'activité électrochimique de ces matériaux en termes de capacité et de tenue en puissance est supposée être bonne. Le R-factor, défini par le rapport des intensités  $\frac{I_{(102)+I_{(006)}}}{I_{(101)}}$ , est décrit comme bon indicateur de la qualité de l'ordre hexagonale du matériau. Ce facteur est bon si il est inférieur à 0,45 mais plus ce rapport est faible, meilleur est l'arrangement hexagonal [138], [292].

Les diffractogrammes ont également été affinés par la méthode Rietveld pour déterminer les paramètres de maille et remonter au rapport c/a mais également pour déterminer la quantité de nickel dans les sites du lithium. L'affinement du matériau attrité est illustré sur la Figure 3-6. L'affinement du matériau broyé au tourne-jarre peut être retrouvé en annexe A-1.

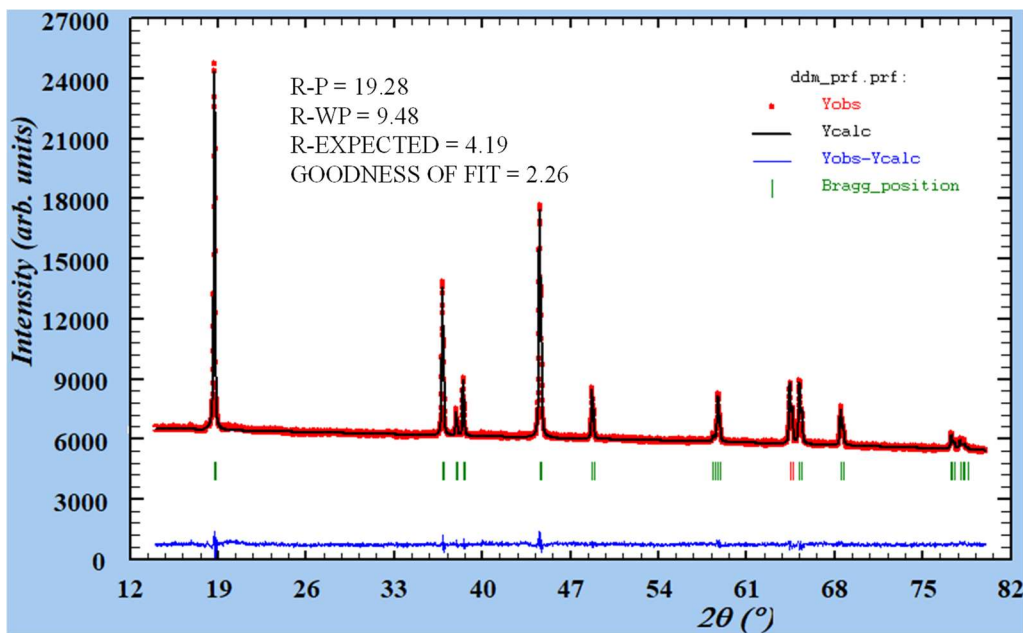
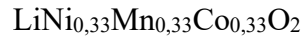


Figure 3-6 : Affinement du diffractogramme du NMC333 obtenu avec un broyage ultrafin.

A titre de comparaison, les valeurs des paramètres de la maille de référence de la fiche JCPDS du NMC333 sont  $a = b = 2,860 \text{ \AA}$  et  $c = 14,227 \text{ \AA}$ , soit un rapport  $c/a = 4,97$ . La taille des cristallites a été calculée avec la formule de Scherrer et la taille des particules primaires par analyse des images MEB. Toutes les caractéristiques des deux NMC333 synthétisés sont regroupées dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Caractéristiques des NMC333 synthétisés en utilisant un broyage fin (F-NMC) et un broyage ultrafin (UF-NMC). \* : contribution de phase(s) secondaire(s) dans la mesure.

Matériaux	Taille des cristallites (Å)	Taille des particules primaires (nm)	Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	a	c	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$	R-factor	% Ni dans les sites de Li
F-NMC	130	400-1 000	0,4	2,843	14,209	5,00	2,51*	0,46	7
UF-NMC	220	1 300	0,7	2,860	14,232	4,98	2,13	0,39	4

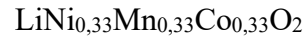


Les 2 matériaux ont une structure définie dans le groupe d'espace R-3m mais seul UF-NMC ne présente pas de pics issus de phases secondaires. En outre, le matériau UF-NMC présente des cristallites plus grosses (220 contre 130 nm) et des particules primaires beaucoup plus homogène (autour de 1300 nm contre 400-1000 nm) indiquant que le matériau est mieux cristallisé. Dans les 2 cas, ce sont des matériaux polycristallins avec une surface spécifique proche. Les rapports  $I_{(003)}/I_{(104)}$  et  $c/a$  sont satisfaisants pour les 2 matériaux mais les doublets (006)/(102) et (108)/(110) sont mieux résolus pour UF-NMC. Ces indices indiquent que les 2 structures lamellaires sont bien définies mais que la qualité du matériau UF-NMC est supérieure. Cette conclusion est confirmée par la valeur de R-factor plus faible et par un pourcentage de nickel dans les sites du lithium inférieur (4% contre 7%). Tous ces indices confirment que le broyage ultrafin est bénéfique pour la synthèse par voie solide de matériaux NMC. Enfin, l'arrangement des particules en agrégats est visible sur les images Figure 3-7, (b) & (c). F-NMC ne présente pas de structure secondaire bien définie contrairement à UF-NMC pour lequel les particules secondaires sont sphériques avec un diamètre de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ . Ces caractéristiques suffisent à réfuter l'hypothèse selon laquelle la voie solide n'est pas applicable aux matériaux ternaires tels que les NMC pour obtenir une phase pure et de bonne qualité pour une application dans les accumulateurs [208].

Le broyage ultrafin par attrition sera adopté pour le broyage des précurseurs dans la suite de ces travaux.

## **I-2- Effet du solvant de suspension sur le séchage et la structuration par atomisation**

A la suite du broyage et de l'homogénéisation, un liant polymérique est ajouté à la suspension pour structurer les particules secondaires pendant le séchage par atomisation. Les premières suspensions ont été produites avec du polybutyral de vinyle (PVB) dans l'isopropanol utilisé pour sa température d'ébullition basse et sa volatilité supérieure à l'eau (température d'ébullition de 82,5°C pour l'IPA contre 100°C pour l'eau et pression de vapeur saturante de 4,4 kPa pour l'IPA contre 2,3 kPa pour l'eau). Afin de s'affranchir à terme de l'utilisation d'une boucle d'inertage lors de l'atomisation, des tests ont été menés avec de l'eau en tant que solvant. Le PVB a dû être remplacé par l'alcool polyvinylique (PVA), un liant hydrosoluble et la température de séchage a été relevée. En effet, alors qu'une température de



80°C suffit à évaporer l'isopropanol, l'utilisation d'eau nécessite de sécher la suspension à 110°C.

La Figure 3-7 montre les agglomérats obtenus après le séchage par atomisation dans l'isopropanol (Atom-IPA) et dans l'eau (Atom-Eau), tous les autres paramètres étant égaux par ailleurs (broyage par attrition, TMS, quantité de liant). La valeur moyenne de la taille des particules secondaires est proche entre les 2 échantillons (13  $\mu\text{m}$  pour Atom-IPA et 14  $\mu\text{m}$  pour Atom-Eau) mais l'écart-type est plus élevé lorsque l'atomisation s'effectue dans l'eau (5 pour Atom-IPA contre 7 pour Atom-Eau).

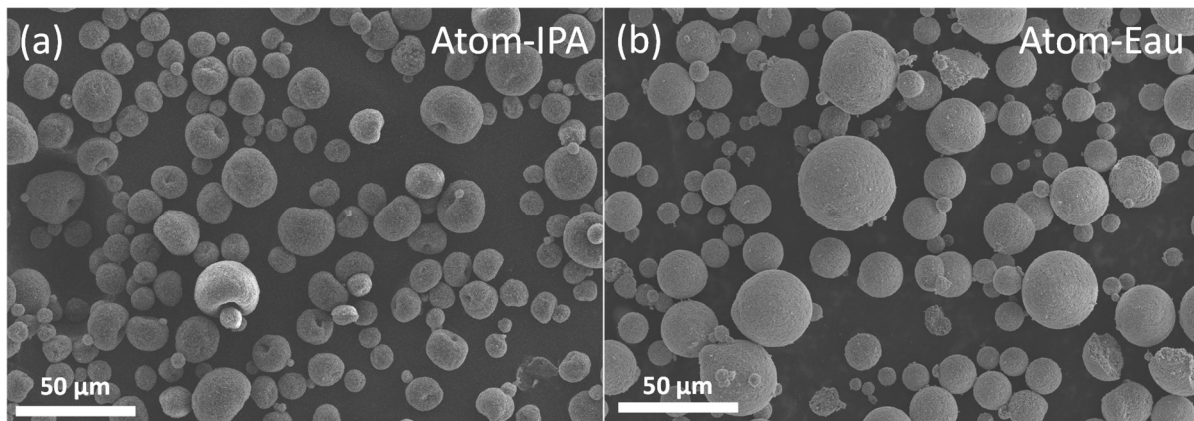
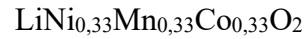


Figure 3-7 : Images MEB des particules secondaires obtenues après séchage dans l'isopropanol (a) et dans l'eau (b).

Malgré une grande hétérogénéité dans la distribution de taille des agglomérats, la taille maximale de ceux obtenus après séchage dans l'isopropanol n'excèdent pas 30  $\mu\text{m}$  contrairement aux agglomérats produits par l'atomisation dans l'eau dont une quantité non négligeable a une taille de 50  $\mu\text{m}$ , expliquant un écart-type plus élevé. Cette différence de distribution en taille s'explique par le temps de séchage pendant l'atomisation [294]. En effet, un temps de séchage plus lent augmente l'hétérogénéité des tailles de particule. Ainsi, malgré une température de séchage plus élevée pour l'atomisation dans l'eau, les particules sèchent moins vite de par la plus faible volatilité de l'eau par rapport à l'IPA.

Après le traitement thermique, la taille des agglomérats ne change pas mais ceux-ci deviennent poreux du fait de la décomposition et de l'évaporation du liant (Figure 3-8 (a) et (b)). De plus, la taille des particules primaires n'est pas impactée par le changement de solvant avec une taille moyenne de 1  $\mu\text{m}$  pour les 2 matériaux. Les matériaux séchés dans l'isopropanol et dans l'eau sont notés NMC-IPA et NMC-Eau respectivement.

Des coupes transversales ont été effectuées par microtomie sur les matériaux (Figure 3-8 (c) et (d)). L'analyse MEB révèle que sur les deux échantillons, les plus grosses particules



secondaires sont creuses avec une cavité importante contrairement aux petites particules pour lesquelles les cavités sont beaucoup plus petites voire absentes.

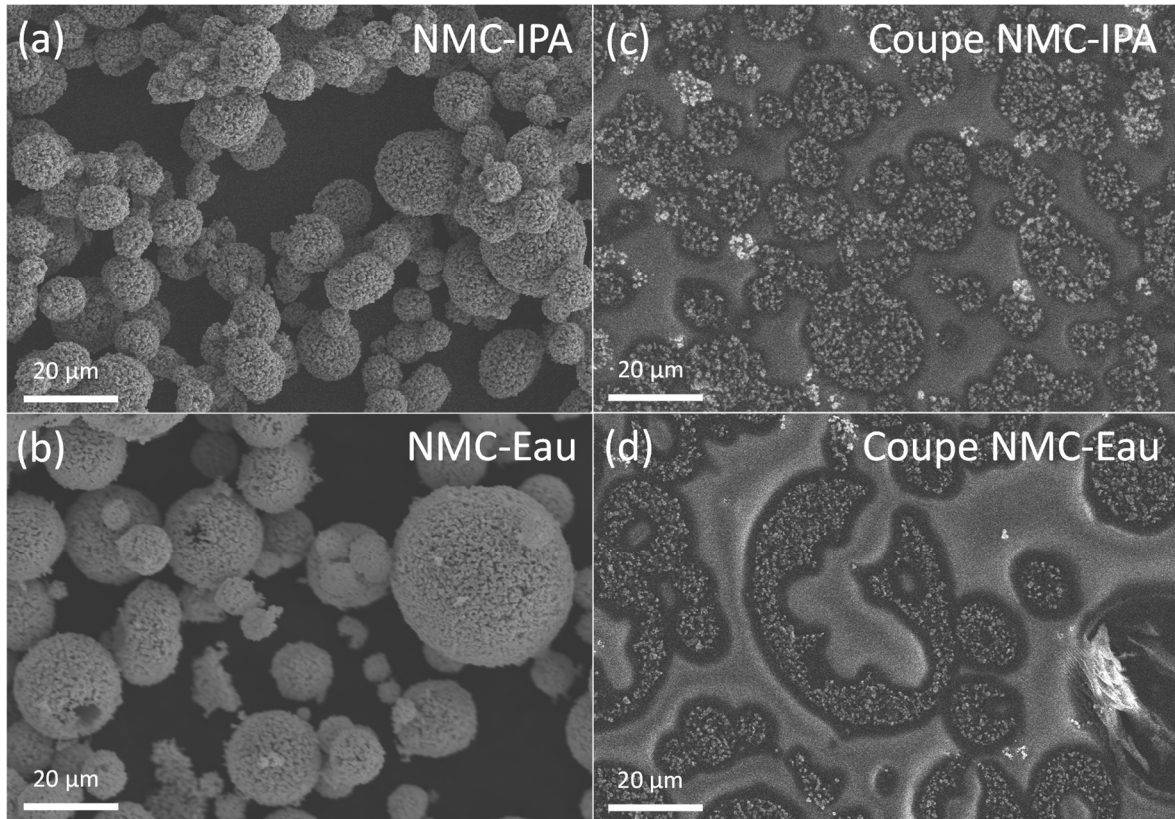


Figure 3-8 : Images MEB des NCM333 synthétisés (a), (b) et leur coupe transversale (c), (d): (a), (c) séché dans l'isopropanol ; (b), (d) séché dans l'eau.

Cela impacte naturellement la densité tapée du matériau synthétisé qui, pour une température de synthèse de 900°C, vaut 1,57 pour le matériau atomisé dans l'isopropanol contre 1,11 lorsque l'atomisation est réalisée dans l'eau. La densité tapée est déterminée en introduisant une masse définie de poudre dans une éprouvette graduée qui est ensuite tapée pour tasser la poudre au maximum jusqu'à ce que la valeur du volume soit fixe. La densité tapée est un facteur important impactant directement la densité énergétique de l'électrode, un des critères du cahier des charges, elle doit donc être la plus élevée possible (aux alentours de 2). La pureté et la structure cristalline des matériaux atomisés dans l'eau et dans l'isopropanol sont analysées par DRX (Figure 3-9).



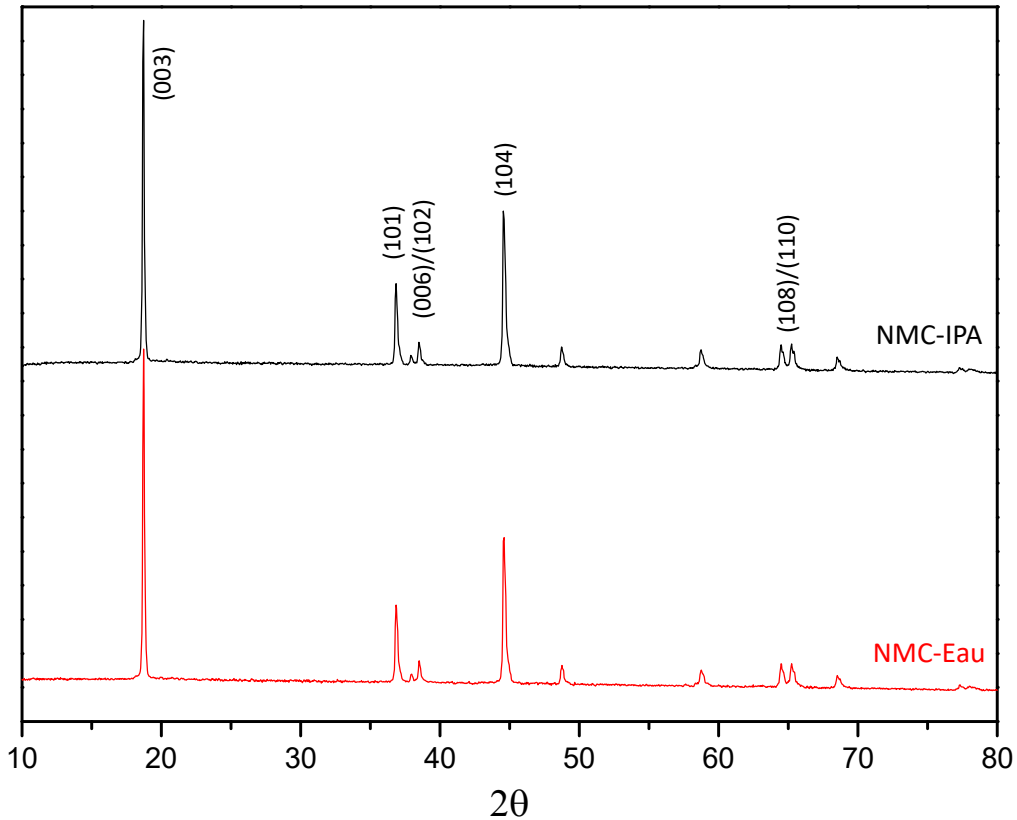
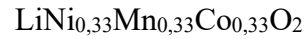


Figure 3-9 : Diffractogramme des matériaux NMC333 : atomisé dans l'Isopropanol (NMC-IPA) et atomisé dans l'eau (NMC-Eau).

Aucune phase secondaire n'est discernable sur les diffractogrammes et les indices de la qualité du matériau sont similaires. Ces indices sont répertoriés dans le Tableau 3-3 avec les autres caractéristiques des NMC333 atomisés dans l'eau et dans l'isopropanol (figures d'affinement Rietveld en annexe A-1). Par fluorescence X, la stœchiométrie a été identifiée comme étant du  $\text{LiNi}_{0,342}\text{Mn}_{0,324}\text{Co}_{0,334}\text{O}_2$  pour le matériau NMC-IPA et  $\text{LiNi}_{0,342}\text{Mn}_{0,326}\text{Co}_{0,332}\text{O}_2$  pour le matériau NMC-Eau, soit très proches de la stœchiométrie visée.

### Chapitre 3 : Etude de la faisabilité du procédé sur le matériau conventionnel :

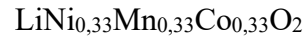


Tableau 3-3 : Caractéristiques des NMC333 synthétisés en atomisant dans l'isopropanol (NMC-IPA) et dans l'eau (NMC-Eau).

Matériaux	Taille des cristallites (Å)	Taille des particules primaires (nm)	Surface spécifique ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	a	c	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$	R-factor	% Ni dans les sites de Li
NMC-IPA	180	1000	1,4	2,858	14,226	4,98	2,02	0,40	1,9
NMC-Eau	180	1000	1,7	2,862	14,239	4,98	2,06	0,42	2,2

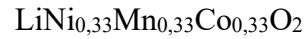
En résumé, les différences structurales entre les matériaux atomisés dans l'eau et dans l'isopropanol ne sont pas significatives, ce paramètre n'influe pas sur la structure cristalline du matériau synthétisé. En revanche, il exerce une influence notable sur la morphologie et la densité de la poudre obtenue. La volatilité plus élevée de l'isopropanol par rapport à l'eau rend le séchage des particules plus rapide, ce qui augmente la densité tapée et l'homogénéité de la distribution en taille des particules secondaires. Le solvant retenu pour la suite est donc l'isopropanol mais des tests sont envisagés afin d'améliorer la densité des particules atomisées dans l'eau. Les résultats de ces tests seront présentés dans le prochain chapitre.

### I-3- Mise en place du programme de traitement thermique

Dans la littérature, deux programmes de traitement thermique sont évoqués pour la synthèse des NMC mais un seul est utilisable pour notre procédé. En effet, il est décrit dans de nombreuses publications deux traitements thermiques successifs : un premier à 500°C pour la décomposition des précurseurs puis un second à la température de synthèse de l'oxyde, avec un broyage grossier du matériau entre les 2 plateaux pour désagglomérer les galettes [118], [295]. Ce programme est adapté à la synthèse par coprécipitation où la structuration du matériau se fait pendant la précipitation des métaux de transition en solution, permettant l'obtention de particules cohésives avec une bonne tenue mécanique juste avant le traitement thermique. Après le traitement thermique, les particules primaires ont une taille de l'ordre de 150-300 nm et les particules secondaires entre 10 µm et 20 µm [201], [295].

Dans notre cas, la tenue des agglomérats composés des précurseurs est assurée par le liant ajouté pour l'atomisation. Ce polymère se décompose pendant le traitement thermique entre 200°C et 300°C, avec le précurseur  $\text{MnCO}_3$  (Figure 3-10 (a)). Ainsi, un broyage intermédiaire détruirait les agglomérats sphériques. Le polymère se décomposant rapidement, le programme du traitement thermique défini est alors constitué de 2 plateaux : un premier

### Chapitre 3 : Etude de la faisabilité du procédé sur le matériau conventionnel :



plateau à 450°C pendant 2 h permettant la décomposition du carbonate de lithium avec l'insertion du lithium dans la structure de NMC en formation et un deuxième pendant 12 h à une température élevée permettant l'obtention d'une phase pure et cristalline de NMC sans coalescence des particules primaires. (Figure 3-10 (b)).

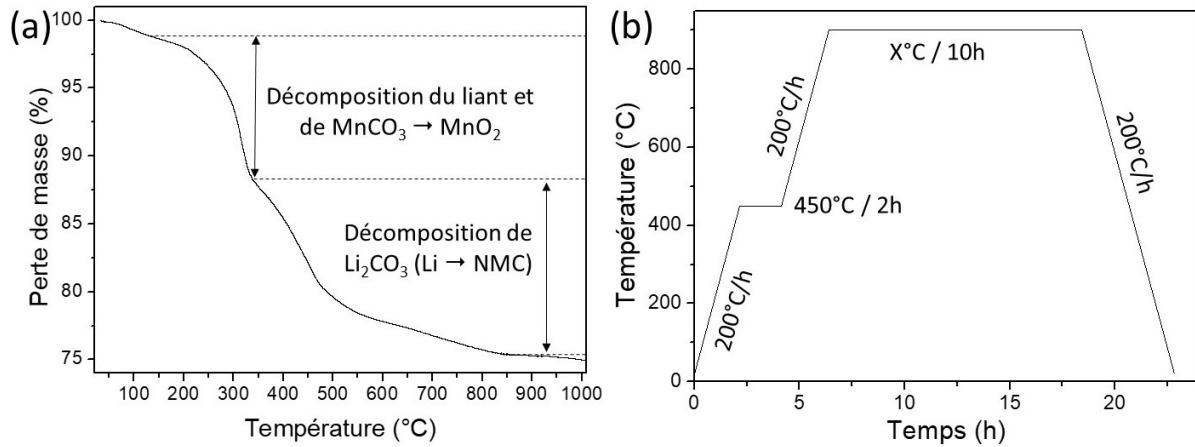


Figure 3-10 : (a) Analyse thermogravimétrique entre 30°C et 1000°C à 5°C.min<sup>-1</sup> du mélange des précurseurs & (b) programme de traitement thermique choisi où X°C est la température optimale à définir pour la synthèse de NMC.

La température du deuxième plateau joue un rôle important dans les propriétés structurales du matériau. De plus, l'utilisation d'un procédé et de précurseurs différents de la coprécipitation peut changer la température optimale de formation de l'oxyde donnant au matériau les meilleures propriétés. Pour cette raison, plusieurs températures de synthèse ont été testées. Ainsi, les températures choisies vont de 850°C à 1200°C. L'analyse DRX montre une phase lamellaire pure de 850°C à 950°C mais à partir de 1000°C, des phases secondaires apparaissent (Figure 3-11).

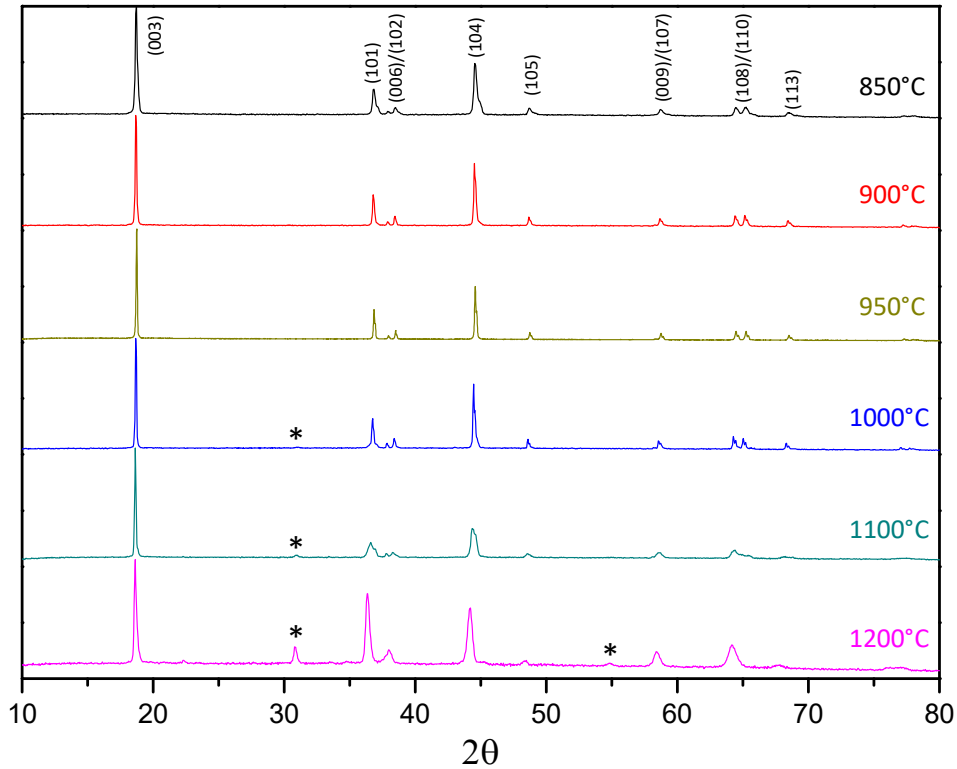
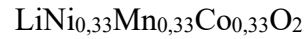


Figure 3-11 : Diffractogrammes des matériaux NMC333 synthétisés à différentes températures ; \* : pics de phases secondaires. La plupart des pics des phases secondaires sont confondus avec les pics de la phase NMC333 (positions très proches) expliquant l'élargissement des pics aux températures les plus élevées.

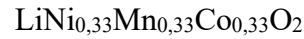
Le Tableau 3-4 répertorie les caractéristiques des matériaux synthétisés de 850°C à 1000°C. Les matériaux synthétisés à plus haute température ne sont pas indiqués car les caractéristiques structurales ne peuvent plus être mesurées en raison de l'apparition de phases secondaires. En revanche, les matériaux synthétisés à des températures intermédiaires de 875°C et 925°C sont ajoutés. Ils ne sont pas sur la Figure 3-11 pour ne pas la surcharger.

Tableau 3-4 : Caractéristiques des NMC333 synthétisés entre 850°C et 1 000°C.

Matériaux	Taille des cristallites (Å)	Taille des particules primaires (nm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	a	c	c/a	I <sub>(003)</sub> /I <sub>(104)</sub>	R-factor	% Ni dans les sites de Li
850°C	100	200-1000	2,7	2,859	14,231	4,98	2,29	0,40	2,3
875°C	120	350-1000	2,2	2,859	14,231	4,98	2,21	0,40	1,9
900°C	180	1000	1,6	2,858	14,226	4,98	2,20	0,40	1,9
925°C	200	1200	0,9	2,859	14,231	4,98	2,10	0,40	1,9
950°C	220	1300	0,7	2,860	14,232	4,98	2,13	0,39	1,7
1 000°C	120	-	0,3	2,868	14,266	4,97	1,72	0,50*	3,4

Le rapport I<sub>(003)</sub>/I<sub>(104)</sub> baisse continuellement lorsque la température de synthèse augmente jusqu'à 1000°C puis n'est plus calculable à 1100°C et 1200°C du fait de la

### Chapitre 3 : Etude de la faisabilité du procédé sur le matériau conventionnel :



contribution des phases secondaires qui faussent la mesure. L'affinement par la méthode Rietveld révèle un pourcentage de nickel dans les couches de lithium et un rapport c/a diminuant très peu avec l'augmentation de la température de synthèse. La qualité de la structure s'améliore avec la température de synthèse jusqu'à l'apparition de phases secondaires à partir de 1000°C.

De plus, l'augmentation considérable du R-factor à partir de 1000°C confirme que la structure hexagonale du matériau se détériore rapidement. En effet, les plans (006), (102) et (101), utilisés pour le calcul du R-factor, correspondent à la cellule hexagonale ayant un volume 3 fois supérieur à la maille unitaire [138]. Ce rapport n'est également pas calculable pour les températures de 1100°C et 1200°C en raison de la contribution des phases secondaires dans l'intensité des pics d'intérêt.

Augmenter la température améliore aussi la cristallinité jusque 950°C. Ce phénomène est visible en observant la taille des cristallites et des particules primaires qui augmentent de 850°C à 950°C. A 1000°C, la taille des cristallites chute brusquement en raison de la dégradation structurale. L'augmentation de la taille des particules primaires en élevant la température de synthèse est visible sur les images MEB présentées sur la Figure 3-12 jusqu'à la perte complète de la morphologie sphérique à 1200°C avec l'apparition des phases secondaires. La taille des particules secondaires n'est, quant à elle, pas impactée par l'augmentation de la température. Les agrégats ont une taille moyenne d'environ 13 µm tant que ceux-ci ne sont pas frittés les uns aux autres. A partir de 1000°C, il devient de plus en plus difficile à réduire les galettes en poudre en sortie de four donc un broyage plus intense qu'un simple broyage au mortier devient nécessaire pour les poudres traitées à 1100°C et 1200°C. Le frittage accru des particules a pour effet de diminuer considérablement la surface spécifique (Tableau 3-4). Diminuer la surface spécifique revient à diminuer la surface en contact avec l'électrolyte pendant le cyclage.

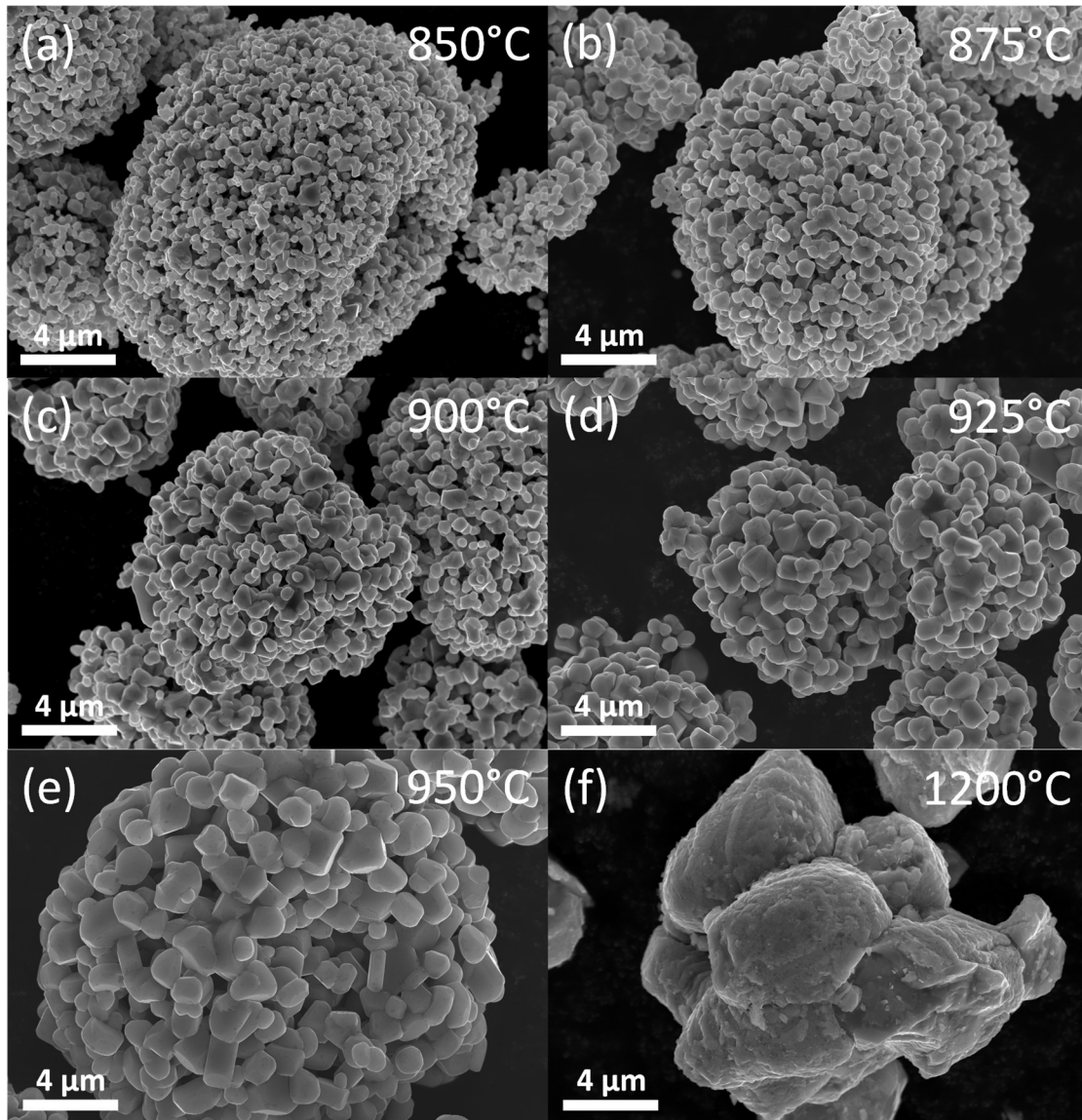
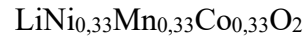
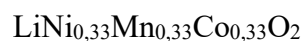


Figure 3-12 : Images MEB des matériaux NMC333 synthétisés à différentes températures de 850°C à 950°C et à 1200°C.

Electrochimiquement, l'augmentation de la taille des cristallites et des particules primaires avec la température devraient améliorer les performances en cyclage grâce à une structure mieux définie. En revanche, la surface spécifique diminue, limitant à l'inverse l'accessibilité du lithium dans le matériau. Il devrait donc y avoir une température optimale à laquelle ces caractéristiques s'équilibrent.

Afin de vérifier cette hypothèse, les matériaux synthétisés à 850°C, 875°C, 900°C, 925°C et 950°C ont été testés électrochimiquement en cyclage galvanostatique à potentiel limité (GCPL). Après un premier cycle à C/20 pour la formation de la SEI, 5 cycles sont effectués à un régime lent de C/10 (charge en 10h puis décharge en 10h) suivis de 10 cycles à un régime rapide de 1C (charge en 1h puis décharge en 1h) avant de refaire 5 cycles à C/10. A la fin du



dernier cycle, une étape à potentiel constant est ajoutée pour laisser le temps aux réactions électrochimiques de se terminer et ainsi faire apparaître la perte de capacité réversible due aux effets de polarisation. Les performances électrochimiques des matériaux illustrées sur la Figure 3-13 et la Figure 3-14.

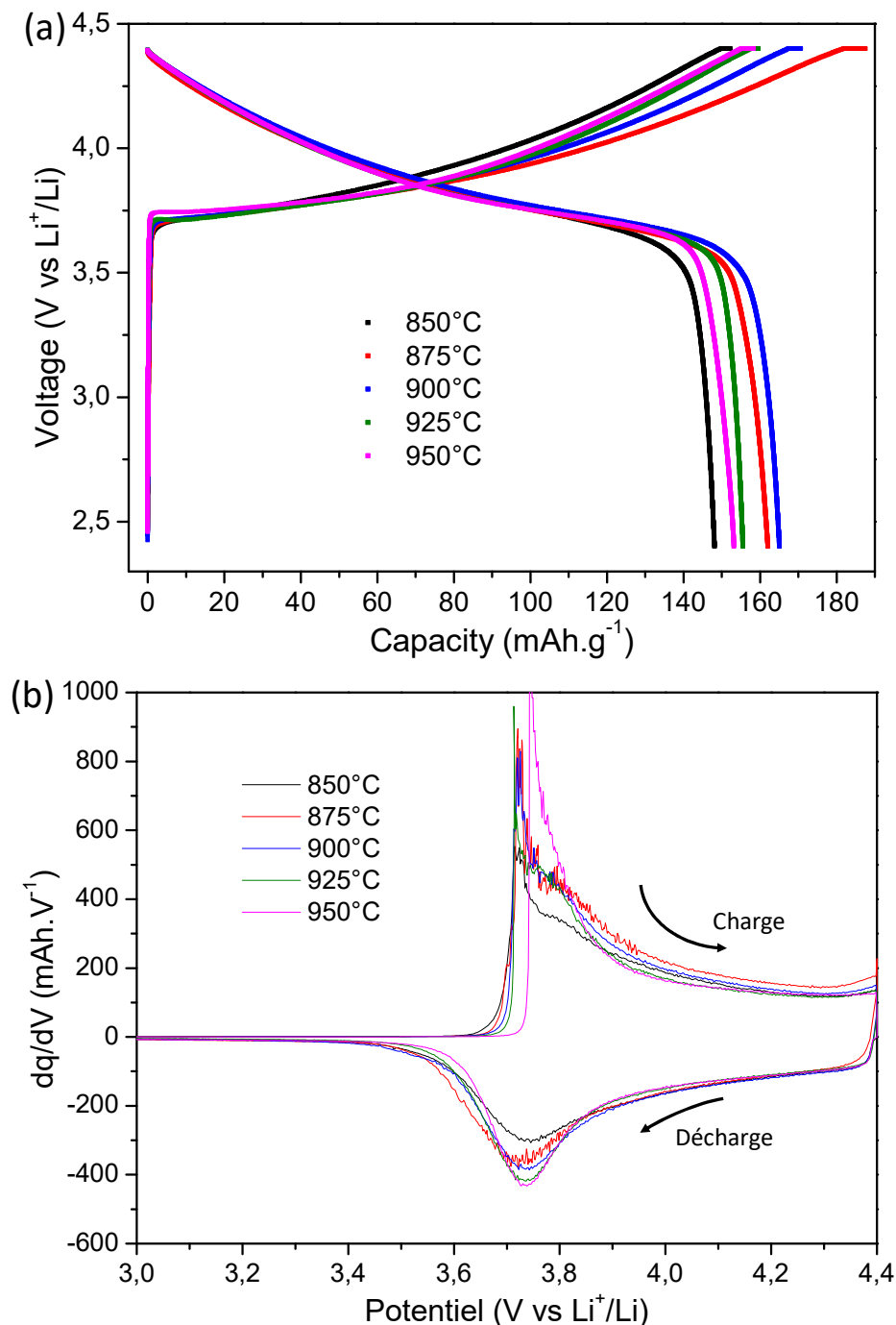
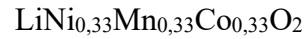


Figure 3-13 : Profil de charge et de décharge (a) et dérivée de la capacité (b) du premier cycle à C/10 des matériaux synthétisés de 850°C à 950°C.

Les profils de charge et de décharge sur la Figure 3-13, (a) des matériaux ont une allure identique à ceux de la littérature pour le même matériau (voir chapitre 1). La succession des



oxydations proches du nickel et du cobalt forme une pente continue au lieu de former des plateaux comme c'est le cas lorsqu'un seul métal réagit ou plusieurs plateaux lorsque plusieurs oxydations plus éloignées se produisent. Le plateau à potentiel constant en fin de charge permet de récupérer entre 5 et 10 mAh.g<sup>-1</sup> pour tous les matériaux. La capacité de charge et donc l'efficacité coulombique (rapport de la capacité de décharge par la capacité de charge) dépendent beaucoup du cycle de formation ayant eu lieu juste avant et varie beaucoup d'une cellule à l'autre. En revanche, la capacité de décharge varie moins donc il est possible de conclure que celle-ci augment avec la température de synthèse jusque 900°C puis redescend à plus haute température.

Le courant capacitif à haut potentiel a déjà été observé par l'équipe de Levi [296]. Les pics quant à eux sont associés à l'oxydoréduction du nickel passant de Ni<sup>2+</sup> à Ni<sup>4+</sup> à la charge et inversement à la décharge [297], [298]. La délithiation se fait en deux étapes, à 3,70 V et à 3,80 V, pour tous les matériaux excepté le matériau synthétisé à 950°C qui se délithie à 3,74 V en un seul pic (Figure 3-13, (b)). Le matériau semble devenir progressivement plus résistif en augmentant la température de synthèse avec une plus grande différence en passant à 950°C. En revanche, un seul pic de lithiation est visible sur toutes les courbes montrant que les cinétiques de réduction sont plus faibles que celles de l'oxydation.

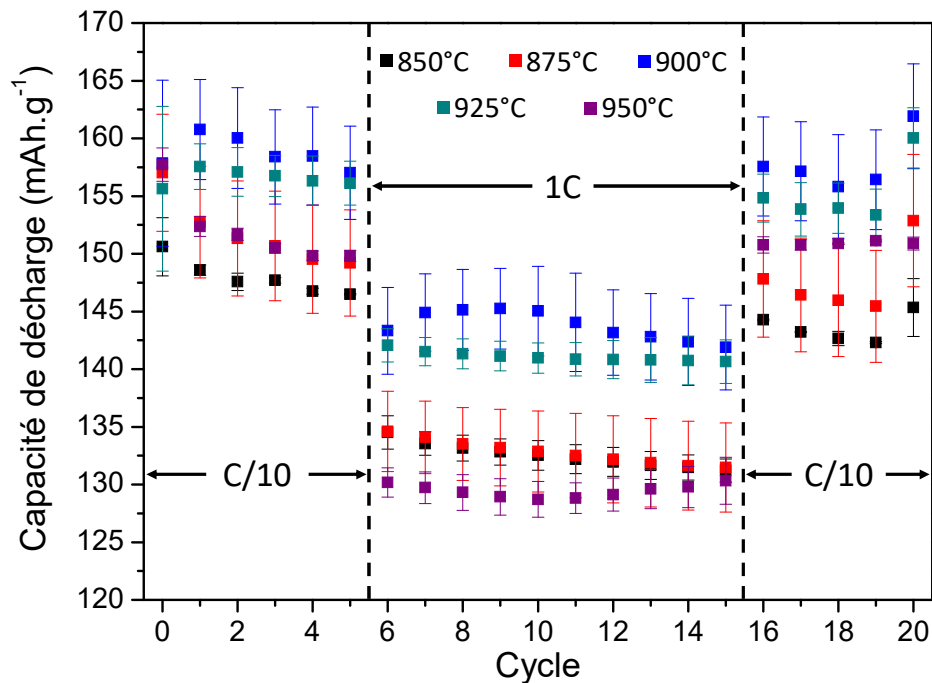
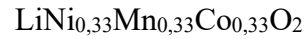


Figure 3-14 : Capacité de décharge en fonction du nombre de cycle des matériaux synthétisés de 850°C à 950°C.

La Figure 3-14 montre une augmentation de la capacité de décharge de 850°C à 900°C puis une diminution pour les températures supérieures. Ces tendances sont valables à faible et





haut régime. L'amélioration des performances jusque 900°C s'expliquerait par une augmentation de la qualité de la structure cristalline [299]. Au-dessus de 900°C, les performances ne chutent pas énormément à 925°C mais beaucoup plus en passant à 950°C surtout à régime rapide de 1C, température à laquelle la capacité devient plus faible que pour les matériaux synthétisés à 850°C et 875°C contrairement à C/10. Les particules primaires étant bien plus grosses et plus denses, leur cœur est certainement plus difficilement accessible pour les réactions d'insertion et désinsertion du lithium. De plus, l'apparition de phases secondaires doit également jouer un rôle défavorable sur l'électrochimie. L'effet semble amplifié à 1C où les réactions les plus lentes telle que la diffusion solide du lithium au sein de la structure cristalline n'ont pas le temps de se faire totalement jusqu'au cœur des particules.

Ainsi pour la suite de l'étude, le programme de traitement thermique adopté pour la synthèse de  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$  (NMC333) comprend deux plateaux de températures : le premier à 450°C pendant 2 h et le deuxième à 900°C pendant 12 h.

#### **I-4- Impact du lithium en excès pendant le traitement thermique**

Pendant le traitement thermique, un léger excès molaire de carbonate de lithium est ajouté par rapport aux autres précurseurs. En effet, cet excès est nécessaire pour prévenir de l'évaporation du lithium à haute température et ainsi atteindre la stœchiométrie désirée. En revanche, un excès trop important pourrait conduire à la formation de carbonate de lithium en surface du matériau pendant le refroidissement comme c'est le cas pour les synthèses par coprécipitation [300]. La synthèse par voie solide étant différente, l'excès de lithium à ajouter pendant la synthèse peut différer des 5% d'excès molaire communément ajoutés.

Pour en observer ses effets, plusieurs quantités de lithium sont étudiées : 0% (pas d'excès), 2,5%, 5% (communément adopté), 8%, 10% et 13%. La structure cristalline a été analysée par DRX (Figure 3-15).

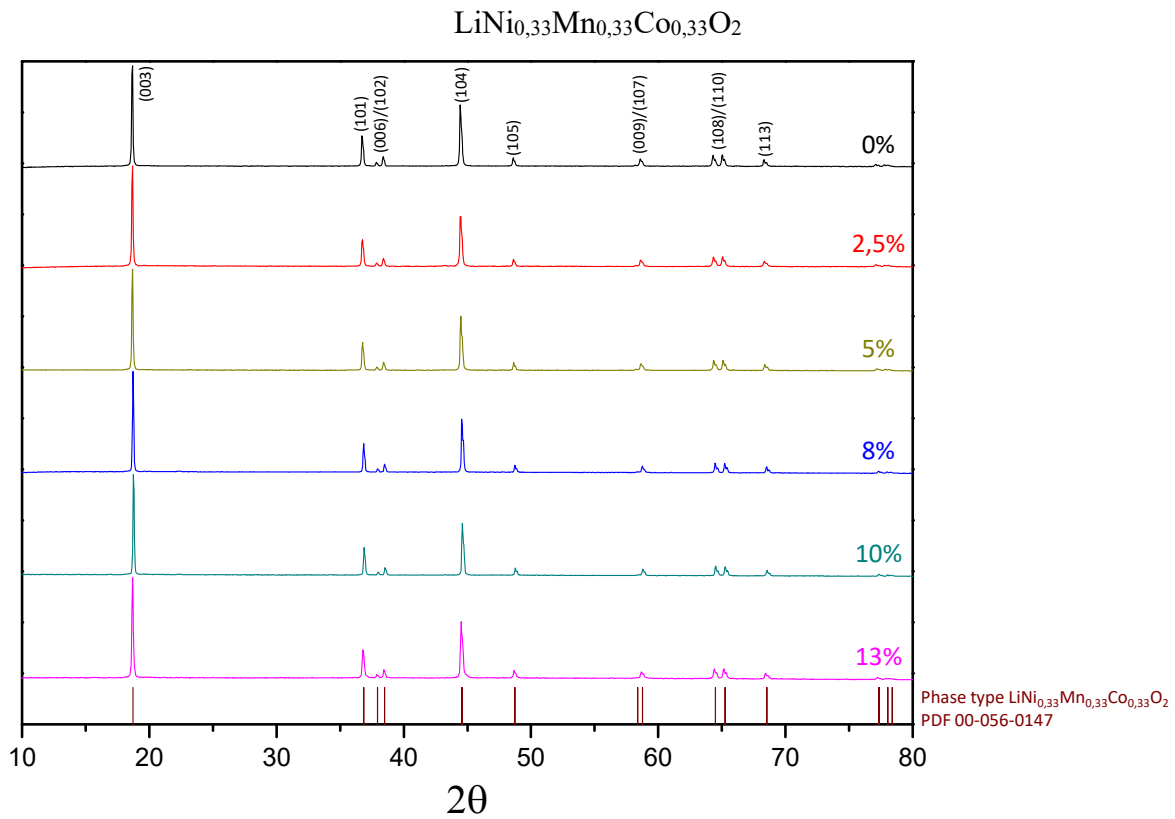


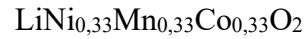
Figure 3-15 : Diffractogramme des matériaux NMC333 synthétisés avec un excès molaire de 0% à 13%.

Les diffractogrammes des matériaux synthétisés avec des excès molaires différents de lithium montre que la phase lamellaire NMC333 est synthétisée sans phase secondaire significative. Les caractéristiques structurales sont répertoriées dans le Tableau 3-5 et les figures d’affinement par Rietveld sont en annexe A-1.

Tableau 3-5 : Caractéristiques des NMC333 synthétisés avec un excès molaire de 0% à 13%.

Matériaux	Taille des cristallites (Å)	Taille des particules primaires (nm)	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	a	c	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$	R-factor	% Ni dans les sites de Li
0%	180	500-1000	2,0	2,866	14,255	4,97	1,78	0,47	3,8
2,5%	180	500-1000	1,8	2,865	14,250	4,97	2,01	0,43	2,2
5%	180	1000	1,8	2,864	14,244	4,97	1,86	0,41	1,9
8%	180	1000	1,1	2,860	14,229	4,98	1,85	0,42	1,9
10%	180	1000	1,1	2,859	14,228	4,98	1,85	0,39	1,9
13%	180	1000	1,4	2,861	14,236	4,98	2,20	0,40	1,9

En termes de cristallinité, la taille des cristallites ne varie pas mais la taille des particules primaires devient plus homogène à partir de 5%. Le manque d’homogénéité pour les matériaux à faible excès de lithium pourrait venir d’un déficit de lithium qui fond pendant le traitement thermique pour faciliter la coalescence des particules selon le mécanisme décrit dans le chapitre 2. La taille des particules secondaires n’est pas impactée et reste de 13  $\mu\text{m}$  en moyenne sur



l'ensemble des poudres. La surface spécifique ne semble pas non plus impactée et les différences sont certainement plutôt caractéristiques des atomisations. En effet, les synthèses sont effectuées par lots et les paramètres d'atomisation peuvent varier légèrement d'un lot à l'autre. Ainsi, il est facilement observable que les matériaux 0%, 2,5% et 5% sont issus du même lot. Même observation pour les matériaux 8% et 10%.

Structuralement, les paramètres de maille diminuent légèrement lorsque la quantité de lithium augmente en améliorant légèrement la structure car le rapport c/a augmente très légèrement et le R-factor diminue. Le pourcentage de nickel dans les couches de lithium diminue de 0% à 5% puis ne varie plus significativement avec un excès plus important.

Tous ces matériaux sont analysés par XPS pour en étudier la composition de surface. Par exemple, la Figure 3-16 présente le spectre obtenu pour le NMC contenant un excès de 5% de lithium. Sur tous les spectres obtenus sont détectés tous les éléments du matériau NMC333 ainsi qu'une quantité importante de carbone confirmant la présence de carbonates en surface. Afin de déterminer la quantité de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , le signal 1s de l'oxygène est utilisé car cet élément est présent à la fois dans le carbonate et dans le NMC333 et le signal est beaucoup plus intense que celui du lithium.

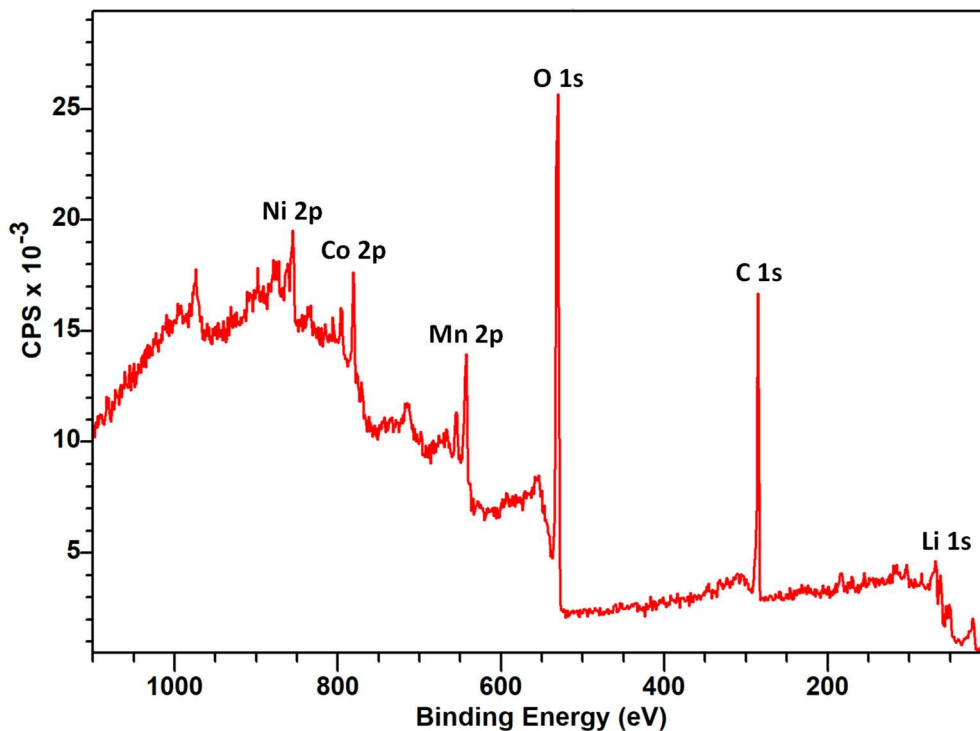
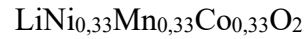


Figure 3-16 : Spectre XPS complet obtenu sur le NMC333 synthétisé avec un excès de 5% de lithium avec les principaux éléments indexés.

Chapitre 3 : Etude de la faisabilité du procédé sur le matériau conventionnel :

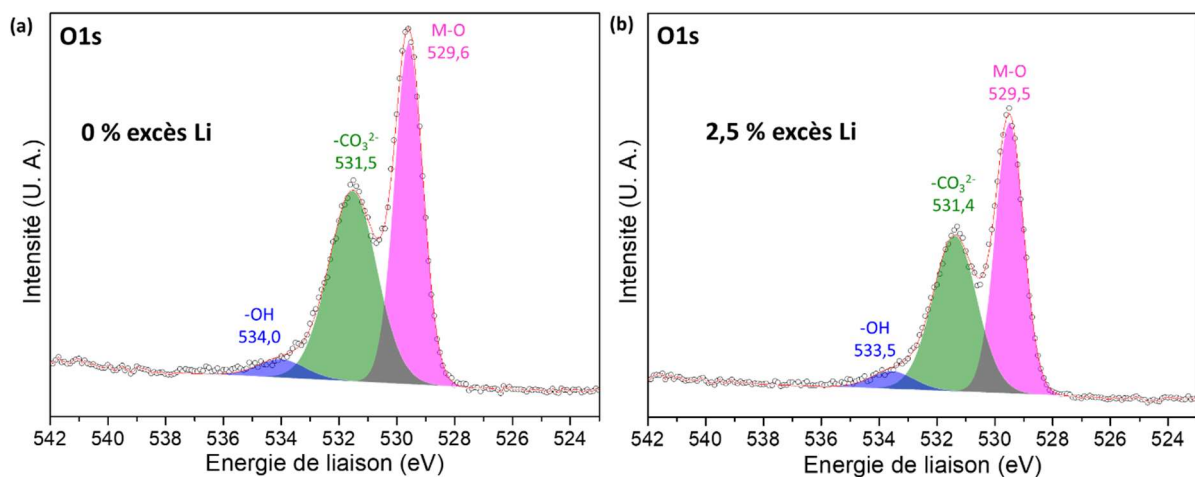


Le signal de l'oxygène est décomposé et montre 3 signaux attendus : l'oxygène lié à un métal de transition (M-O), l'oxygène issu du carbonate ( $-\text{CO}_3^{2-}$ ) et un faible signal de l'oxygène lié à de l'hydrogène (-O-H). Ce dernier provient de l'eau adsorbée à la surface des échantillons. Le pourcentage atomique des 3 contributions ainsi que la quantité relative de ( $-\text{CO}_3^{2-}$ ) par rapport au total (M-O) et ( $-\text{CO}_3^{2-}$ ) sont calculés pour chaque échantillon et présentés sur le Tableau 3-6.

Tableau 3-6 : Pourcentages atomiques de l'oxygène issus de chaque constituant de la surface et pourcentage atomique relatif de l'oxygène issu du carbonate par rapport au total des oxygènes du carbonate et de l'oxyde métallique pour chaque proportion de lithium ajouté pendant la synthèse.

	0% excès	2,5% excès	5% excès	8% excès	10% excès	13% excès
%at. $-\text{CO}_3^{2-}$	46,91	44,84	46,95	53,81	54,88	72,79
%at. -OH	4,55	5,14	4,87	3,49	4,34	2,98
%at. M-O	48,54	50,03	48,18	42,70	40,79	24,23
$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{NMC}(\%)$	49,1/50,9	47,3/52,7	49,4/50,6	55,8/44,2	57,4/42,6	75,0/25,0

D'après ces résultats, le lithium ajouté en excès n'est pas entièrement évaporé pendant le traitement thermique et les résidus forment du carbonate de lithium à la surface des particules. La quantité de carbonate de lithium amorphe formé est proportionnelle à la quantité de lithium mis en excès au départ (Figure 3-17). En revanche, la couche est trop fine pour en observer l'homogénéité au MEB, donc aucune différence n'est observable entre les matériaux par cette méthode d'analyse. En revanche, une observation en MET serait une option envisageable mais qui n'a pas été testée.



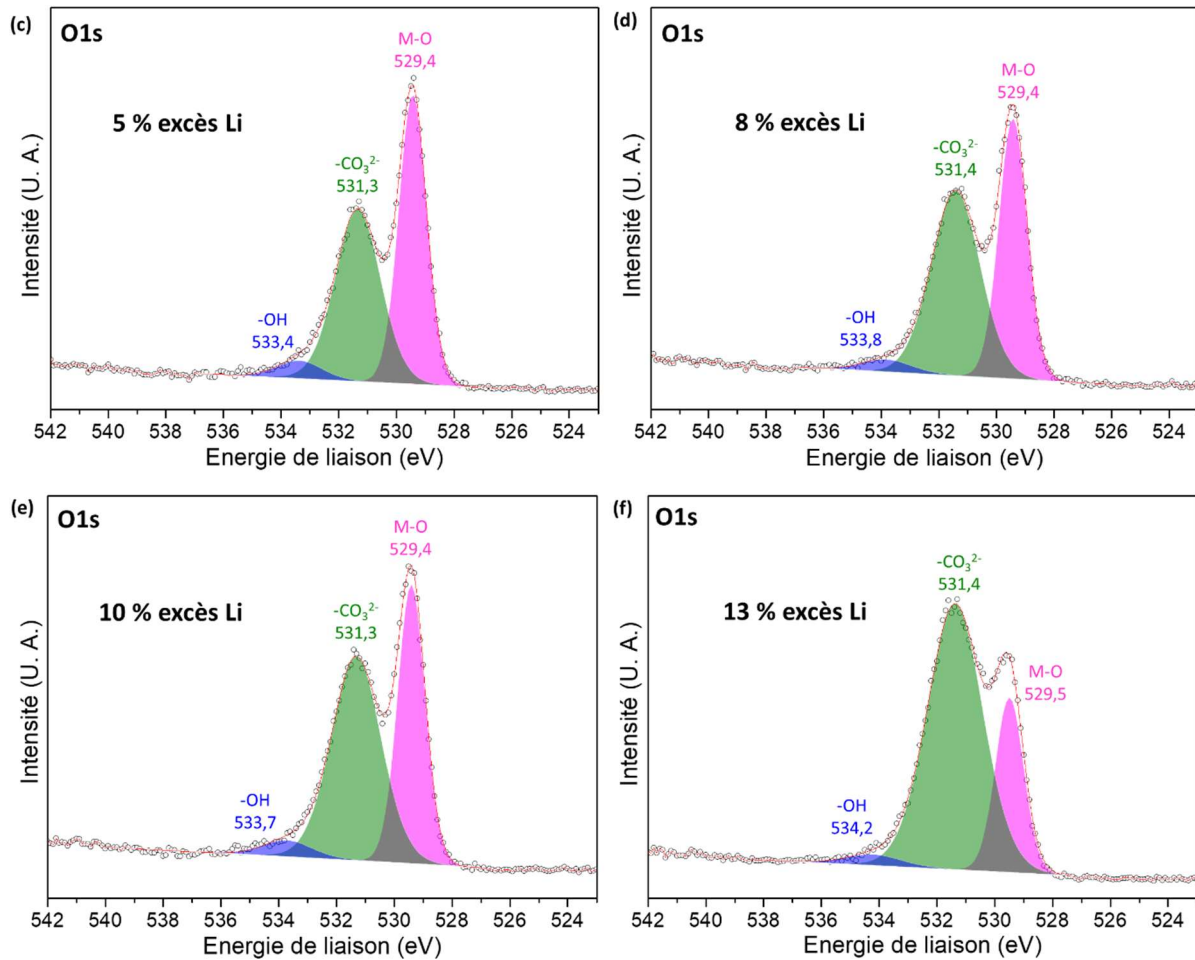
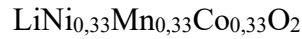
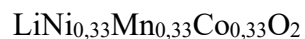


Figure 3-17 : Signal décomposé de la couche 1s de l'oxygène des spectres XPS des matériaux synthétisés avec un excès molaire de lithium de (a) 0%, (b) 2,5%, (c) 5%, (d) 8%, (e) 10% et (f) 13% molaire.

Il est difficile de comparer ces résultats avec la littérature. En effet, les analyses de surface du carbonate de lithium dans les publications portent sur son évolution en cours de cyclage ou pendant le stockage de la poudre dans différentes conditions [276], [301].

L'intérêt des tests effectués est d'observer les conséquences de la couche de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sur les performances électrochimiques du matériau. D'une part, des observations similaires sont détaillées dans certains travaux en ajoutant du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en tant qu'additif dans l'électrolyte [302], [303]. Le matériau utilisé dans un électrolyte contenant du carbonate de lithium a une meilleure tenue en cyclage. D'autre part, la littérature mentionne une étape de lavage du matériau après la synthèse afin d'éliminer le carbonate et l'hydroxyde de lithium en surface. Les matériaux ainsi traités sont moins stable et nécessite une étape supplémentaire de revêtement [119]. En effet, le matériau « nu » réagit rapidement avec l'air ambiant ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) pour reformer  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{LiOH}$  en altérant d'autant plus la surface en modifiant sa structure. En cellule, c'est avec l'électrolyte que matériau réagit.



La Figure 3-18 met en parallèle les performances électrochimiques des matériaux synthétisés sans excès de lithium (0%), avec un excès standard (5%), un excès de 8% et de 13%. Seules des exemples représentatifs sont sélectionnés pour ne pas alourdir le graphe (c) avec des barres d'erreur.

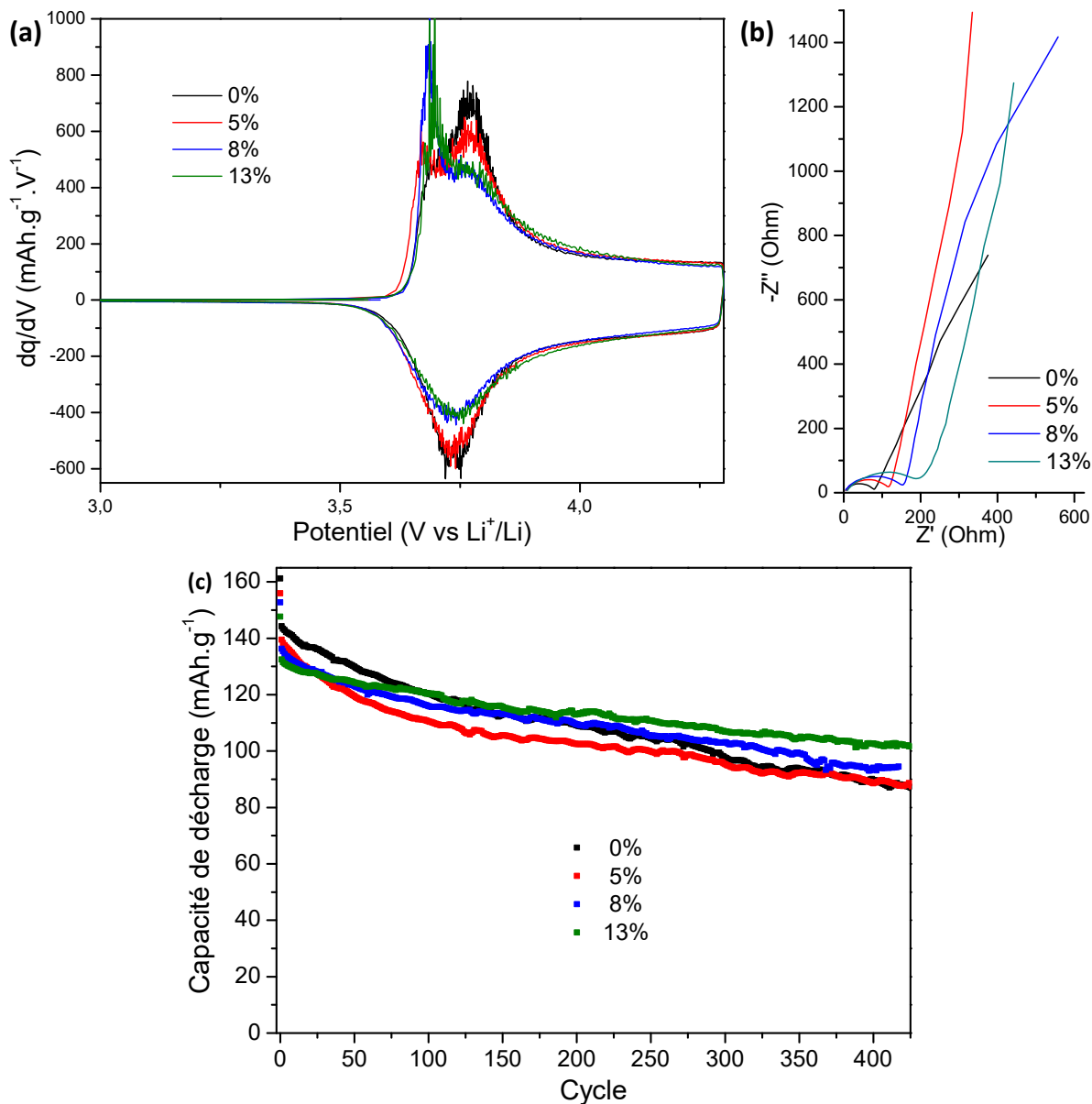
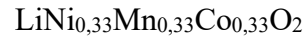


Figure 3-18 : Dérivée de la capacité du premier cycle (a), spectroscopie d'impédance avant cyclage (b) et capacité de décharge en fonction du nombre de cycles à C/10 après un cycle de formation à C/20 (c) des matériaux synthétisés avec un excès molaire différent de précurseur de lithium.

Sur la Figure 3-18 (a), les pics d'oxydation et de réduction sont observables et aucun décalage de potentiel de réaction n'est présent en changeant la quantité de lithium en excès. De plus, le second pic d'oxydation diminue d'intensité lorsque le pourcentage de lithium en excès augmente. Une hypothèse probable serait que davantage de nickel s'oxyde à plus bas potentiel,



augmentant le pic à 3,7 V et diminuant par ailleurs le pic à 3,8 V. Le premier pic peut provenir d'une phase NMC avec une stœchiométrie en Li proche de 1 et le second pic d'une phase appauvrie en Li. En revanche, sur la spectroscopie d'impédance de la Figure 3-18 (b), une augmentation de la résistance à l'interface électrode/électrolyte est visible avant le cyclage en augmentant la quantité de lithium en excès passant de 70  $\Omega$  à 0% à 180  $\Omega$  à 13%. Le carbonate de lithium ayant une faible conductivité, ces résultats confirment que la couche de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  devient plus épaisse et l'électrode plus résistive.

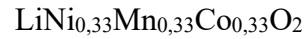
Sur la Figure 3-18 (c), deux conséquences de la quantité de carbonate de lithium sont observables, d'abord la capacité spécifique massique initiale diminue progressivement en augmentant la quantité de lithium en excès passant de 161  $\text{mAh.g}^{-1}$  (0%) à 148  $\text{mAh.g}^{-1}$  (13%).  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  étant électrochimiquement inactif, sa masse est ajoutée à la masse du matériau actif sans contribuer à la capacité. Ensuite, la rétention de capacité est améliorée avec un excès plus grand de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , il stabilise la surface de l'électrode en la protégeant de l'électrolyte. En effet, la composition à 0% perd 66  $\text{mAh.g}^{-1}$  en 500 cycles alors que la composition à 13% perd seulement 33  $\text{mAh.g}^{-1}$ . Il y a donc un équilibre à trouver pour augmenter la durée de vie du matériau sans baisser la capacité de manière trop importante.

Pour conclure, l'ajout de lithium en excès entraîne la formation de carbonate de lithium à la surface du matériau actif sans altérer la structure cristalline. Maitriser la quantité de précurseur de lithium au départ de la synthèse permet de contrôler la quantité et l'épaisseur de la couche de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en fin de synthèse mais pas son homogénéité. En outre, en cellule son caractère isolant et électrochimiquement inerte augmente la résistance à l'interface électrode/électrolyte et baisse la capacité de décharge au premier cycle mais augmente la cyclabilité du matériau en stabilisant sa surface. Ainsi, la quantité de lithium doit donc être optimale pour trouver l'équilibre entre stabilité et capacité. La quantité retenue dans la suite de ces tests est un excès de 13% molaire présentant la meilleure capacité de décharge à partir du 200<sup>ème</sup> cycle (Figure 3-18 (c)).

### **I-5- Effet du tamisage de la poudre**

Les premières électrodes étaient mises en forme avec un matériau non tamisé. De nombreux agrégats étaient présents sur les électrodes conduisant à plusieurs effets négatifs lors du conditionnement de ces électrodes et de leur cyclage électrochimique (Figure 3-19 (a)). Une

### Chapitre 3 : Etude de la faisabilité du procédé sur le matériau conventionnel :



étape de tamisage est alors ajoutée après la synthèse pour ne garder que les agglomérats de taille inférieure à 50  $\mu\text{m}$  (les agrégats synthétisés font 20  $\mu\text{m}$  maximum) pour améliorer l'enduction des électrodes (Figure 3-19 (b)). En effet, des gros agrégats peuvent abimer l'enduction s'ils sont trainés par la lame servant à étaler l'encre. L'épaisseur minimum enduite pour les tests effectués est de 100  $\mu\text{m}$  donc tamiser à 50  $\mu\text{m}$  permet de s'assurer qu'aucune particule n'abimera l'enduction. Cette opération peut être facilement ajoutée au procédé de fabrication en étant inséré en ligne à la sortie d'un four à passage par exemple.

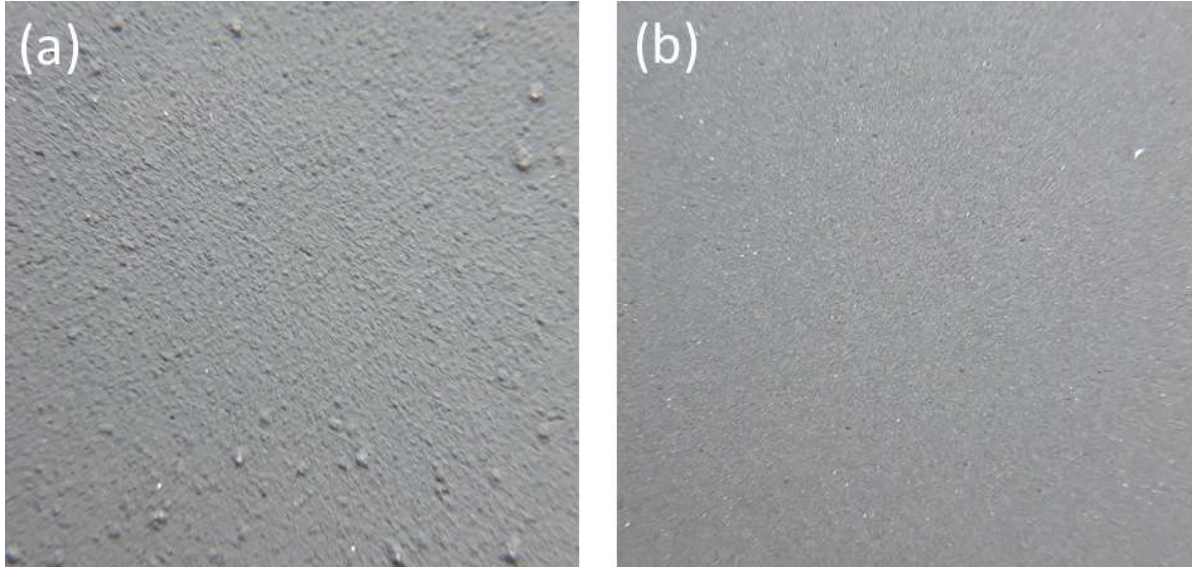


Figure 3-19 : Photos des électrodes enduites avec le matériau non-tamisé (a) et le matériau tamisé (b).

Ces grattons sont des agrégats de plusieurs centaines de microns pouvant aller jusqu'au millimètre. Ils sont très probablement issus de la couche de particules séchées se formant dans la chambre d'atomisation durant le séchage (Figure 3-20). En effet lors du séchage avec l'utilisation d'une turbine, les gouttes sortent avec une vitesse élevée et peuvent finir de sécher au contact de la paroi de la chambre en formant une croûte sur tout le tour de la chambre. Avec l'aide de l'aspiration d'air, des morceaux de cette croûte peuvent se détacher et rejoindre le produit en sortie de l'atomiseur sous forme de gros agglomérats.



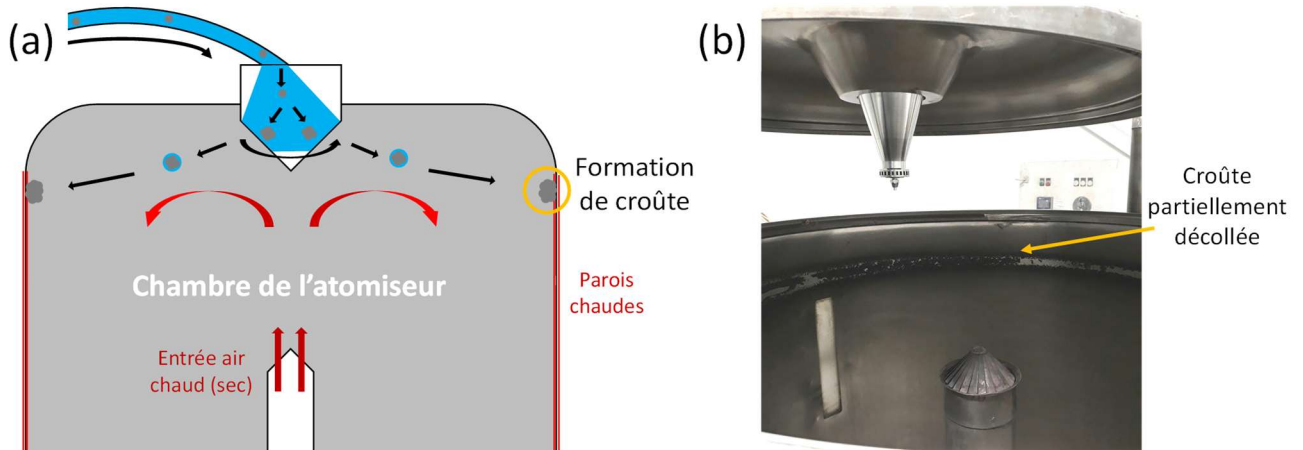
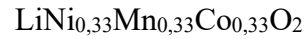


Figure 3-20 : (a) Schéma du processus de formation de la croûte pendant le séchage de la suspension ; (b) Photo de la croûte obtenue à la fin de l'atomisation.

En ce qui concerne la structure cristalline, aucune différence n'est observée sur les diffractogrammes du matériau tamisé et non-tamisé. En revanche, la taille et la solidité des plus gros agglomérats ont un impact non négligeable sur la qualité du cyclage électrochimique. Tout d'abord, pendant l'étape de calandrage de l'électrode, écraser ces particules dures peut perforer le collecteur de courant en aluminium. De plus, la mesure de l'épaisseur de l'électrode peut être faussée car la présence de ces grosses particules impacte le calcul de la porosité de l'électrode et peut amener à des déviations importantes dans la détermination du régime de cyclage.

Ensuite, les performances électrochimiques sont également affectées par l'ajout de masse électrochimiquement moins active voire inactive provenant du cœur des agrégats. Cela baisse la capacité spécifique massique en  $\text{mAh.g}^{-1}$  et augmentant l'écart entre les mesures (Figure 3-21 (a) & (c)). La Figure 3-21 (b), c'est-à-dire la courbe de la dérivée de la capacité, montre que le matériau tamisé s'oxyde à un potentiel plus faible que le matériau non-tamisé, prouvant que le tamisage a un effet bénéfique sur les cinétiques de réaction. La Figure 3-21 (c) montre ces différences de capacité entre les deux matériaux en fonction du nombre de cycles. La taille trop importante des agrégats faisant plusieurs centaines de microns les rend certainement impossible à lithier jusqu'au centre. Cela explique leur activité électrochimique réduite et également la nécessité de contrôler leur taille. Pour ce qui est de l'hétérogénéité des valeurs de capacité pour les cellules utilisant le matériau non-tamisé, la quantité aléatoire de gros agrégats différente sur toutes les électrodes en est la principale explication.

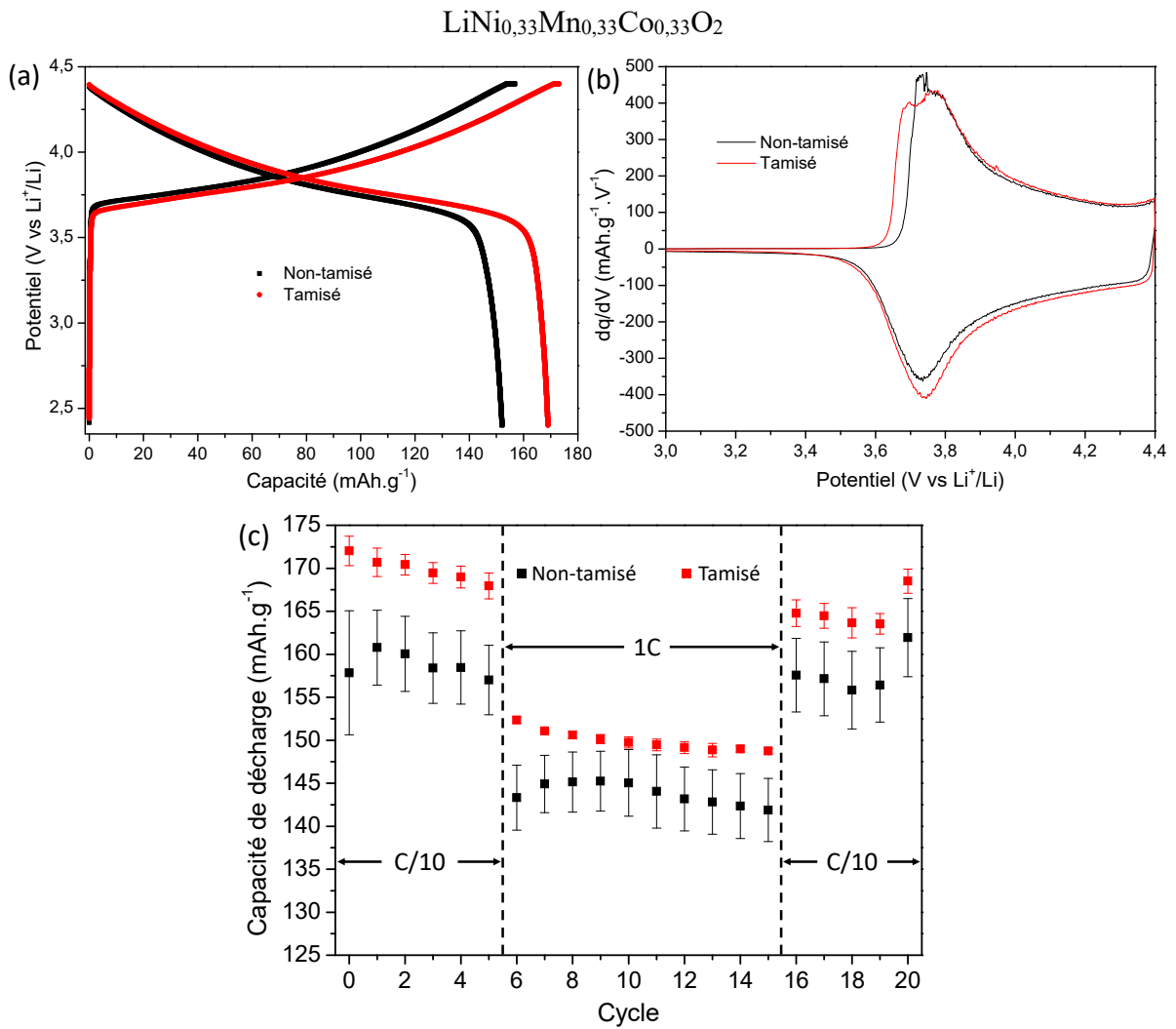
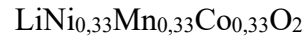


Figure 3-21 : Profil de charge et de décharge du premier cycle à 1C (a), dérivée de la capacité (b) et capacité de décharge en fonction du nombre de cycles (c) du matériau tamisé et du matériau non-tamisé.

Ainsi, le tamisage permet d'améliorer la qualité des poudres de NMC333 et des électrodes physiquement (électrodes de meilleur aspect, sans grosses particules et moins abimées) et électrochimiquement (amélioration de la capacité et des cinétiques de réaction). Cette étape est donc ajoutée au procédé de synthèse par voie solide des poudres. Cela prouve que même des étapes qui pouvait sembler moins significatives ont également un impact important au sein du procédé. Il est donc nécessaire de contrôler l'ensemble des aspects de la synthèse pour obtenir le meilleur matériau possible.



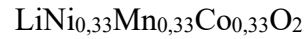
## **I-6- Conclusion intermédiaire : conditions de synthèse adoptées**

Différents aspects propres au procédé ont été étudiés et optimisés pour la synthèse de NMC333 par voie solide, c'est-à-dire les 3 principales étapes que sont le broyage, l'atomisation et le traitement thermique. Premièrement, il a été montré que la qualité du broyage des précurseurs a un impact significatif sur la pureté, la structure cristalline de la phase obtenue en fin de synthèse et la quantité de nickel dans les sites du lithium. Deuxièmement, l'étape de structuration par atomisation permet de contrôler la morphologie des particules secondaires sans affecter la structure cristalline du matériau NMC333 final. Troisièmement, le traitement thermique, et plus particulièrement la température de synthèse, influe fortement toutes les caractéristiques du matériau, c'est-à-dire la structure cristalline, la quantité d'échange cationique Ni/Li et la morphologie.

D'autres paramètres communs à n'importe quelle méthode de synthèse de NMC333 ont été identifiés et optimisés : la quantité de lithium en excès et le tamisage. Changer la quantité de lithium au départ influe sur la composition de surface du matériau synthétisé avec la formation de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{LiOH}$ . Les propriétés isolantes du carbonate de lithium protègent le NMC333 des dégradations pendant le stockage et le cyclage en cellule mais ajoute une masse électrochimiquement inactive, d'où l'importance d'en maîtriser la quantité. Le tamisage joue également un rôle important dans la qualité de la poudre obtenue à l'échelle macroscopique, se répercutant également sur les performances électrochimiques.

En résumé, le procédé par voie solide adopté pour la synthèse de NMC333 est composé d'abord d'une étape de broyage ultrafin par attrition permettant l'obtention de particules nanométriques. Ensuite, une structuration par atomisation dans l'isopropanol pour des particules secondaires plus denses et de tailles plus homogènes est réalisée. Puis la poudre est traitée thermiquement avec un programme comprenant un premier plateau à  $450^\circ\text{C}$  pendant 2h suivi d'un deuxième plateau à  $900^\circ\text{C}$  pendant 12h. Un excès de 13% molaire dans le calcul de la masse du précurseur de lithium est pris en compte et une étape de tamisage est ajoutée au procédé.

Après l'optimisation de la synthèse pour obtenir une poudre de qualité, des études sur l'amélioration de l'électrode et des différents paramètres de cyclage électrochimique ont été menés. Cela devrait permettre de maximiser les performances du matériau.



## II - Optimisation de l'électrode et des conditions de cyclage

Afin d'exploiter au mieux les matériaux synthétisés, le matériau peut subir un traitement de surface pour le protéger des réactions avec l'électrolyte [225], [234]. Un essai de revêtement par un matériau protecteur directement sur l'électrode a donc été réalisé afin d'en observer ses effets ainsi que sa faisabilité. De plus, des conditions de cyclage optimales peuvent également jouer un rôle important sur les performances notamment la capacité ou la durée de vie. Des paramètres comme la fenêtre de potentiel ou encore la température de cyclage sont étudiés pour se rapprocher des conditions réelles d'utilisation des cellules. Ces conditions sont déterminées après l'observation plus approfondie du comportement électrochimique du matériau.

### II-1- Optimisation de l'électrode

Les composés NMC deviennent plus intéressants économiquement et en termes de densité d'énergie lorsque leur stœchiométrie s'enrichit en nickel, augmentant leur capacité. En revanche, cette augmentation se fait au détriment de la stabilité et donc de la durée de vie du matériau. Un test de traitement de surface sur des électrodes a donc été réalisé en collaboration avec la société Forgenano, une entreprise basée aux Etats-Unis et spécialisée dans les traitements de surface. Elle a déposé une couche mince d'oxyde de zinc sur une électrode de NMC333 pour en déterminer la faisabilité et l'intérêt avant d'appliquer la méthode sur des matériaux plus riches en nickel.

Le dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) a été effectué par ALD (Atomic Layer Deposition) qui est une technique de dépôt permettant de déposer des couches de manière homogène pouvant faire quelques nanomètres d'épaisseur (non mesurée). Cette technique de revêtement se fait dans une chambre sous vide et est très longue du fait qu'elle dépose des couches monoatomiques de matière à la fois [304]. ZnO est un matériau de revêtement décrit dans la littérature comme étant efficace pour protéger la surface des électrodes [105], [107]. Sa stabilité électrochimique permet d'isoler le matériau actif de l'électrolyte, notamment de l'acide fluorhydrique et d'empêcher l'oxydation du  $\text{Ni}^{2+}$  pouvant dégrader la structure cristalline en surface du matériau actif par transition de phase. En analysant les électrodes par EDX, la cartographie du zinc met en évidence un dépôt de ZnO sur la surface de l'électrode (Figure 3-22).

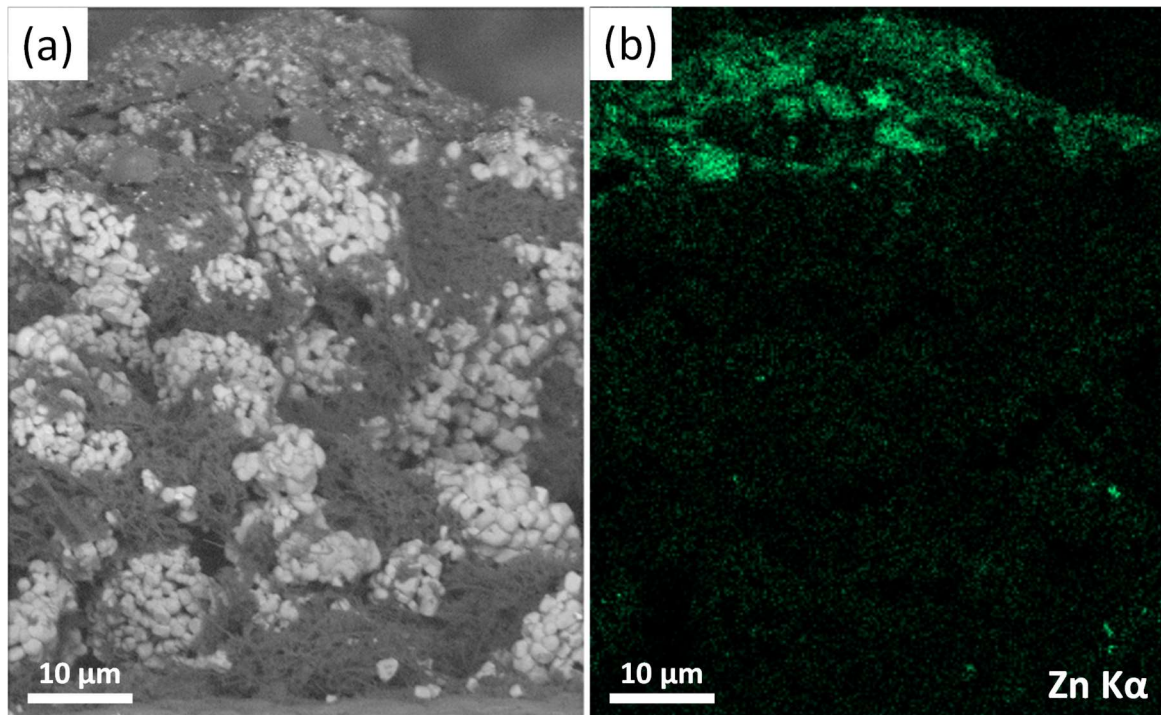
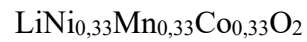


Figure 3-22 : Image MEB d'une coupe de l'électrode revêtue (a) et cartographie EDX du zinc associée (b).

Ces électrodes sont enduites par le NMC333 synthétisé dans les conditions avant les optimisations citées précédemment car les électrodes ont été envoyés au début de la thèse pour effectuer le dépôt. Les performances de ces électrodes sont étudiées par cyclage galvanostatique. Des piles contenant des électrodes avec et sans revêtement sont testés à un régime de C/10 sur une vingtaine de cycles après une formation à C/20.

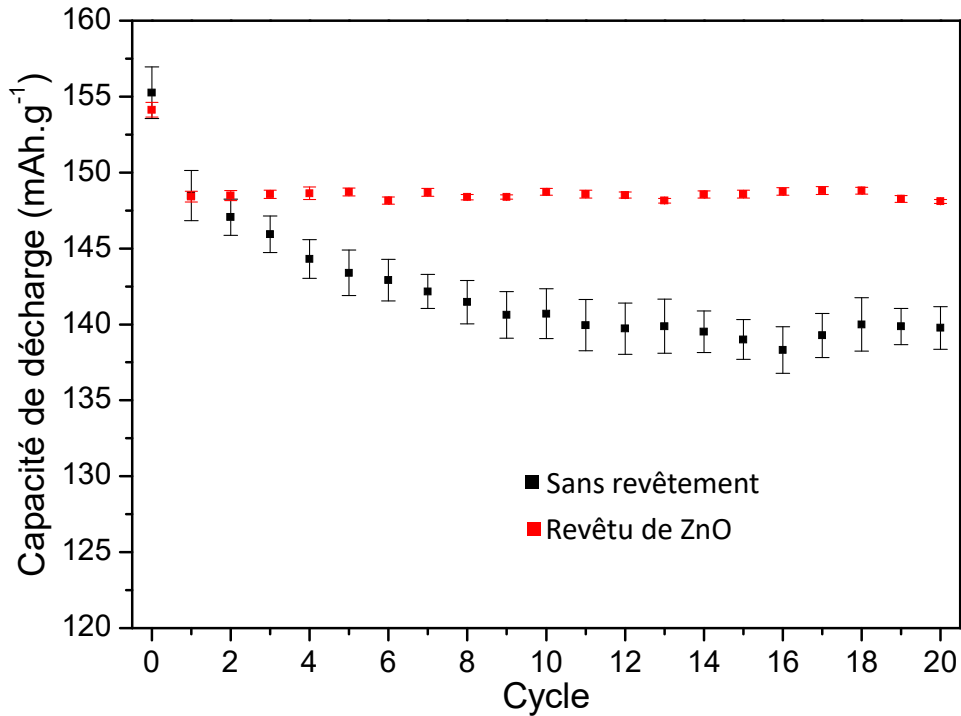
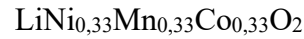
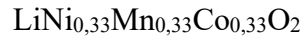


Figure 3-23 : Capacité de décharge en fonction du nombre de cycles à C/10 après un cycle de formation à C/20 (a) du matériau sans protection et (b) du matériau avec un revêtement de ZnO.

Sur la Figure 3-23, l'effet du revêtement paraît significatif car la capacité du matériau revêtu devient supérieure à celle du matériau sans revêtement au bout de seulement 3 cycles. La capacité du matériau revêtu est nettement plus stable que dans le cas du matériau « nu ». Le traitement de surface baisse légèrement la capacité de décharge initiale (155 mAh.g<sup>-1</sup> pour le matériau brut et 154 mAh.g<sup>-1</sup> pour le matériau couvert) mais améliore significativement la cyclabilité du matériau et la reproductibilité des analyses. En effet, les écarts de valeurs entre les différentes cellules cyclées sont bien plus faibles dans le cas du matériau protégé. Cela prouve que la couche d'oxyde est efficace et protège le matériau actif sans ajouter une masse électrochimiquement inactive trop importante à l'échelle des piles boutons réalisées.

Pour une industrialisation, le revêtement doit être fait en interne pour être suffisamment rentable, surtout que la technique de revêtement par ALD est coûteuse (quelques \$.kg<sup>-1</sup> [305]). Cela prendrait une place importante dans le coût total de production sachant que le procédé de synthèse par voie solide coûte 1,5 \$.kg<sup>-1</sup>. La méthode doit aussi pouvoir se faire de manière continue sur les électrodes après leur enduction et séchage pour permettre une production à grande échelle. Cela impacterait alors fortement le prix du matériau final et le rendrait moins intéressant sur le marché malgré son efficacité. Cependant, cela resterait envisageable s'il était produit à plus petite échelle pour des marchés de niche. Malgré tout, des sociétés à l'image de Forgenano tentent d'industrialiser le concept et pensent y arriver. C'est une méthode onéreuse



mais pouvant être intéressante si ces sociétés arrivent à baisser les coûts de production en utilisant des procédés en ligne par exemple.

Le revêtement par ALD effectué par Forgenano était à la base une étude préliminaire. Des tests de dépôt en interne d'alumine, de zircone ou de silice par voie en solution ou par atomisation étaient envisagées mais l'épidémie de Covid a bousculé le programme et limité les possibilités. Les prochains essais se feront donc sur des matériaux sans revêtement de protection.

Au-delà de la modification physique du matériau, des modifications externes telles que les conditions de cyclage peuvent impacter les performances électrochimiques. Ainsi, il est important de définir des conditions standard de cyclage pour une utilisation optimale du matériau.

### **II-3- Optimisation des conditions de cyclage des électrodes**

Un paramètre primordial pour l'utilisation d'un matériau d'électrode en cyclage électrochimique est la fenêtre de potentiel à appliquer. Deux fenêtres de potentiels ont été testé sur le matériau NMC333 synthétisé dans les conditions optimisées : une fenêtre large entre 2 V et 4,6 V et une fenêtre plus restreinte de 2,4 V à 4,4 V. Ces fenêtres ont été déterminées à partir de la littérature sur la base des explications donnés au chapitre 1. Parmi ces explications se trouvent les contraintes données par la fenêtre de stabilité en potentiel de l'électrolyte dans laquelle doivent être compris les potentiels de réaction des électrodes. La Figure 3-24 présente les performances électrochimiques du matériau étudié dans ces 2 fenêtres de potentiel à un régime lent de C/10.

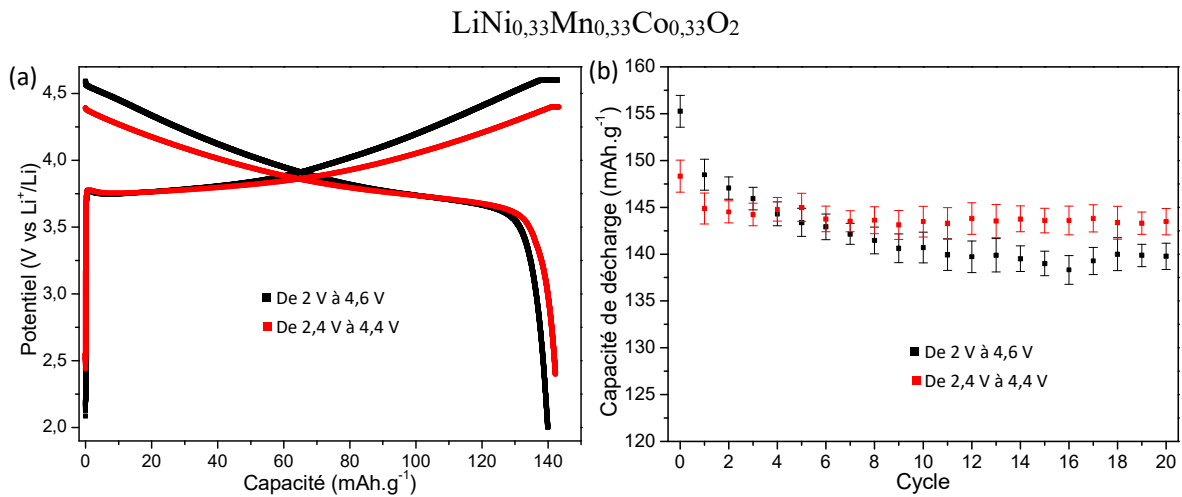


Figure 3-24 : Profil de (dé)charge d'un cycle à C/10 (a) et capacité de décharge en fonction du nombre de cycles à C/10 après un cycle de formation à C/20 (b) du matériau cyclé entre 2 V et 4,6 V et entre 2,4 V et 4,4 V.

L'évolution de ces courbes montre que resserrer la fenêtre de potentiel diminue la capacité initiale de la cellule passant de  $155 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour la fenêtre 2 V-4,6 V à  $148 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour la fenêtre 2,4-4,4 V. En revanche, la rétention de capacité est augmentée. Alors qu'une perte de  $8 \text{ mAh.g}^{-1}$  est constatée sur le matériau cyclé entre 2 V et 4,6 V en 20 cycles, cette perte n'est que de  $2 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour une fenêtre comprise entre 2,4 V et 4,4 V. En effet, extraire plus de lithium en augmentant la borne supérieure permet d'obtenir plus de capacité mais cette capacité supplémentaire est irréversible car elle entraîne des phénomènes de dégradation tels que la décomposition de l'électrolyte ou des changements structuraux [155], [306]. Cela baisse irrémédiablement l'efficacité coulombique et donc la durée de vie du matériau. Pour le cyclage des matériaux NMC333, l'équipe de J. Dahn propose d'utiliser une fenêtre de potentiel réduite de 3 V à 4,3 V afin de garantir une bonne durée de vie [155]. Cela doit s'appliquer également au matériau synthétisé par voie solide car avec une surface spécifique plus élevée que celle développée par un matériau synthétisé par coprécipitation, il risque d'être plus intensément exposé aux phénomènes de dégradation.

Dans les applications pour les véhicules électriques et hybrides, les batteries sont utilisées dans une plage de température allant de  $0^\circ\text{C}$  à  $40^\circ\text{C}$  voire  $60^\circ\text{C}$  [307], [308]. Il est donc intéressant d'étudier les échantillons synthétisés en cyclage à plus haute température afin de vérifier que ces matériaux peuvent être envisagés dans ces applications. Ainsi, en plus des cyclages à température ambiante (entre  $18^\circ\text{C}$  et  $22^\circ\text{C}$ ), des piles du matériau NMC333 optimisé ont été cyclées à  $50^\circ\text{C}$  dans une étuve régulée. Les performances électrochimiques sont comparées sur la Figure 3-25.



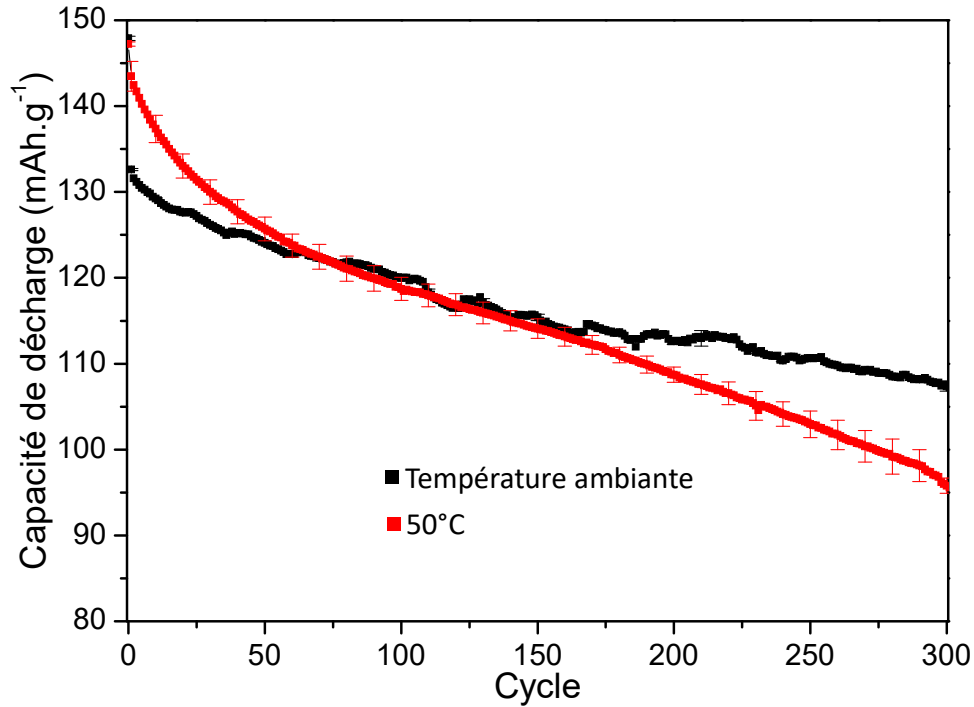
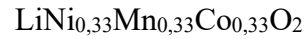


Figure 3-25 : Capacité de décharge du matériau NMC333 synthétisé en fonction du nombre de cycles entre 3 V et 4,3 V à 1C après un cycle de formation à C/20 (a) cyclé à température ambiante et (b) du matériau cyclé en étuve à 50°C.

Pendant le cycle de formation à C/20, la capacité de décharge atteinte est similaire pour les deux températures ( $\approx 148 \text{ mAh.g}^{-1}$ ). En revanche, en augmentant le régime de cyclage à 1C, les cellules à température ambiante voient leur capacité spécifique diminuer plus rapidement que celles à 50°C sur les premiers cycles (par exemple,  $142 \text{ mAh.g}^{-1}$  à 50°C contre  $131 \text{ mAh.g}^{-1}$  à température ambiante au troisième cycle). L'augmentation de la température interne des composants de la batterie est connue pour améliorer les cinétiques de réaction, diminuant la polarisation des matériaux [68]. Cet effet est très nettement visible lors de la charge sur la Figure 3-26 présentant la dérivée de la capacité d'un cycle à 1C. En effet, le matériau commence à se délithier à un potentiel de 3,7 V lorsque la cellule est portée à 50°C et à 3,8 V à température ambiante. Ainsi les réactions se font plus rapidement contrairement au matériau cyclé à température ambiante pour lequel les réactions se font à plus haut potentiel. Par ailleurs, un autre phénomène observé est la fluctuation de la capacité à température ambiante du fait de la température instable dans le laboratoire.

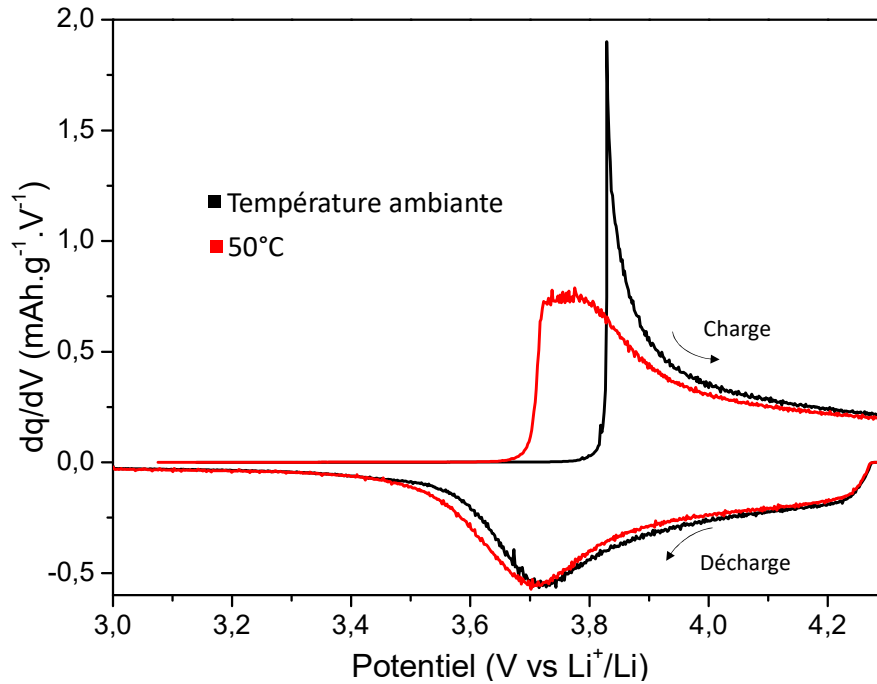
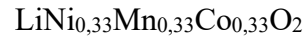


Figure 3-26 : Dérivées de la capacité d'un cycle à 1C du matériau NMC333 synthétisé cyclé à température ambiante et à 50°C.

Une température de cyclage plus élevée augmente les cinétiques de l'ensemble des réactions ayant lieu lors du processus électrochimique, réactions de dégradation comprises. Ainsi, malgré une capacité plus élevée à haut régime de cyclage à 50°C lors des premiers cycles, celle-ci diminue plus rapidement qu'à température ambiante par la suite (Figure 3-25). La capacité chute de 48 mAh.g<sup>-1</sup> lorsque le matériau est cyclé à 50°C et seulement de 26 mAh.g<sup>-1</sup> à température ambiante au bout de 500 cycles. A la fin de l'analyse électrochimique, les piles sont ouvertes et les électrodes sont récupérées pour une analyse post-mortem. Ces analyses portent uniquement sur l'aspect des électrodes par MEB présentées sur la Figure 3-27.

Des différences notables sont mises en évidence entre les clichés MEB d'une l'électrode non cyclée et des électrodes cyclées à température ambiante et à 50°C. Sur l'électrode neuve, la forme des agrégats est bien visible bien que légèrement aplatie par l'étape de calandrage (Figure 3-27 (a)). Le noir de carbone donne un fort contraste à l'image car c'est un élément très léger comparé au matériau actif. A la fin du cyclage à température ambiante, la forme des particules est conservée mais un dépôt sur toute la surface est observable. Il s'agit très certainement de la SEI pouvant boucher la porosité (Figure 3-27 (b)). En revanche, après un cyclage à 50°C, l'aspect de l'électrode est très différent. La forme des particules initiales n'est plus vraiment visible et une couche de SEI plus importante s'est probablement formée (Figure 3-27 (c)).

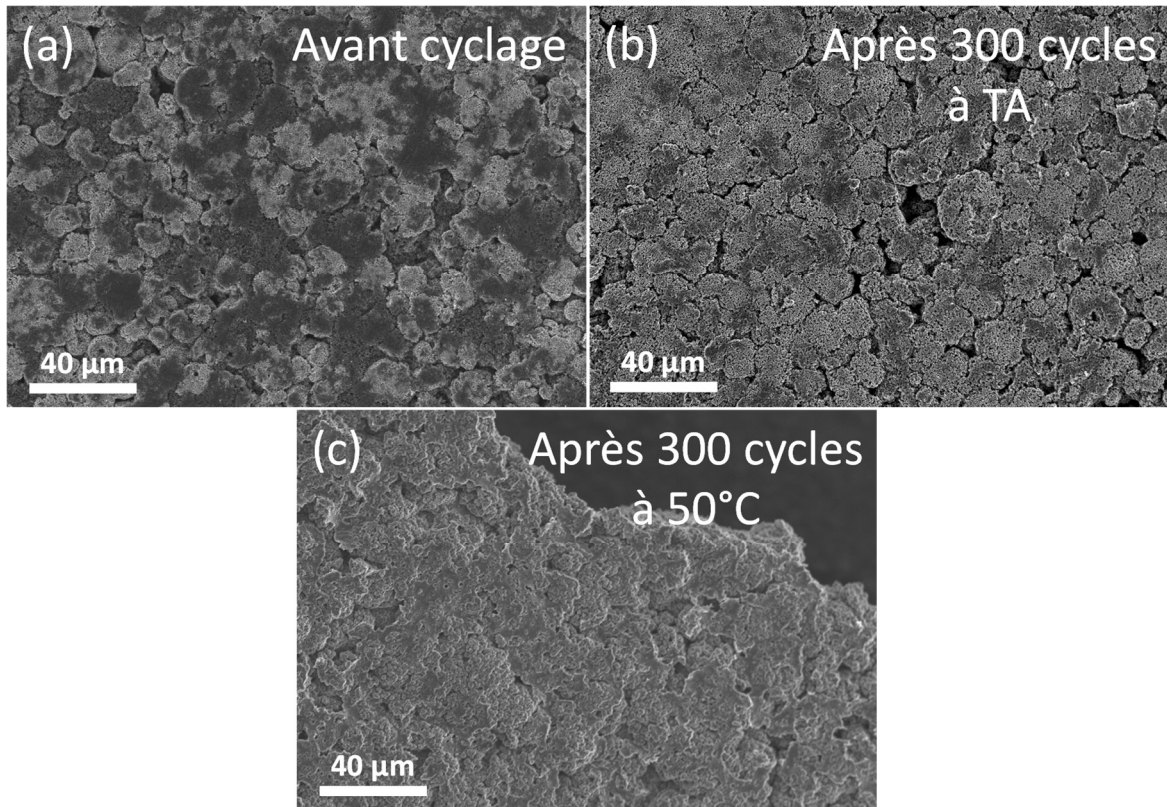
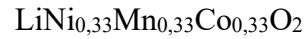
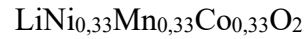


Figure 3-27 : Images MEB d'une électrode (a) avant cyclage, (b) après cyclage à température ambiante et (c) après cyclage à 50°C.

Ces résultats montrent qu'augmenter la température de cyclage pour se rapprocher des conditions d'utilisation classiques dans l'automobile accélère les cinétiques de réaction et facilite ainsi l'insertion/désinsertion du lithium dans le matériau. Cela améliore les performances électrochimiques à haut régime de charge/décharge mais aussi amplifie grandement les effets de vieillissement du matériau ce qui diminue sa durée de vie.

Ainsi, les prochains tests électrochimiques s'effectueront avec une fenêtre de potentiel de 3 V à 4,3 V pour assurer une bonne cyclabilité des matériaux. La température de cyclage restera la température ambiante mais le cyclage à haute température reste un bon moyen d'effectuer des tests en vieillissement accéléré pouvant être utiles pour obtenir rapidement des résultats sur les matériaux synthétisés. Le matériau peut maintenant être comparé à une référence commerciale (Targray) synthétisé par coprécipitation afin de déterminer sa compétitivité.



## II-2- Différences de comportement électrochimique du NMC333 apportées par la voie de synthèse

L'électrochimie du matériau NMC333 optimisé est comparé à un matériau commercial de référence, un NMC333 synthétisé par coprécipitation par la société Targray. Cette étude permet d'observer des différences de réactivité dus à des changements structuraux et morphologiques causés par la méthode de synthèse.

D'abord, la structure cristalline des 2 matériaux est comparée par DRX puis la différence de morphologie est observée par MEB (Figure 3-28). Dans les 2 cas, les structures obtenues font partie du groupe d'espace R-3m et aucune phase secondaire n'est observée sur le diffractogramme.

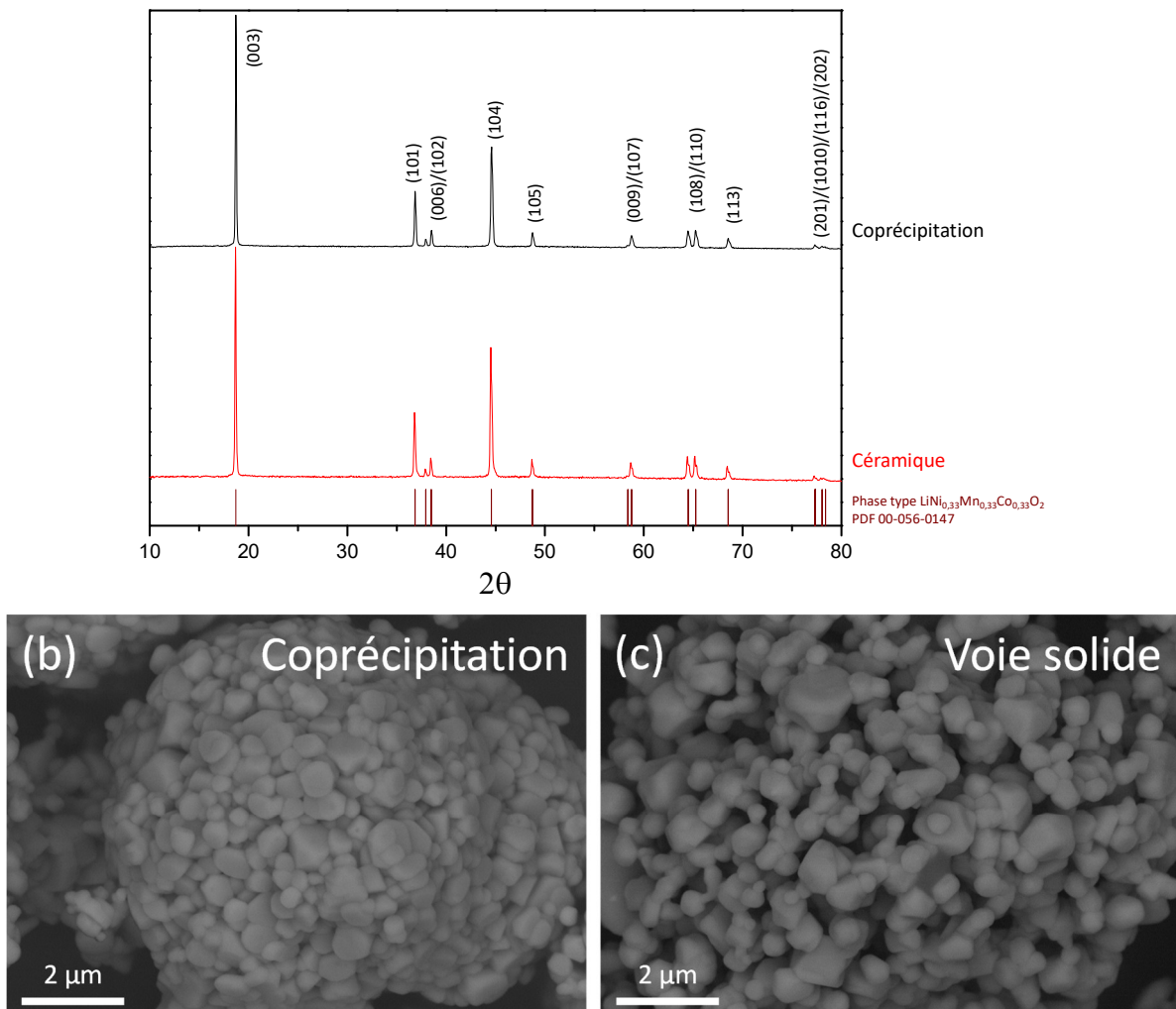
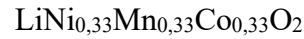


Figure 3-28 : Diffractogrammes des matériaux  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$  synthétisés par coprécipitation et par voie solide (issu de ces travaux) (a). Images MEB des matériaux NMC333 synthétisés par coprécipitation (b) et par voie solide (c).

Chapitre 3 : Etude de la faisabilité du procédé sur le matériau conventionnel :



Les caractéristiques structurales et morphologiques issues des analyses MEB et DRX sont reportées dans le Tableau 3-7. Les propriétés structurales sont très proches en observant les indices donnés par la diffraction des rayons X. Les seules différences notables sont des cristallites plus grosses pour le matériau issu de la coprécipitation de 200 Å contre 180 Å par voie solide et une quantité de nickel dans les couches de lithium plus faible de 0,8% contre 1,9% (affinements Rietveld en annexe A-1). Morphologiquement, le matériau commercial possède une taille des particules primaires ainsi qu'une surface spécifique plus petites. Les particules secondaires sont sphériques dans les 2 cas mais ont en moyenne un diamètre de 800 nm pour la coprécipitation contre 1 µm pour la voie solide.

Tableau 3-7 : Caractéristiques des NMC333 synthétisés par coprécipitation et par voie solide.

Matériaux	Taille des cristallites (Å)	Taille des particules primaires (nm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	a	c	c/a	I <sub>(003)</sub> /I <sub>(104)</sub>	R-factor	% Ni dans les sites de Li
<b>Coprécipitation</b>	200	650	0,5	2,859	14,234	4,98	2,33	0,42	0,8
<b>Voie solide</b>	180	1000	1,4	2,858	14,226	4,98	2,02	0,40	1,9

Toutes ces propriétés semblent indiquer que le matériau coprécipité est plus cristallin et plus dense que le NMC333 synthétisé par voie solide. Ainsi, la différence devrait se voir en cyclage avec des performances électrochimiques légèrement supérieures du matériau coprécipité.

En accord avec les travaux de J. Dahn [155] et nos précédents travaux, les matériaux sont cyclés entre 3V et 4,3V. La Figure 3-29 montre les différences de réactivité des deux matériaux NMC333 par voltammétrie cyclique à faible vitesse de balayage.

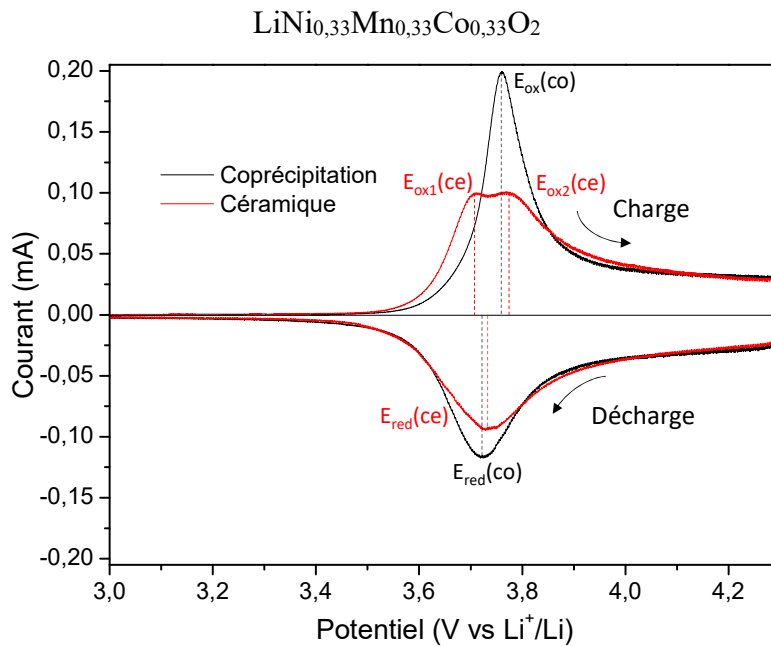


Figure 3-29 : (a) Voltammétries cycliques à  $10 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  entre 3 V et 4,3 V du NMC333 de Targray synthétisé par coprécipitation et du NMC333 synthétisé par voie solide.

Le matériau de référence de Targray ne présente qu'un seul pic d'oxydation ( $E_{\text{ox}}(\text{co}) = 3,76 \text{ V}$ ) et de réduction ( $E_{\text{red}}(\text{co}) = 3,72 \text{ V}$ ) alors que le matériau synthétisé présente deux pics d'oxydations ( $E_{\text{ox1}}(\text{ce}) = 3,71 \text{ V}$  et  $E_{\text{ox2}}(\text{ce}) = 3,77 \text{ V}$ ) et un seul pic de réduction ( $E_{\text{red}}(\text{ce}) = 3,73 \text{ V}$ ). Il est possible de supposer que dans le cas du matériau synthétisé par nos soins, les deux pics anodiques présents sont liés à l'oxydation du nickel en deux étapes ( $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  puis  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ ) tandis que lors de la réduction, une cinétique de lithiation certainement plus lente que la délithiation entraîne l'apparition d'un seul pic cathodique.

De manière générale, avec l'augmentation de la vitesse de balayage, les pics anodiques et cathodiques sont de plus en plus déformés par les limitations cinétiques du matériau jusqu'à se confondre et le  $\Delta E_p$  passe de 10 mV à 60 mV entre les vitesses de balayage de  $10 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $100 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  (Figure 3-30, (a)). Lors d'une augmentation de la vitesse de balayage en voltammétrie cyclique, l'intensité et l'aire des pics est grandement impactée. En effet, en augmentant la vitesse de balayage, le système apparait plus lent. Cela a pour conséquence d'augmenter le  $\Delta E_p$  ainsi que l'intensité du courant proportionnellement à la résistance interne. De plus, la réversibilité diminue. Dans le cas du matériau synthétisé par coprécipitation, la déformation et l'augmentation de l'intensité des pics sont plus prononcées (Figure 3-30, (b)).  $\Delta E_p$  passe de 40 mV à 140 mV en accélérant la vitesse de balayage de  $10 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $100 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le système est moins réversible que pour le matériau synthétisé par voie solide et présente une moins bonne tenue en puissance.

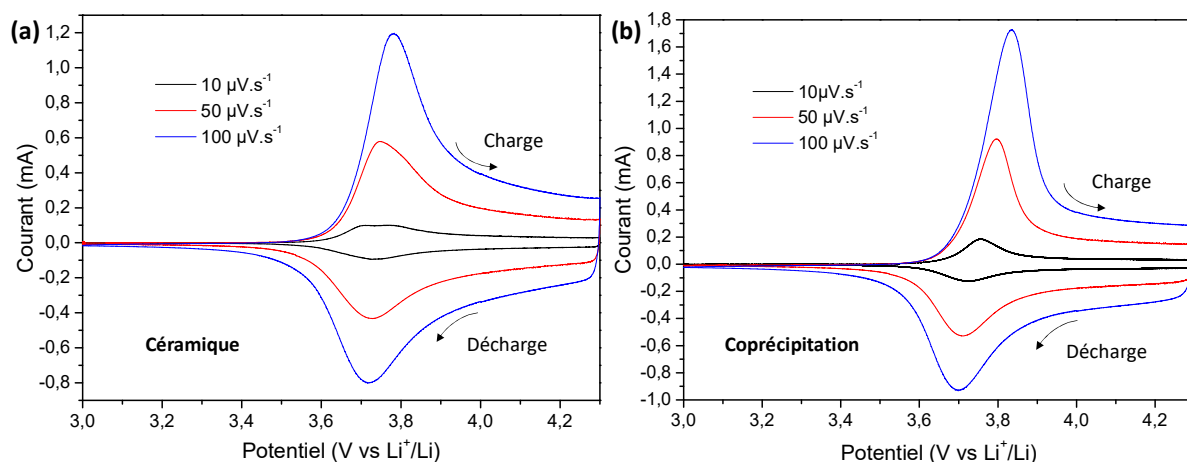
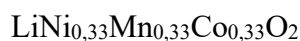


Figure 3-30 : Voltammétries cycliques à plusieurs vitesses de balayage entre 3 V et 4,3 V du matériau NMC333 synthétisé par voie céramique (a) et par coprécipitation (b).

Par conséquent, cette différence d'allure des courbes peut s'expliquer par des réactions facilitées dans le cas du matériau synthétisé par voie solide. En visualisant la structure et la morphologie des deux matériaux, l'hypothèse la plus plausible est que la morphologie poreuse des agrégats synthétisés par voie solide facilite l'insertion l'électrolyte à l'intérieur de la particule malgré une cristallinité moins bonne.

Etant donnée la différence de comportement électrochimique, les propriétés telles que la capacité spécifique et la stabilité de ces matériaux devraient être impactés également. Le cyclage galvanostatique de ces deux matériaux à un régime de 1C pendant 500 cycles est illustré sur la Figure 3-31.

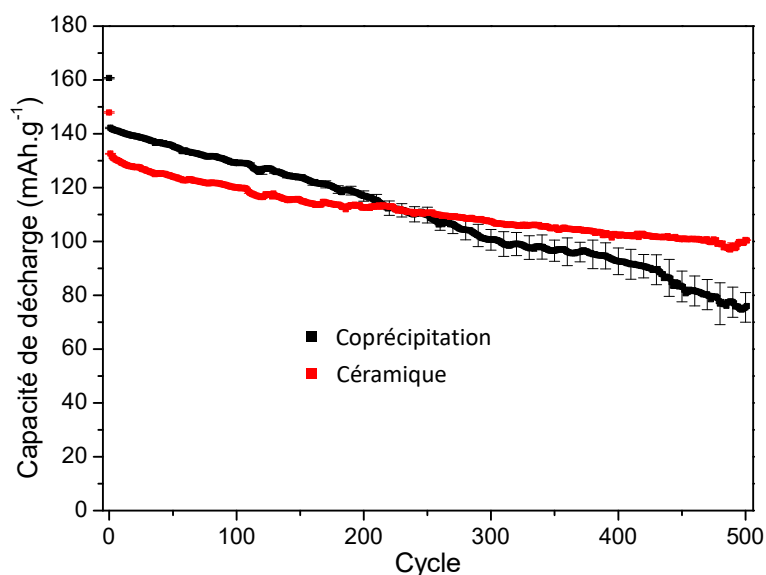
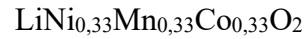


Figure 3-31 : Capacité de décharge en fonction du nombre de cycles à 1C après un cycle de formation à C/20 des matériaux NMC333 produits par coprécipitation et par voie céramique.

Chapitre 3 : Etude de la faisabilité du procédé sur le matériau conventionnel :



Les performances électrochimiques des deux matériaux sont différentes en termes de capacité initiale et de stabilité. D'un côté, les capacités de décharge obtenue à la fin du cycle de formation à un régime lent sont de 161 mAh.g<sup>-1</sup> pour le matériau coprécipité et 148 mAh.g<sup>-1</sup> pour le matériau de la voie solide, soit un écart d'environ 10 mAh.g<sup>-1</sup>. Cette différence pourrait être liée à la présence d'une plus grande quantité de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (électrochimiquement inactif) sur le matériau synthétisé par voie solide. En effet, sur ce matériau, un excès molaire de 13% a été ajouté. En analysant les signaux de l'oxygène par XPS montré sur la Figure 3-32, il apparaît que la quantité de carbonate de lithium est plus importante à la surface du matériau synthétisé (73%) que sur le matériau de référence (49%) (Tableau 3-8). Cela peut expliquer la plus faible capacité et la meilleure cyclabilité du matériau synthétisé par voie solide comme conclu dans la partie discutant de l'effet de l'excès de lithium.

Tableau 3-8 : Pourcentages atomiques de l'oxygène issus de chaque constituant de la surface et pourcentage atomique relatif de l'oxygène issu du carbonate par rapport au total des oxygènes du carbonate et de l'oxyde métallique pour les 2 procédés comparés.

	%at. -CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	%at. -OH	%at. M-O	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NMC(%)
<b>Coprécipitation</b>	48,60	3,10	48,30	50,1/49,9
<b>Voie solide</b>	72,79	2,98	24,23	75,0/25,0

D'un autre côté, ce matériau synthétisé a une meilleure tenue en cyclage que le matériau de référence permettant de le rattraper et surpasser à partir du cycle 270. Cette meilleure rétention de capacité pourrait être attribuée à un effet combiné de la protection du matériau par le carbonate de lithium en surface et la morphologie poreuse améliorant la tenue à haut régime, ce qui est le cas ici avec un régime de 1C.

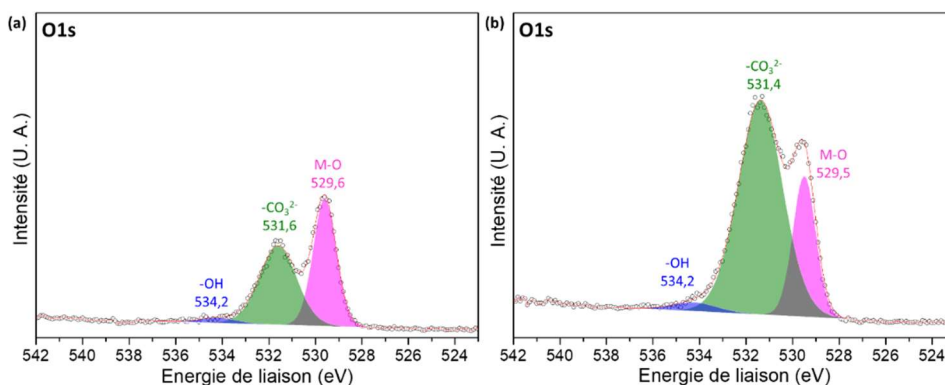
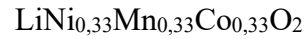


Figure 3-32 : : Signal décomposé de la couche 1s de l'oxygène des spectres XPS des matériaux NMC333 produits (a) par coprécipitation et (b) par broyage-atomisation.





La tenue à haut régime est alors étudiée en GCPL pour confirmer l'hypothèse de l'effet de la porosité sur les performances électrochimiques. Les deux matériaux subissent 5 cycles à des régimes de C/20, C/10, C/5, 1C, 2C et 5C pour finir sur un retour au régime le plus lent de C/20. Ce retour à un régime lent permet d'extraire la perte de capacité réversible due à la polarisation en régime rapide pour ne garder que la part irréversible et la comparer aux premiers cycles (Figure 3-33). Dans les premiers cycles, le matériau synthétisé a une capacité plus faible, imputé au  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en plus grande quantité. Il est en revanche intéressant d'observer qu'en augmentant la vitesse de cyclage, l'écart s'amenuise jusqu'à obtenir une capacité supérieure à la référence à un régime très rapide de 5C (charge et décharge en 12 minutes). Cette différence est la preuve que le matériau le plus poreux a un meilleur comportement à haut régime ce qui signifie une meilleure tenue en puissance.

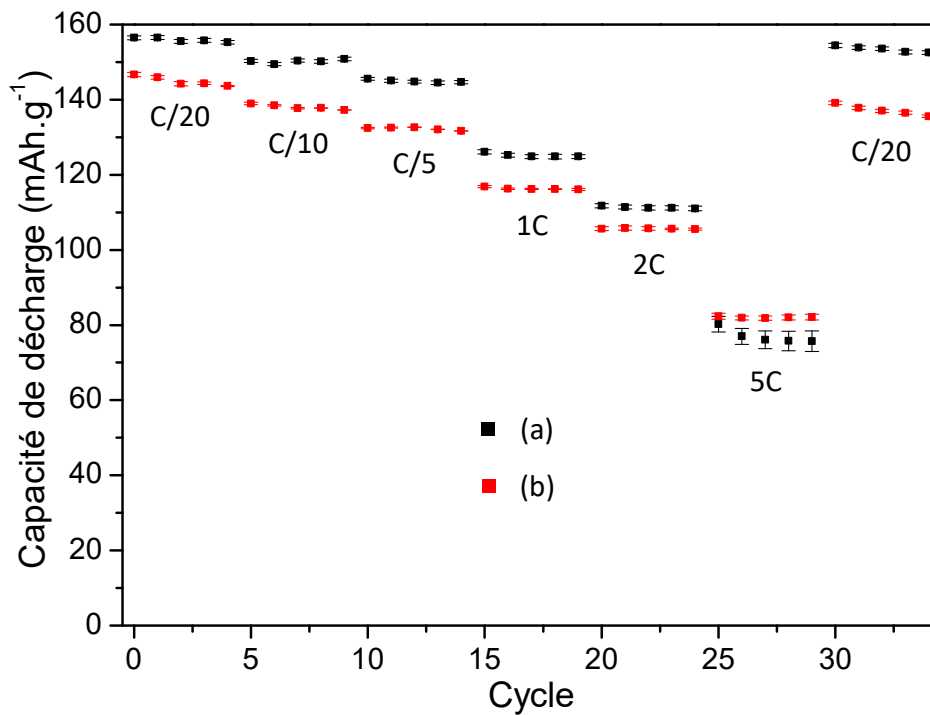
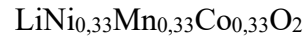


Figure 3-33 : Capacité de décharge en fonction du nombre de cycle à différents régimes de charge/décharge des matériaux NMC333 produits (a) par coprécipitation et (b) par broyage-atomisation.

Le matériau coprécipité se lithiant et délithiant moins profondément à haut régime, il subit en principe moins de réactions de dégradation. En comparant les premiers et les derniers cycles à C/20, une perte de 1 mAh.g<sup>-1</sup> est observée pour le matériau Targray coprécipité contre 4 mAh.g<sup>-1</sup> pour le matériau synthétisé. Cela prouve que le matériau synthétisé par voie solide a une meilleure tenue en puissance que le matériau coprécipité. Néanmoins, ce dernier est plus performant à bas régime.

### Chapitre 3 : Etude de la faisabilité du procédé sur le matériau conventionnel :



En résumé, le procédé par voie solide permet de synthétiser un NMC333 aux propriétés différentes par rapport au matériau synthétisé par coprécipitation. D'un côté, les caractéristiques structurales du matériau coprécipité, telles que des cristallites plus grosses et un pourcentage de nickel dans les couches de lithium plus faible, rend le matériau plus performant à bas régime de cyclage en électrochimie. D'un autre côté, la morphologie moins dense et la surface spécifique supérieure du matériau synthétisé par voie solide lui confère une meilleure tenue en puissance et des meilleures performances à haut régime.

Une capacité plus stable en cyclage est plus favorable à la commercialisation de cellules complètes, c'est-à-dire en utilisant du graphite en tant qu'électrode négative. En effet, En changeant le lithium métallique par du graphite, il faut équilibrer les quantités de matière active des deux électrodes. Une variation plus importante de la capacité en cyclage déséquilibrera alors plus rapidement la cellule en termes de capacité spécifique des 2 électrodes. Ainsi, le matériau synthétisé par voie solide présente un comportement plus intéressant.

### III - Conclusion du chapitre

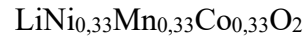
Le nouveau procédé par voie solide développé a permis la synthèse du matériau NMC333. Chaque étape a été étudiée et optimisée dans le but d'obtenir un matériau compétitif en comparaison à un NMC333 produit par coprécipitation. Ces études ont démontré que la pureté, la structure cristalline et la morphologie peuvent être modifiées sans nécessairement passer par une étape en solution.

Le broyage des précurseurs joue un rôle majeur dans la pureté du matériau final NMC obtenu. La réduction de leur taille augmente leur réactivité au cours du traitement thermique et permet une meilleure homogénéisation. En outre, les propriétés structurales sont améliorées avec l'obtention de cristallites plus grosses, des tailles de particules primaires homogènes et une qualité améliorée de la structure lamellaire grâce à une meilleure coalescence de ces précurseurs.

Il a également été observé que les propriétés du solvant utilisé nécessitent une adaptation de la température de séchage pendant l'atomisation et avaient un impact sur la morphologie des NMC obtenus. En effet, la différence de volatilité du solvant fait varier le temps de séchage des poudres et par conséquent les caractéristiques des particules secondaires. Les particules atomisées dans l'eau (avec un temps de séchage plus long) ont une distribution en taille plus hétérogène par rapport à celles ayant séché dans l'isopropanol à cause de la présence de cavités plus importantes baissant leur densité. En revanche, cela n'exerce aucune influence significative sur la qualité structurale du matériau NMC333.

La détermination de la température de plateau pendant le traitement thermique est un paramètre clé de la synthèse jouant à la fois sur la structure et sur la morphologie du matériau. Structuralement, l'élévation de la température de synthèse améliore la cristallinité du NMC333 en augmentant la taille des cristallites, la taille et l'homogénéité des particules primaires et en améliorant la qualité de la structure lamellaire. Cependant, à partir de 1000°C, l'apparition de phases secondaires détériorent rapidement le matériau. Morphologiquement, la surface spécifique diminue avec l'augmentation de la température mais la taille des particules secondaires ne varie pas. Les particules primaires de plus en plus grosses frittent entre eux, assurant le maintien de l'agrégat en l'absence du liant, évaporé pendant le processus. Néanmoins, les particules secondaires perdent leur morphologie sphérique à très haute température avec l'apparition des phases non désirées. Electrochimiquement, cela se traduit par des performances augmentant avec la température de synthèse jusqu'à un maximum atteint à

### Chapitre 3 : Etude de la faisabilité du procédé sur le matériau conventionnel :



900°C. Au-delà, la capacité redescend que ce soit à un régime lent de C/10 ou à un régime rapide de 1C.

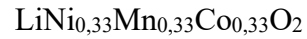
La stœchiométrie de lithium à ajouter a aussi son impact sur le matériau final et a été étudiée. En effet, un léger excès molaire de lithium doit être ajouté pour compenser la perte par évaporation pendant le traitement thermique. Cependant, le lithium résiduel en surface du matériau est réactif à l'air ambiant notamment au CO<sub>2</sub> et à l'eau, formant du Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et du LiOH. La quantité de carbonate de lithium en surface augmente avec la quantité en excès ajoutée formant une couche isolante. L'influence de cette couche sur l'électrochimie a été analysée et il en ressort que celle-ci ajoute une masse électrochimiquement inactive diminuant la capacité initiale du matériau mais améliore d'un autre côté la stabilité de la surface et ainsi la durée de vie de la cellule.

Un autre paramètre de synthèse étudié est le tamisage des poudres. Des agrégats de plusieurs centaines de microns étaient observés sur les premières électrodes contenant de la poudre non-tamisée. Ces agrégats pouvaient abîmer le collecteur de courant pendant l'enduction et/ou le calandrage. L'ajout d'une étape de tamisage à 50 µm a permis de supprimer ces agrégats, rendant l'électrode plus lisse et augmentant également la capacité du matériau et la reproductibilité des résultats. En effet, la présence de ses particules beaucoup moins actives électrochimiquement affectaient la capacité spécifique massique. De plus, la quantité et la taille aléatoire de ces particules présentes sur les électrodes rendaient les résultats plus éparpillés.

La stabilité de la surface du matériau actif NMC333 peut être améliorée par un traitement de surface tel qu'un revêtement. Un test de revêtement pas du ZnO a été mené pour en analyser la faisabilité à l'échelle industrielle. D'autres tests étaient prévus mais le changement d'organisation occasionné par la crise sanitaire a rendu cela compliqué.

Une dernière optimisation réside dans les conditions de tests électrochimiques. Différentes fenêtres de potentiel ont été testées pour en observer l'impact sur les performances. Il a été montré qu'une fenêtre plus large permettait de (dé)insérer plus de lithium mais dégradait également plus rapidement le matériau. Une fenêtre comprise entre 3 V et 4,3 V permet d'obtenir une rétention de capacité maximale sans perdre trop de capacité. La température de cyclage aussi est étudiée pour observer le comportement électrochimique du matériau à une température de 50°C, plus proche des conditions d'utilisation dans les véhicules électriques. La température améliore les cinétiques des réactions de (dé)insertion du lithium à haute régime de charge et de décharge mais également celles des réactions de dégradation. Cela permet d'augmenter la capacité de l'électrode dans les premiers cycles mais baisse considérablement

### Chapitre 3 : Etude de la faisabilité du procédé sur le matériau conventionnel :



la durée de vie. Finalement, la température de 50°C sera utilisée en routine pour des tests de vieillissement accéléré afin d'obtenir des résultats plus rapidement.

Pour conclure, les paramètres adoptés pour la synthèse et l'optimisations du matériau NMC333 sont un broyage ultrafin par attrition pour atteindre une taille nanométrique des précurseurs, une atomisation dans l'isopropanol pour une meilleure densité, un traitement thermique à 900°C pour de meilleures performances, un excès de lithium de 13% pour la rétention de capacité, une étape de tamisage et une fenêtre de potentiel entre 3 V et 4,3 V pour un cyclage optimal.

Dans ces conditions, le matériau synthétisé par voie solide a été comparé au matériau commercial obtenu par coprécipitation. La structure cristalline du matériau coprécipité est meilleure grâce à des cristallites plus grosses et une quantité plus faible de nickel dans les sites de lithium. La morphologie est également différente avec des particules primaires plus petites et une surface spécifique plus faible. De plus, la surface présente moins de carbonate de lithium que sur la surface du matériau synthétisé par voie solide. L'ensemble de ces facteurs donnent au NMC333 synthétisé par coprécipitation une capacité plus élevée à bas régime mais une moins bonne tenue en puissance comparé au matériau issu de la voie solide.

La nouvelle voie de synthèse développée nécessite encore quelques ajustements pour égaler voire surpasser le matériau de référence à bas régime de cyclage. Néanmoins les avantages économiques et écologiques qu'offre le procédé rend la voie de synthèse intéressante pour l'industrialisation. Dans le prochain chapitre, la synthèse a été réalisée sur des matériaux plus riches en nickel, plus intéressants pour les technologies du futur mais développant également d'autres contraintes.

## **Chapitre 4 : Libertés stœchiométriques et morphologiques apportées par le procédé**



## Introduction du chapitre

Après avoir montré la faisabilité du procédé développé par voie solide sur le NMC333, ce dernier chapitre traitera dans un premier temps de l'extension du procédé à des matériaux plus riches en nickel (NMC622 & NMC811) pouvant apporter des contraintes supplémentaires mais plus intéressants sur le marché des accumulateurs. En effet, ces matériaux plus riches en nickel sont connus pour développer une plus grande capacité mais également une moins bonne stabilité de par la diminution de la quantité de manganèse et de cobalt.

Dans un second temps, des modifications des paramètres de synthèse seront effectuées afin de modifier les propriétés morphologiques des matériaux synthétisés dans l'eau. Il a été montré dans le chapitre 3 que l'utilisation de l'eau en tant que solvant rendait les particules secondaires moins denses, posant un problème dans la définition du cahier des charges exigeant d'obtenir des électrodes les plus denses possible. Or, l'utilisation de l'eau à la place de l'isopropanol permettrait de faciliter la synthèse en vue de son industrialisation car l'utilisation d'isopropanol nécessiterait l'installation d'une boucle d'inertage afin de le recycler.



## **I - Application du procédé aux matériaux plus riches en nickel : $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC622) et $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (NMC811)**

L'intérêt des NMC plus riches en nickel réside dans leur apport d'une capacité spécifique plus élevée et donc plus adaptée à une application dans les véhicules électriques. Cependant, les matériaux très riches en nickel comme le NMC811 ne sont pas encore sur le marché car les matériaux ont une stabilité amoindrie.

Le changement de stœchiométrie du matériau influe sur ses propriétés électrochimiques (capacité, stabilité) mais également physicochimiques (réactivité thermique, densité). La synthèse de matériaux plus riches en nickel par voie solide devrait donc nécessiter certains ajustements des conditions de synthèse par rapport à  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ . Les conditions de départ utilisés sont les conditions optimisées pour la synthèse du NMC333 à savoir un broyage ultrafin, une atomisation dans l'isopropanol, un traitement thermique à 2 plateaux et une étape de tamisage. Des travaux d'optimisation sont menés pour la synthèse de NMC622 et de NMC811 dans les paragraphes suivants.

### **I-1- Etude de la température optimale de synthèse pour le NMC622**

La température optimale de synthèse peut fortement varier lorsque la composition du matériau est modifiée. La première synthèse de NMC622 effectuée à 900°C, soit la température idéale pour la stœchiométrie NMC333 présenté dans le chapitre 3, montre un matériau inadapté pour en faire une électrode car les particules secondaires frittent entre elles pour former un bloc. Le broyage obligatoire de ce solide compact après le traitement thermique pour le réduire en un matériau suffisamment fin conduit à une perte totale de la morphologie sphérique. La même conséquence était survenue sur les NMC333 synthétisés à une température supérieure à 1000°C. De plus, l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre met en évidence la présence de phases secondaires à cette température (Figure 4-1). Le matériau a donc été traité thermiquement dans une gamme de température allant de 650°C (en dessous, le carbonate de lithium ne réagirait pas) à 900°C. Le reste des paramètres de synthèse restent inchangés par rapport aux précédentes synthèses sur le NMC333. Les matériaux synthétisés sont ensuite analysés par DRX.

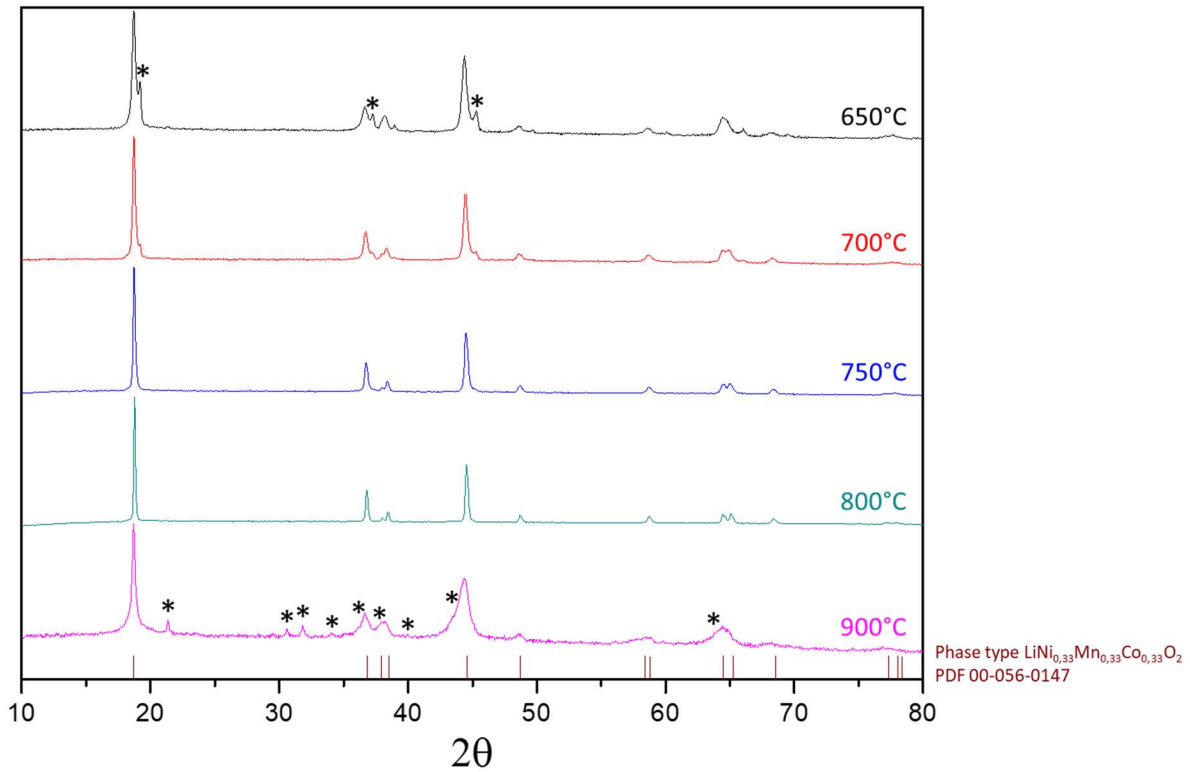


Figure 4-1 : Diffractogrammes des matériaux NMC622 synthétisés à différentes températures de 650°C à 900°C ; Impuretés : \* Phases secondaires.

Les diffractogrammes montrent la présence de pics supplémentaires à 650°C qui deviennent moins visibles lorsque la température augmente jusqu'à disparaître totalement à 800°C. Cela pourrait provenir d'une seconde phase lamellaire ayant une stœchiométrie et des paramètres de maille différents. Du fait que les précurseurs soient à l'état solide, une température trop faible induit une diffusion solide moins efficace créant des domaines hétérogènes de phases lamellaires plus ou moins riches en nickel, cobalt et/ou manganèse.

L'affinement de ces DRX a été mené par la méthode Rietveld afin de déterminer les paramètres de mailles, le rapport  $c/a$  et la quantité de nickel dans les couches de lithium. L'affinement du NMC622 traité à 800°C est donné sur la Figure 4-2 et les autres sont en annexe A-2.

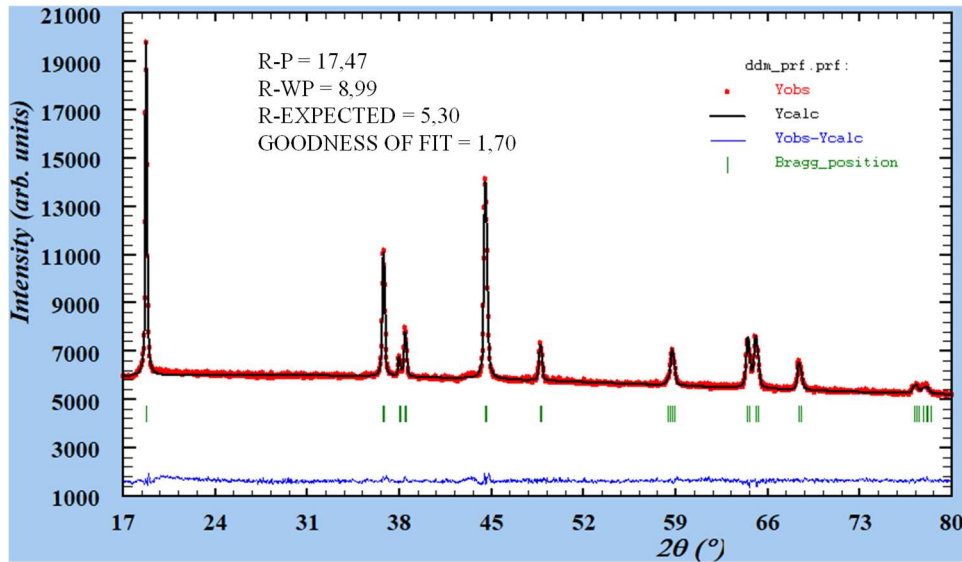


Figure 4-2 : Affinement du diffractogramme du NMC622 obtenu à 800°C.

Les indices de qualité déterminés avec les diffractogrammes, la mesure de surface spécifique ainsi que la taille des particules primaires sont présentées dans le Tableau 4-1. A noter que pour les diffractogrammes présentant deux phases lamellaires, seuls les indices de la phase majoritaire ont été calculés car la phase lamellaire minoritaire ne présente pas un ensemble de pics suffisamment intense pour être exploitable. Les valeurs du R-factor pour les matériaux synthétisés à 650°C et à 900°C ne sont pas calculables car les pics (102) et (006) confondus. Par ailleurs, l’affinement est également difficile à 900°C à cause des phases secondaires en quantité importante.

Tableau 4-1 : Caractéristiques des NMC622 synthétisés en fonction de la température de synthèse. \* les caractéristiques du NMC622 traité à 900°C sont difficiles à déterminer à cause des produits secondaires.

Matériaux	Taille des cristallites (Å)	Taille des particules primaires (nm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	a	c	c/a	I <sub>(003)</sub> /I <sub>(104)</sub>	R-factor	% Ni dans les sites de Li
650°C	57	300-400	4	2,877	14,231	4,95	1,62	-	7,5
700°C	72	300-500	3	2,870	14,218	4,95	1,86	0,62	5,6
725°C	76	300-500	3	2,867	14,216	4,96	2,09	0,56	4,4
750°C	83	300-500	2	2,867	14,215	4,96	2,21	0,51	4,2
775°C	110	400-1000	1	2,867	14,221	4,96	2,33	0,46	3,1
800°C	118	500-1000	0,7	2,866	14,223	4,96	2,22	0,45	2,8
900°C	-*	1000-2500	6*	-*	-*	-*	1,86*	-*	-*

Le rapport I<sub>(003)</sub>/I<sub>(104)</sub> augmente avec la température de synthèse alors que le R-factor diminue. Ces évolutions traduisent une phase cristalline NMC de mieux en mieux définie avec la disparition de la phase secondaire lamellaire. En effet, les cristallites deviennent de plus en

plus grosses, les rapports  $c/a$  et  $I_{(003)}/I_{(104)}$  augmente et le R-factor diminue. La quantité de nickel dans les sites du lithium diminue également de 650°C à 800°C passant progressivement de 7,5% à 5,6% à 700°C, 4,4% à 725°C, 4,2% à 750°C, 3,1% à 775°C et 2,8% à 800°C. En revanche, à 900°C, le rapport  $I_{(003)}/I_{(104)}$  diminue drastiquement avec l'apparition des phases non désirées.

En ce qui concerne la surface spécifique, celle-ci diminue avec la température de synthèse. Ce résultat est dû au frittage des particules et à leur croissance qui peut être observée sur la Figure 4-3. A 900°C, la surface spécifique est beaucoup plus élevée du fait du broyage en fin de synthèse nécessaire pour réduire le matériau en poudre fine (Tableau 4-1).

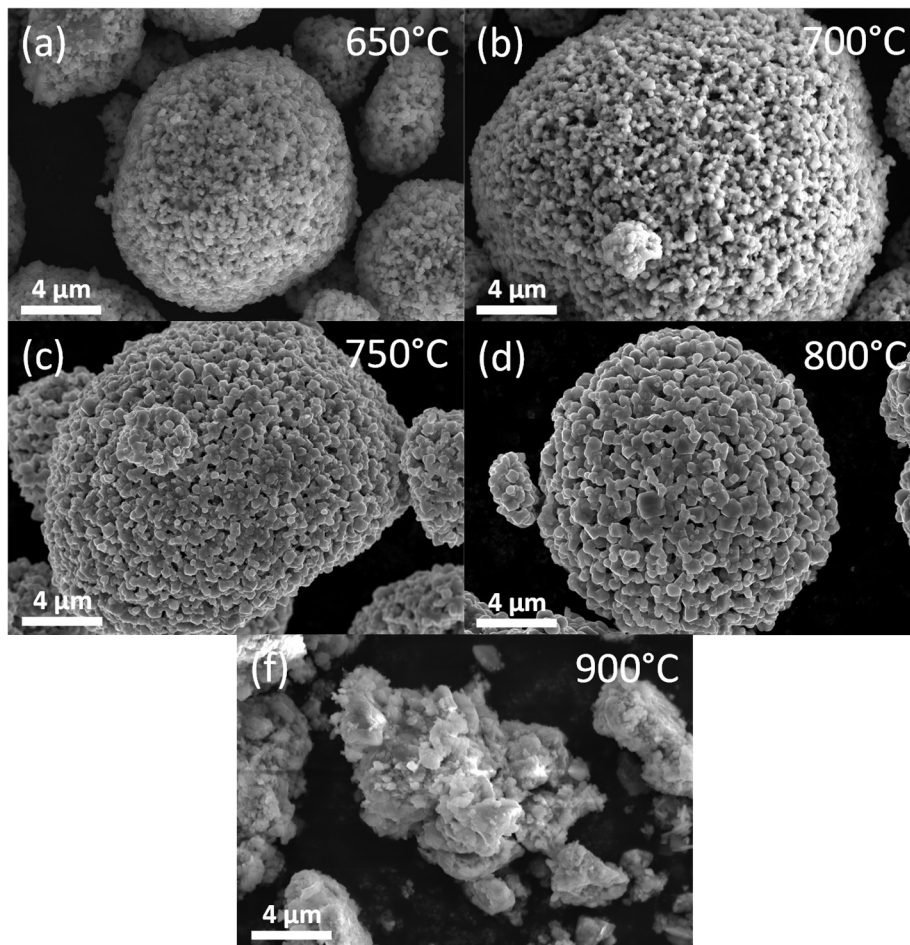


Figure 4-3 : Images MEB des matériaux NMC622 synthétisés à 650°C, 700°C, 750°C, 800°C et 900°C.

La taille des particules primaires observée sur les images MEB à 650°C correspond à celle des précurseurs avant le traitement thermique, soit environ 300 nm. La croissance de ces particules ne commence à être visible qu'à partir de 700°C avec la présence de certaines particules plus grosses de 500 nm et est d'autant plus importante à mesure que la température augmente comme c'était déjà le cas pour le matériau NMC333. En revanche, dans le cas du NMC622, la croissance des particules primaires est plus importante pour une température donnée. Par exemple, elles mesurent autour de 400 nm à 750 °C alors que cette taille n'est

atteinte qu'à partir de 850°C pour le NMC333. La composition enrichie en nickel voit sa stœchiométrie se rapprocher du matériau LiNiO<sub>2</sub> habituellement synthétisé à une température basse comprise entre 600°C et 700°C [138], [309], [310]. Ainsi, se rapprocher de la composition du LNO devrait rapprocher les conditions de synthèse également dont la température de formation de la phase.

Il est connu dans la littérature que la variation du rayon ionique moyen du nickel, se trouvant à plusieurs degrés d'oxydation dans le matériau (Ni<sup>2+</sup> et Ni<sup>3+</sup>), joue un rôle sur les cinétiques de diffusion de l'ion pendant le traitement thermique [139]–[141]. En effet, plus le rayon ionique de l'espèce est petit, mieux il diffuse dans une phase solide. Dans la stœchiométrie LiNi<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub>, tout le nickel est au degré d'oxydation +II et un rayon ionique de 0,69 Å, compensé par le manganèse à l'état +IV tandis que le cobalt reste au degré d'oxydation +III. Mn(+IV) et Co(+III) ont des rayons ioniques de 0,53 Å et 0,55 Å respectivement. Ainsi, l'espèce Ni(+II) a une diffusion limitée lors du traitement thermique du fait de son rayon plus important. En revanche, dans les stœchiométries plus riches en nickel, la quantité de Mn(+IV) ne compense plus la totalité du nickel. Une partie se trouve alors sous forme de Ni(+III) ayant un rayon ionique de 0,56 Å. Enrichir la stœchiométrie de le NMC en nickel, diminue alors son rayon ionique moyen facilitant la diffusion lors du traitement thermique. Cela entraîne ainsi une meilleure réactivité et une température de synthèse plus basse.

Les performances électrochimiques sont étudiées pour des NMC622 synthétisés entre 700°C et 800°C, domaine dans lequel la phase cristalline est pure, avec un pas de 25°C (Figure 4-4). Comme pour le NMC333, la capacité augmente avec la température de synthèse jusque 775°C avec la formation d'une structure cristalline plus pure, mieux cristallisée et une quantité minimale de nickel dans les sites de lithium. A 800°C, la capacité commence à diminuer. La rétention de capacité évolue de la même manière en augmentant la température de synthèse. A 1C, 5 mAh.g<sup>-1</sup> sont perdus en 10 cycles par le matériau synthétisé à 650°C et seulement 4 mAh.g<sup>-1</sup> de perte pour le matériau traité à 775°C. La différence remonte à 5 mAh.g<sup>-1</sup> à 800°C.

Cinétiquement, les courbes de dérivée de la capacité montrent un léger décalage en potentiel (Figure 4-4, (b)). En revanche, lors de l'oxydation, 2 pics sont visibles et leur intensité augmente avec la température de synthèse, surtout le premier pic à 3,70 V correspondant au couple Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup>. L'explication à ce phénomène est une résistivité qui augmente légèrement avec la température de synthèse faisant réagir le nickel plus tardivement mais en un peu plus grande quantité. Un petit pic est également visible à 3,9 V de manière réversible sur les

matériaux synthétisés jusqu'à 750°C. Cela pourrait venir de la seconde phase lamellaire observée sur les diffractogrammes.

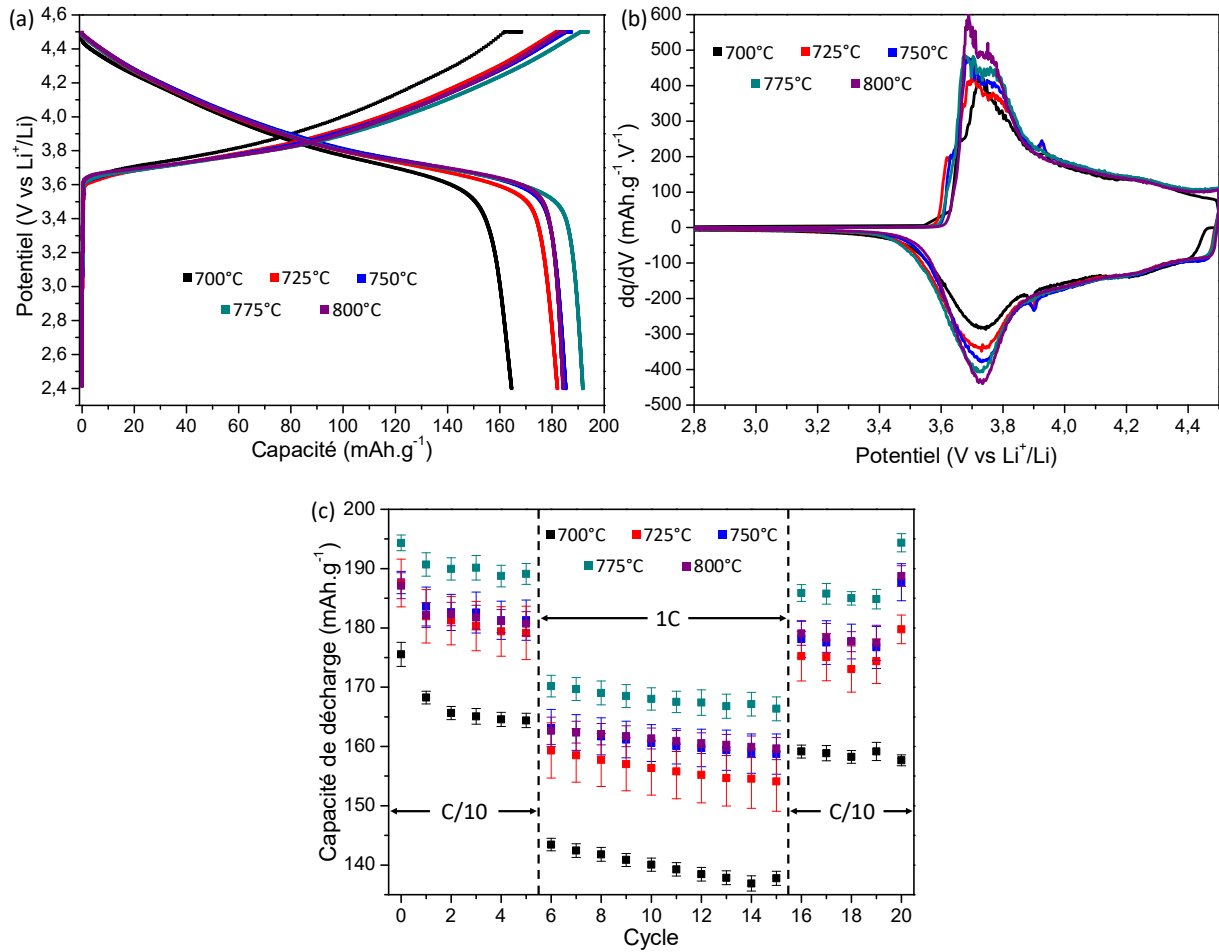


Figure 4-4 : (a) Profil de charge et de décharge, (b) dérivée de la capacité d'un cycle à C/10 et (c) capacité de décharge en fonction du nombre de cycle des matériaux NMC622 synthétisés de 700°C à 800°C.

La température retenue pour la synthèse du NMC622 est donc 775°C. En effet, à cette température, les propriétés structurales sont optimales avec une bonne cristallinité, une phase lamellaire de qualité et un minimum de nickel dans les sites du lithium. Cela se reflète sur l'électrochimie avec la meilleure capacité et la meilleure rétention observée pour ce matériau. Ainsi, le NMC622 se synthétise par voie solide à une température inférieure de 125°C par rapport au NMC333. Ce phénomène pourrait être amplifié dans le cas de stœchiométrie encore plus riche en nickel.

## I-2- Comparaison des performances électrochimiques du NMC622 synthétisé avec une référence commerciale

De la même manière que le NMC333 dans le chapitre précédent, le NMC622 synthétisée par voie solide par nos soins est comparé à un NMC622 de référence commerciale (Targray) synthétisé par coprécipitation. La Figure 4-5 présente les diffractogrammes des 2 matériaux ainsi que leur morphologie sur les images MEB.

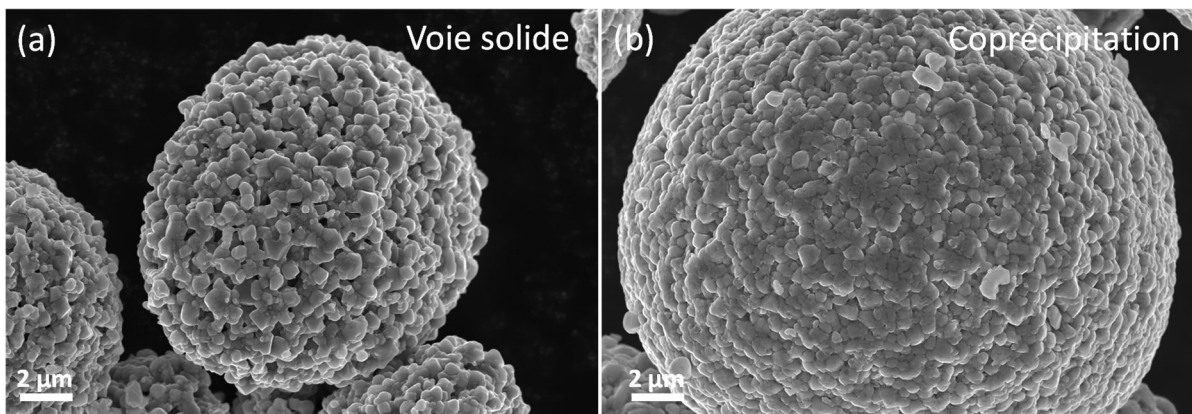
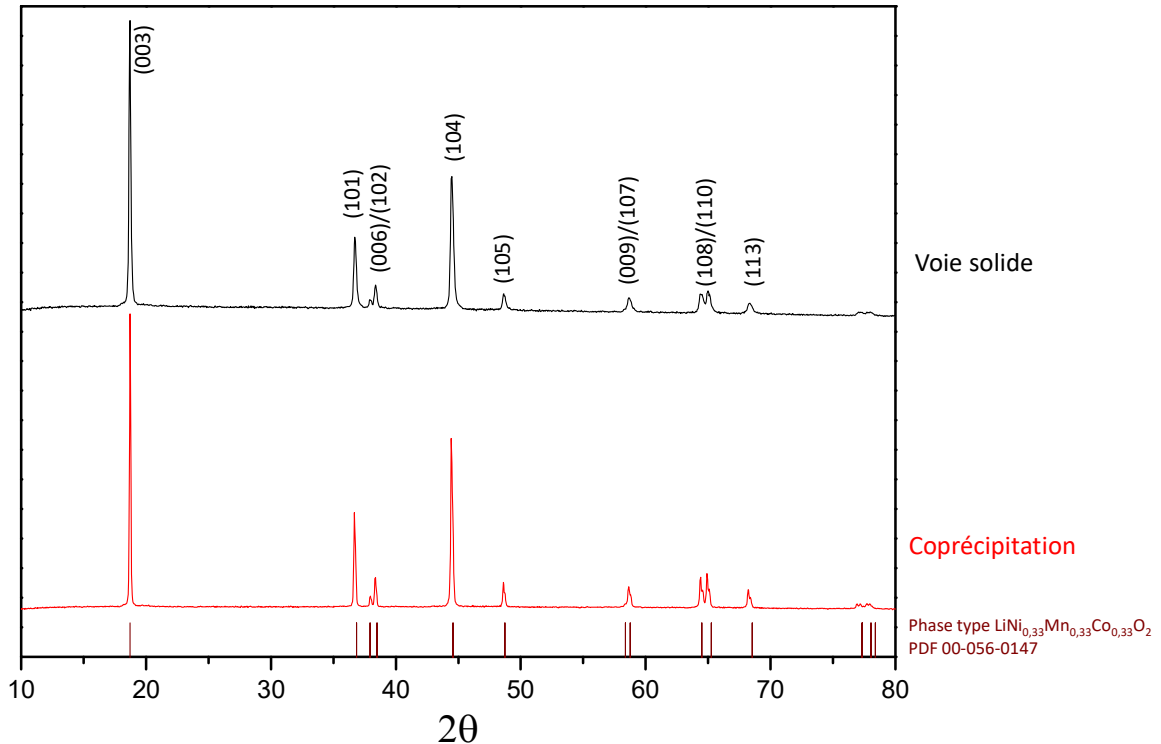


Figure 4-5 : Diffractogrammes des matériaux  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  synthétisés par coprécipitation et par voie solide (issu de ces travaux) (a). Images MEB des matériaux NMC333 synthétisés par voie solide (b) et par coprécipitation (c).

Les deux matériaux sont constitués d'une phase décrite dans le groupe d'espace R-3m sans produit secondaire. Les diffractogrammes ont été affinés par la méthode Rietveld. Les

caractéristiques structurales et morphologiques des matériaux sont montrées dans le Tableau 4-2.

Tableau 4-2 : Caractéristiques des NMC622 synthétisés par coprécipitation et par voie solide.

Matériaux	Taille des cristallites (Å)	Taille des particules primaires (nm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	a	c	c/a	I <sub>(003)</sub> /I <sub>(104)</sub>	R-factor	% Ni dans les sites de Li
Coprécipitation	167	500	0,3	2,871	14,221	4,95	1,76	0,49	3,6
Voie solide	110	400-1000	1,0	2,867	14,221	4,96	2,33	0,46	3,1

Les deux NMC622 sont constitués de particules secondaires sphériques de tailles variées allant de 10 à 20 µm de diamètre. La surface spécifique et la taille des particules primaires sont plus faibles et plus homogènes pour le matériau synthétisé par coprécipitation expliquant une densité tapée plus élevée de 2,7 contre 1,6 pour le matériau synthétisé par voie solide. Structuralement, le matériau coprécipité présente des cristallites plus grosses. Cependant, les rapports c/a et I<sub>(003)</sub>/I<sub>(104)</sub> sont plus faible et le R-factor est plus élevé, indiquant une structure lamellaire de moins bonne qualité que le matériau broyé et atomisé malgré un taux d'échange cationique identique. En outre, une analyse par XPS a été menée sur les matériaux pour déterminer la composition de surface notamment la quantité de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Figure 4-6).

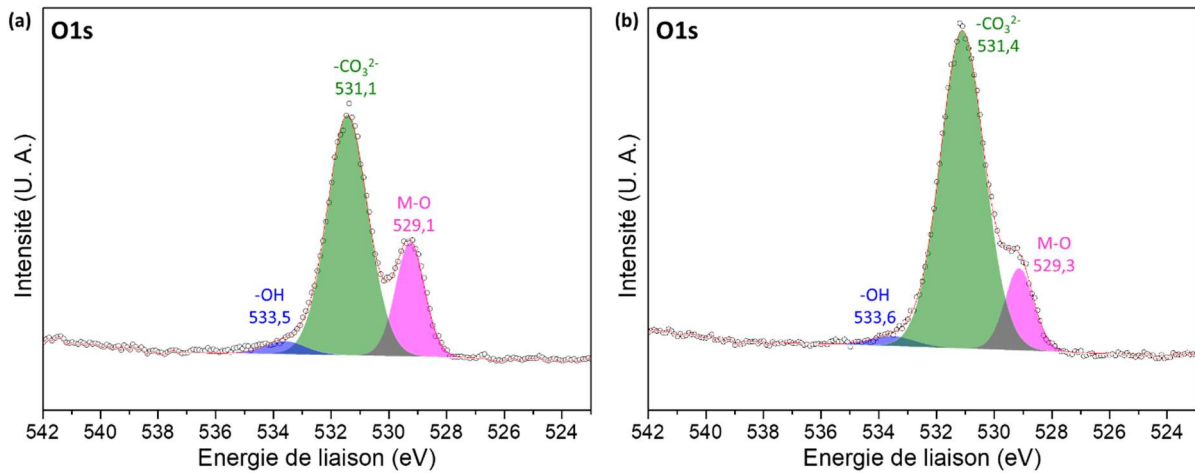


Figure 4-6 : Signal décomposé de la couche 1s de l'oxygène des spectres XPS (a) du matériau NMC622 de référence (coprécipitation) et (b) du matériau NMC622 synthétisée (voie solide).

Les spectres montrent que du carbonate de lithium est présent en surface des 2 matériau avec un pourcentage atomique de 83,3% d'oxygène issu d'un carbonate dans le matériau synthétisé par voie solide et 71,6% dans le matériau coprécipité. Cela peut conduire à une capacité de décharge plus faible du matériau synthétisé par nos soins dans les premiers cycles mais une meilleure rétention de capacité par rapport au matériau de de référence commercial



comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent pour le NMC 333. Une comparaison des performances électrochimiques est donc réalisée et illustrée sur la Figure 4-7.

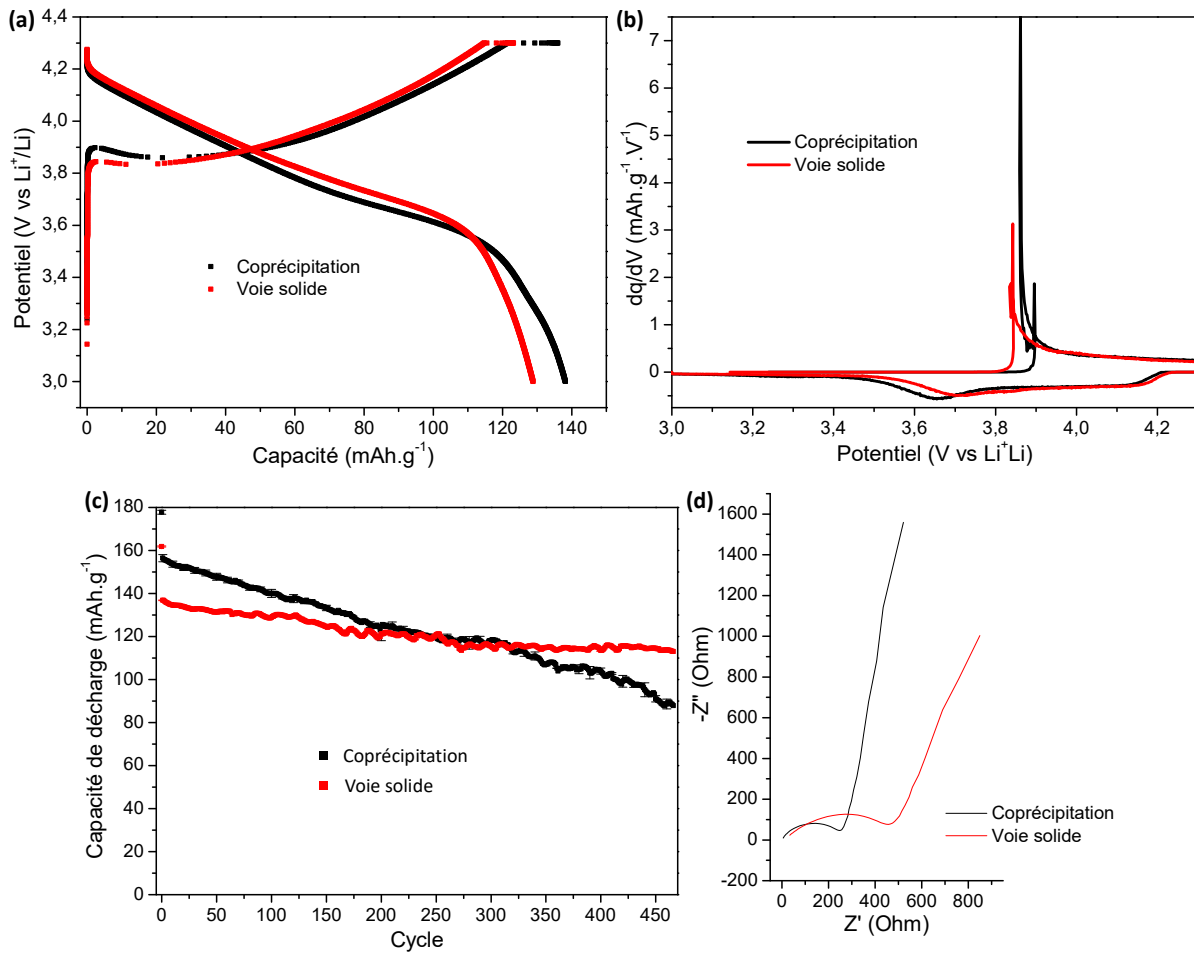


Figure 4-7 : (a) Profil de charge et de décharge, (b) dérivée de la capacité du 100<sup>ème</sup> cycle à 1C, (c) capacité de décharge en fonction du nombre de cycles à 1C après un cycle de formation à C/20 et (d) spectroscopie avant cyclage des matériaux NMC622 produits par coprécipitation et par voie solide.

En cyclage galvanostatique à régime rapide de 1C, les différences observées confirment cette hypothèse à savoir une capacité initiale plus faible mais une meilleure stabilité permettant de rattraper et surpasser la référence commerciale à partir du 250<sup>ème</sup> cycle (Figure 4-7, (c)). Ce comportement a précédemment été attribué dans le cas du NMC333 à la porosité des particules améliorant la tenue à haut régime ainsi qu'au Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en surface ajoutant une masse électrochimiquement inactive mais protégeant le matériau des dégradations. La spectroscopie d'impédance illustrée sur la Figure 4-7, (d), montre également une résistance plus importante à l'interface électrode/électrolyte due à la quantité plus importante de carbonate de lithium (430 Ω pour NMC622 par voie solide et 240 Ω pour NMC622 coprécipité). Pourtant, le matériau 622 n'a été synthétisé qu'avec un excès de 5% molaire de lithium contre 13% dans le NMC333. Dans ce cas, la présence d'autant de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> s'explique par la quantité plus importante de Ni<sup>2+</sup>

réactif, rendant la surface plus sensible à l'air et la baisse de la température de synthèse peut également limiter l'évaporation du lithium.

Sur les courbes (a) et (b), il est possible de voir que le système est résistif même après 100 cycles car les potentiels d'oxydation sont situés à 3,9 V (coprécipitation) et 3,8 V (voie solide) donc plus haut que le potentiel de 3,7 V communément observé sur le NMC333. Comparativement, le matériau de référence est plus résistif que le matériau synthétisé par voie solide devant être de nouveau une conséquence de la différence de morphologie et de quantité de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en surface.

Ainsi, la synthèse permet d'obtenir un matériau NMC622 compétitif au même titre que le matériau NMC333. En effet, la structure du matériau synthétisé par voie solide semble de meilleure qualité, même si les cristallites sont de plus petite taille par rapport au matériau coprécipité. De plus, la porosité interne des particules et la couche de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en surface semblent permettre une meilleure rétention de capacité. En revanche, le NMC622 commercial possède une densité tapée plus importante, augmentant sa densité d'énergie.

Le procédé étant intéressant également pour le NMC622, une stœchiométrie encore plus riche en nickel a été étudié : NMC811.

### **I-3- Synthèse de NMC811 : hydroxyde ou carbonate de lithium ?**

Nous avons constaté avec le matériau NMC622 qu'en augmentant la quantité de nickel, la synthèse devait s'effectuer à plus basse température. Cependant, baisser excessivement la température peut devenir insuffisant pour rendre un précurseur réactif et former la phase désirée. C'est le cas du carbonate de lithium qui est souvent remplacé par l'hydroxyde de lithium dans la littérature pour la synthèse de NMC très riches en nickel comme le NMC811 [311]. En effet, la température de fusion du carbonate de lithium est de 723°C tandis que celui de l'hydroxyde de lithium est de 462°C seulement. Sachant que le LNO (c'est-à-dire l'oxyde lamellaire avec 100% de nickel) se synthétise entre 600°C et 700°C, LiOH est préférentiellement utilisé.

Des matériaux NMC811 sont donc synthétisés entre 650°C et 800°C par pas de 50°C en utilisant soit LiOH, soit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  comme précurseur de lithium. Le reste de la synthèse est effectuée de manière optimisée, c'est-à-dire un broyage ultrafin des précurseurs, une atomisation dans l'isopropanol, un traitement thermique à 2 plateaux (450°C et la température

de synthèse choisie) et une étape de tamisage. Les phases obtenues sont ensuite caractérisées par DRX (Figure 4-8).

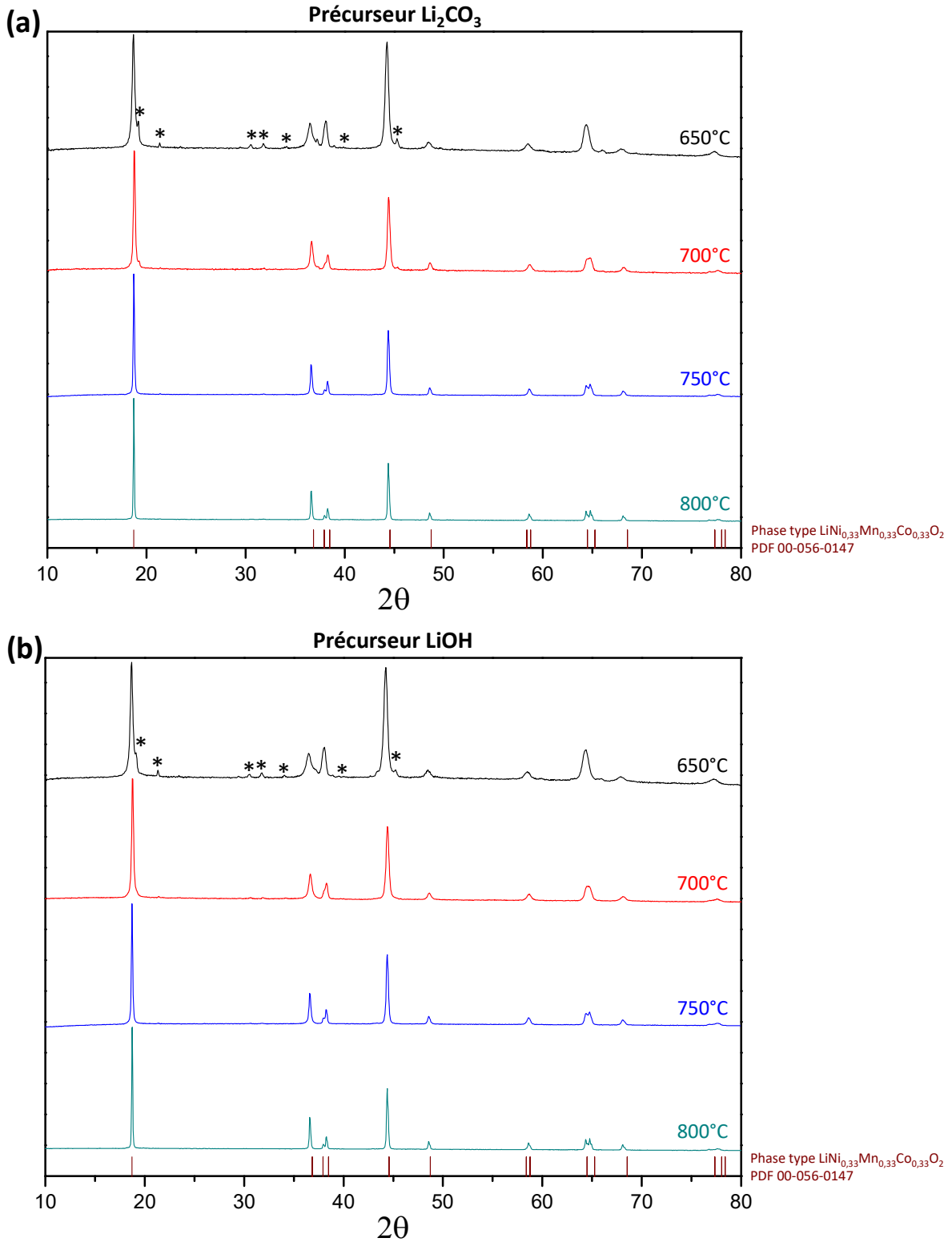


Figure 4-8 : Diffractogrammes des matériaux NMC811 synthétisés avec (a) du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ou (b) du  $\text{LiOH}$  à différentes températures de 650°C à 800°C. \* Impuretés.

## Chapitre 4 : Libertés stœchiométriques et morphologiques apportées par le procédé

Les matériaux synthétisés à 650°C montrent des traces d'impuretés, pouvant être du carbonate de lithium, qui disparaissent dès 700°C quel que soit le précurseur utilisé. Cela tend à prouver que le carbonate de lithium présent se forme lors du refroidissement au contact entre le lithium en excès en surface et le dioxyde de carbone de l'air. Pour le prouver, il serait intéressant de faire la synthèse sous dioxygène pour observer l'influence sur la quantité de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Une seconde phase lamellaire à 700°C est identifiée, de façon similaire aux observations faites sur le NMC622, qui disparaît à partir de 750°C lorsque le précurseur est  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . En revanche, en utilisant LiOH, la deuxième phase lamellaire est également présente sur le diffractogramme du matériau traité à 650°C mais n'est plus présente à 700°C. Ceci semble suggérer que la lithine (LiOH) réagirait à plus basse température, permettant d'éviter la formation de cette seconde phase à une température plus faible que le carbonate de lithium.

Les caractéristiques structurales et morphologiques des NMC811 synthétisés en utilisant le précurseur  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et LiOH sont présentés dans le Tableau 4-3 et le Tableau 4-4, respectivement. Ils ont été déterminés par affinement des DRX (annexe A-2) et observation des images MEB (Figure 4-9). Quel que soit le précurseur utilisé, les caractéristiques évoluent de la même manière lorsque la température de synthèse augmente. La qualité de la structure cristalline s'améliore avec la température grâce à des cristallites plus grosses (d'environ 50 Å à 650°C à environ 150 Å à 800°C), des rapports  $c/a$  et  $I_{(003)}/I_{(104)}$  plus élevés et un R-factor ainsi qu'un taux de nickel dans les sites du lithium plus faibles (de plus de 10% à 650°C à 4,5% environ à 800°C).

En comparant les caractéristiques des matériaux synthétisés avec les 2 précurseurs pour une même température, une structure cristalline de meilleure qualité des matériaux synthétisés avec  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  est observable. Par exemple à 700°C, les cristallites du matériau utilisant  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sont plus grosses avec 90 Å contre seulement 70 Å pour le matériau utilisant LiOH. Le rapport  $I_{(003)}/I_{(104)}$  est sensiblement plus élevé (1,73 contre 1,69), le R-factor plus faible (0,76 contre 0,97) et le taux de Ni dans les sites du Li également (6,0% contre 8,2%).

Tableau 4-3 : Caractéristiques du matériau en fonction de la température de synthèse de  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$  avec le précurseur  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Matériaux	Taille des cristallites (Å)	Taille des particules primaires (nm)	Surface spécifique ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	a	c	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$	R-factor	% Ni dans les sites de Li
650°C	60	200-300	3,5	2,887	14,237	4,93	1,08	-	13,7
700°C	90	600	1,9	2,877	14,214	4,94	1,73	0,76	6,0
750°C	125	950	0,8	2,876	14,215	4,94	2,05	0,63	5,2
800°C	160	1600	0,5	2,876	14,218	4,94	2,15	0,48	4,5

## Chapitre 4 : Libertés stœchiométriques et morphologiques apportées par le procédé

Tableau 4-4 : Caractéristiques de la qualité du matériau en fonction de la température de synthèse de  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$  avec le précurseur LiOH.

Matériaux	Taille des cristallites (Å)	Taille des particules primaires (nm)	Surface spécifique ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	a	c	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$	R-factor	% Ni dans les sites de Li
650°C	55	200-300	2,6	2,892	14,254	4,93	1,04	-	15,8
700°C	70	800	2,0	2,880	14,219	4,94	1,69	0,97	8,2
750°C	95	1150	1,1	2,877	14,214	4,94	1,80	0,67	6,3
800°C	140	1850	0,6	2,877	14,216	4,94	2,11	0,57	4,6

La Figure 4-9 montre l'aspect des particules synthétisées entre 650°C et 800°C avec les deux précurseurs de lithium utilisés. La croissance et le frittage des particules est facilement observable quand la température augmente et ne dépend pas du précurseur de lithium. La taille des particules primaires augmente, passant de 200-300 nm à 1600 nm ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) ou 1850 nm (LiOH) et la surface spécifique diminue (d'environ  $3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  à environ  $0,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). La seule différence notable en termes de morphologie entre les matériaux synthétisés avec  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et ceux utilisant du LiOH est la surface spécifique à 650°C. Cet écart est beaucoup plus important que pour les autres températures et s'explique simplement par la différence de point de fusion entre les deux précurseurs (462°C pour LiOH et 723°C pour  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). En effet, le précurseur fondu peut combler les porosités et améliorer le frittage des particules.

La taille des particules secondaires n'est pas affectée par la température de synthèse. Leur distribution est hétérogène (entre 10  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ ) expliquant les différences visibles sur la Figure 4-9 où les images n'ont pas été centrées sur les particules de même taille.

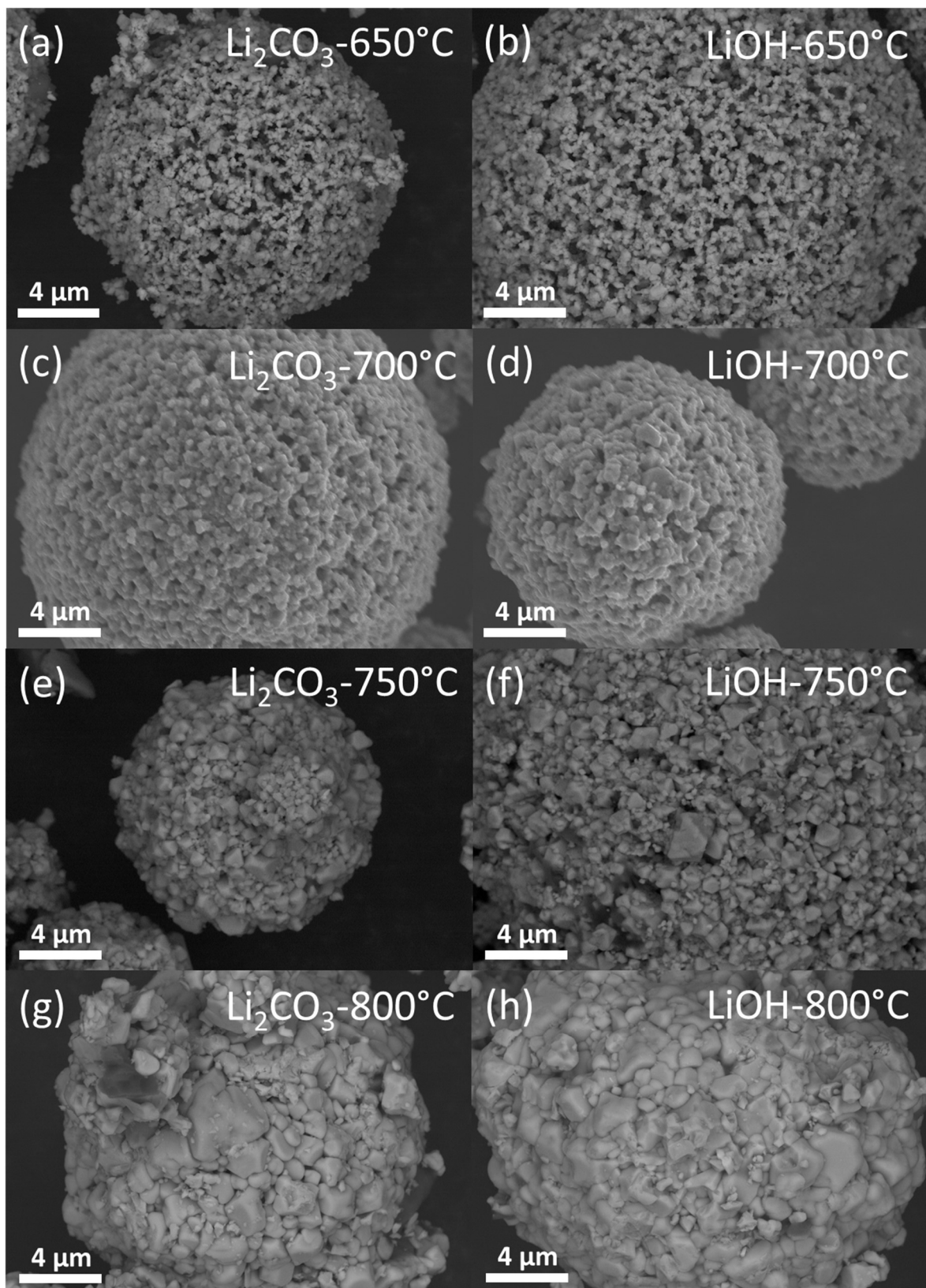


Figure 4-9 : Images MEB des matériaux NMC811 synthétisés avec  $\text{Li}_2\text{O}_3$  ou  $\text{LiOH}$  à des températures entre 650°C et 800°C.

Comme précédemment, les performances électrochimiques sont étudiées pour déterminer les meilleures conditions de synthèse (Figure 4-10). Un cyclage longue durée à un régime rapide de 1C est réalisé afin d’obtenir rapidement des résultats permettant d’écarter les moins bons matériaux.

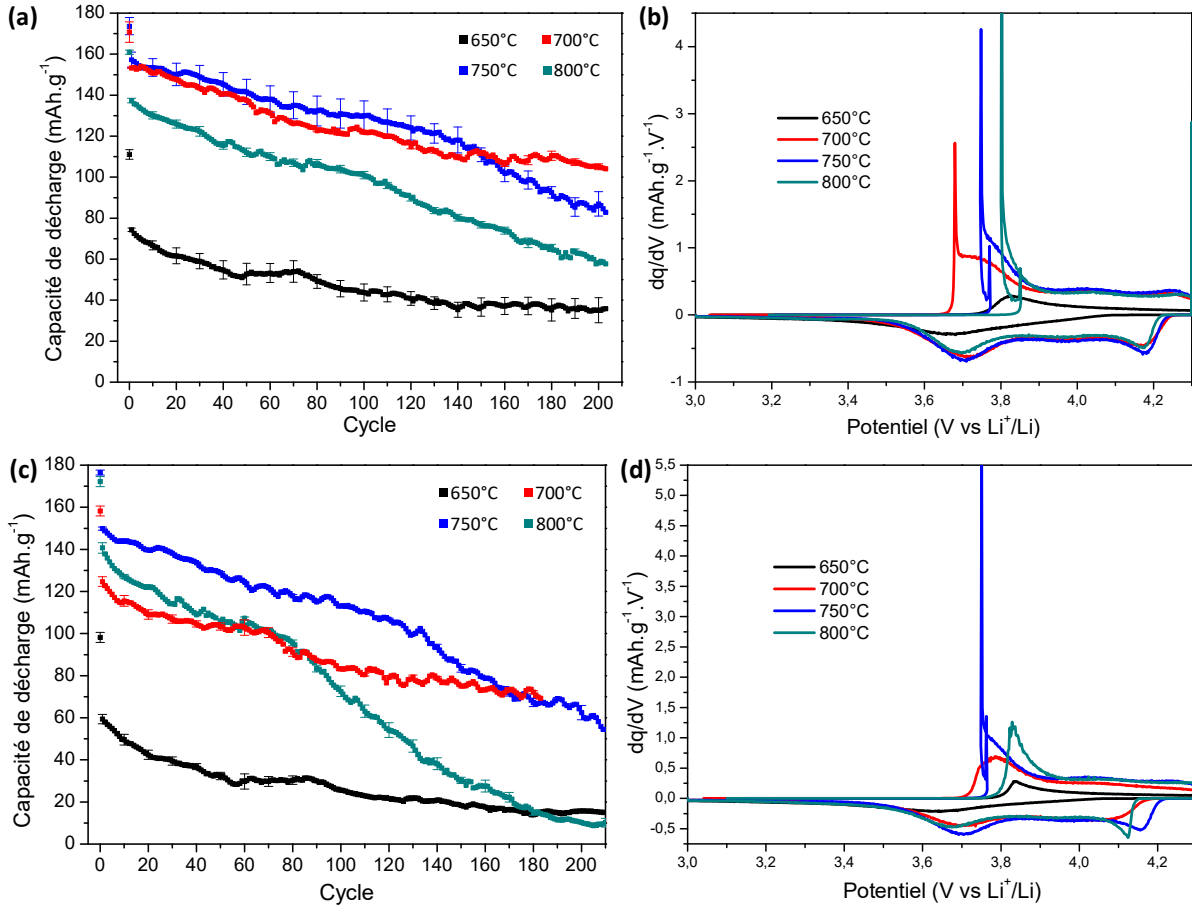


Figure 4-10 : (a), (c) Capacité de décharge en fonction du nombre de cycles à 1C après un cycle de formation à C/20 et (b), (d) dérivée de la capacité du 10<sup>ème</sup> cycle des matériaux NMC811 synthétisés de 650°C à 800°C (a), (b) avec du Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou (c), (d) avec du LiOH.

Quel que soit le précurseur de lithium utilisé, le matériau traité à 650°C cycle à une capacité très faible, inférieure à 100 mAh.g<sup>-1</sup>. La phase n’est pas suffisamment cristallisée et définie pour obtenir des performances à la hauteur des autres matériaux. A l’inverse, les matériaux synthétisés à 800°C semblent être de taille trop grande pour pouvoir présenter une bonne capacité ou rétention de capacité (140 mAh.g<sup>-1</sup> au premier cycle à 1C puis chute rapidement). En outre, un ΔE<sub>p</sub> plus important à 650°C (ΔE<sub>p</sub> ≈ 200 mV) et à 800°C (ΔE<sub>p</sub> ≈ 130 mV) par rapport aux températures intermédiaires de 700°C (ΔE<sub>p</sub> ≈ 40-80 mV) et 750°C (ΔE<sub>p</sub> ≈ 75 mV) est observable sur les figures de dérivée de la capacité (Figure 4-10, (b) & (d)). Les matériaux synthétisés à 700°C et 750°C sont les plus performantes de ce lot ils sont

donc comparés entre eux pour les synthèses avec les deux précurseurs de lithium sur la Figure 4-11.

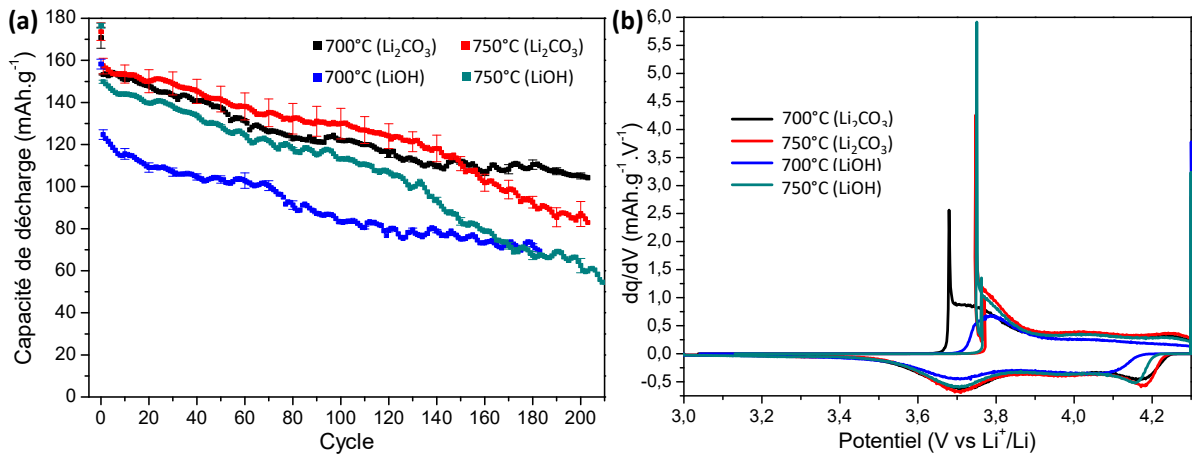


Figure 4-11 : (a) Capacité de décharge en fonction du nombre de cycles à 1C après un cycle de formation à C/20 et (b) dérivée de la capacité du 10<sup>ème</sup> cycle des matériaux NMC811 synthétisés à 700°C et 750°C avec du Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou avec du LiOH.

Une autre observation est que les matériaux synthétisés avec Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> présentent de meilleures performances que leurs homologues issus de la synthèse avec LiOH (Figure 4-11, (a)). En effet, les matériaux synthétisés avec Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ont une capacité d'environ 160 mAh.g<sup>-1</sup> au premier cycle à 1C alors que les matériaux synthétisés avec LiOH ont une capacité de 150 mAh.g<sup>-1</sup> (750°C) et 125 mAh.g<sup>-1</sup> (700°C). De plus, La rétention de capacité est également améliorée sur les matériaux synthétisés avec le carbonate, conduisant au bout de 200 cycles à un plus grand écart de capacité et une meilleure performance du matériau synthétisé à 700°C avec 104 mAh.g<sup>-1</sup> suivi par le matériau à 750°C avec 83 mAh.g<sup>-1</sup> et enfin les matériaux synthétisés avec LiOH à 60 mAh.g<sup>-1</sup>. La réactivité à plus basse température de LiOH pendant le traitement thermique laissait supposer pourtant que la phase serait mieux cristallisée et donc que les matériaux synthétisés avec la lithine présenteraient de meilleurs résultats électrochimiques.

La faible valeur de capacité du NMC811 formé à partir de LiOH à 700°C peut provenir de l'absence d'un pic de réduction à environ 4,2 V présent sur les 3 autres courbes de la dérivée de la capacité (Figure 4-11, (b)). La réaction derrière ce pic n'a pas été clairement identifiée mais à ce potentiel, il pourrait provenir de la réduction de l'oxygène. Une autre information qui ressort des dérivées, est la bonne rétention de capacité du NMC811 synthétisé avec Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 700°C semble provenir d'une meilleure tenue en puissance puisque le matériau s'oxyde à un potentiel bien plus bas que les autres.



Pour mieux comprendre les différences liées au précurseur de lithium, la composition de surface des 2 matériaux synthétisés à 700°C ont été analysés par XPS (Figure 4-12). L'étude de la surface des matériaux par XPS révèle que pour une même température, la quantité de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en surface est plus importante lorsque  $\text{LiOH}$  est utilisé comme précurseur de lithium avec 74,4% d'oxygène de surface issu d'un carbonate contre 64,3% avec le précurseur carbonate. Cette différence pourrait s'expliquer par la température de synthèse et les points de fusion car 700°C est encore légèrement en dessous du point de fusion de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  qui est donc moins réactif à l'air lors du refroidissement, formant moins de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en surface. Ce  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ajoute une masse électrochimiquement inactive et baisse ainsi la capacité.

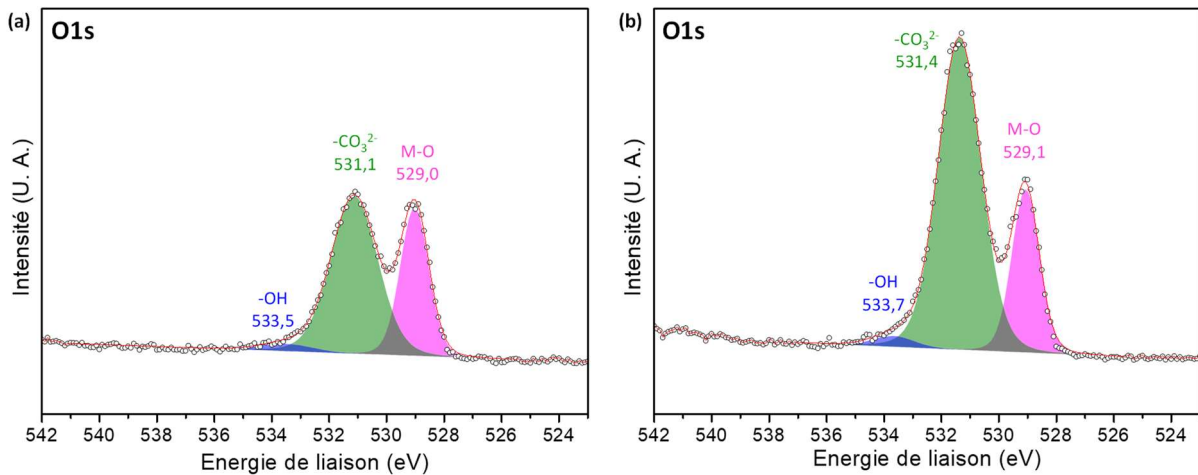


Figure 4-12 : Signal décomposé de la couche 1s de l'oxygène des spectres XPS (a) du matériau NMC811 synthétisé avec  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et (b) du matériau NMC811 synthétisée avec  $\text{LiOH}$ .

En conclusion, malgré la meilleure réactivité de l'hydroxyde de lithium, les matériaux synthétisés avec le carbonate présentent de meilleures performances. En outre, le NMC811 synthétisée à 700°C montre une capacité initiale plus faible que celle traitée à 750°C mais semble présenter une meilleure stabilité la rendant plus intéressante à partir du cycle 150. Au vu des performances électrochimiques, la synthèse de NMC811 à 700°C en utilisant le carbonate de lithium est adoptée.

Comme décrit dans la littérature et expliqué dans le chapitre 1, augmenter la quantité de nickel baisse considérablement la stabilité électrochimique de l'oxyde avec la présence de  $\text{Ni}(+\text{III})$ , expliquant que le matériau NMC811 soit de nos jours très peu présent sur le marché. Pour cette raison, il doit impérativement être stabilisé. La solution retenue le plus souvent dans la littérature est d'effectuer un revêtement afin de protéger la surface des réactions indésirables avec l'électrolyte. Ainsi, aucune source commerciale fiable de NMC 811 n'ayant été obtenue à ce jour, aucune comparaison n'a pas pu être établie sur cette stœchiométrie.

Finalement, le changement de stœchiométrie dans les oxydes lamellaires à base de nickel, manganèse et cobalt implique un changement notable de la réactivité lorsque la synthèse se fait par voie solide. Etudier les conditions de synthèse pour chaque stœchiométrie s'est donc révélé incontournable afin d'obtenir des matériaux les plus performants possibles. Dans le paragraphe suivant nous comparerons les NMC333, NMC622 et NMC811 entre eux afin de se rendre compte de l'intérêt et des limitations dus à l'augmentation de la quantité de nickel.

#### I-4- Changement du comportement électrochimique en fonction de la stœchiométrie

Pour comparer les tendances de chaque stœchiométrie de manière simple, une régression linéaire des courbes de capacité de décharge en fonction du nombre de cycle à un régime de 1C est effectuée sur les 2 références commerciales NMC333 et NMC622 ainsi que sur les meilleurs matériaux synthétisés de NMC333, NMC622 et NMC811. Pour cela, les points utilisés ne prennent pas en compte le cycle de formation à un régime différent de C/20 et les cyclages longue durée sont utilisés (au moins 200 cycles).

Cette analyse est possible sur les matériaux commerciaux car ils sont suffisamment stables pour décrire une droite. En utilisant cette méthode (Tableau 4-5), le NMC333 présente environ 10 mAh.g<sup>-1</sup> de moins que le NMC622 sur le premier cycle (valeur de l'ordonnée à l'origine) mais possède une meilleure rétention de capacité (pente).

Tableau 4-5 : Régressions linéaires calculées sur les courbes de capacité de décharge à 1C en fonction du nombre de cycles des matériaux de référence NMC333 et NMC622.

Stœchiométrie (Targray)	Régression linéaire
NMC333	$y = -0,12x + 141,8$
NMC622	$y = -0,14x + 153,4$

En ce qui concerne les matériaux synthétisés par voie solide, les courbes sont illustrées sur la Figure 4-13. Elles représentent les matériaux NMC333, NMC622 et NMC811 cyclés dans les mêmes conditions à savoir un cycle de formation à C/20 et un cyclage longue durée à 1C.

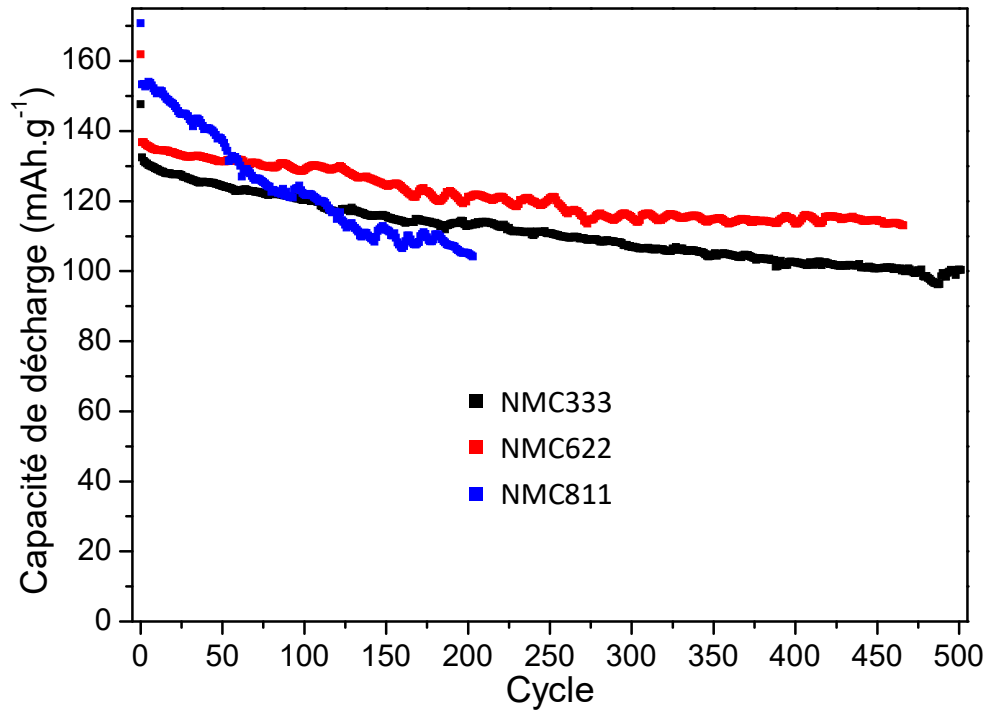


Figure 4-13 : Capacité de décharge en fonction du nombre de cycles à 1C après un cycle de formation à C/20 des matériaux synthétisés par voie solide.

La capacité de décharge initiale augmente avec l'augmentation du taux de nickel avec une capacité au premier cycle à 1C de 132 mAh.g<sup>-1</sup> pour le NMC333, 136 mAh.g<sup>-1</sup> pour le NMC622 et 153 mAh.g<sup>-1</sup> pour le NMC811. En termes de rétention de capacité, les matériaux NMC333 et NMC622 ont quasiment la même pente (Tableau 4-6). En revanche, lorsque la composition est très riche en nickel (NMC811), la cyclabilité s'effondre très vite même si elle est supérieure sur les 50 premiers cycles grâce à la grande différence de capacité initiale.

Tableau 4-6 : Régressions linéaires calculées sur les courbes de capacité de décharge à 1C en fonction du nombre de cycles des matériaux synthétisés NMC333, NMC622 et NMC811.

Stœchiométrie	Régression linéaire
NMC333	$y = -0,06x + 126,2$
NMC622	$y = -0,05x + 133,0$
NMC811	$y = -0,24 + 148,4$

Ainsi, augmenter la composition en nickel augmente la capacité des NMC (du moins au début) et baisse la rétention de capacité comme décrit dans la littérature. Cependant, la comparaison des matériaux synthétisés par voie solide montre un NMC622 aussi stable que le NMC333 sur 450 à un régime de 1C sans nécessité aucun traitement de surface. Une hypothèse

de cette bonne rétention de capacité pourrait être que l'ajout d'un excès plus faible de lithium couplé à une température de synthèse plus faible est plus favorable à la formation d'une couche protectrice de carbonate de lithium. Dans le cas du NMC811, la quantité de nickel réactif ( $\text{Ni}^{4+}$  en fin de charge) pourrait être trop importante pour que la couche de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  soit suffisante pour éviter tous les phénomènes de dégradation. Le Tableau 4-7 compare les valeurs issues de l'analyse XPS des 3 matériaux.

Tableau 4-7 : Pourcentages atomiques de l'oxygène issus de chaque constituant de la surface et pourcentage atomique relatif de l'oxygène issu du carbonate par rapport au total des oxygènes du carbonate et de l'oxyde métallique pour les 3 compositions comparées.

	%at. $-\text{CO}_3^{2-}$	%at. $-\text{OH}$	%at. $\text{M-O}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{NMC}(\%)$
<b>NMC333</b>	72,79	2,98	24,23	75,0/25,0
<b>NMC622</b>	83,31	2,67	14,02	85,6/14,4
<b>NMC811</b>	61,96	3,57	34,47	64,2/35,8

Le NMC622 présente un taux de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  supérieur à celui du NMC333 malgré un excès de lithium de 5% ajouté en début de synthèse contre 13% pour le NMC333. Cela vient peut-être de la température de synthèse plus faible, faisant évaporer moins de lithium pendant le traitement thermique. Pourtant sur le NMC811, un taux plus faible de carbonate de lithium est détecté alors que la température de synthèse est de  $700^\circ\text{C}$ . La cause de cette différence n'est pas expliquée mais ces observations concordent avec l'électrochimie. La couche importante de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  protège la surface du NMC622 et améliore sa rétention de capacité.

#### I-4- Conclusion intermédiaire

Le procédé par voie solide a été étendu à des compositions plus riches en nickel, le NMC622 et le NMC811. Cela a nécessité d'ajuster la température de synthèse pour obtenir un matériau optimisé. Le NMC622 présente les meilleures caractéristiques structurales et propriétés électrochimiques lorsqu'il est synthétisé à  $775^\circ\text{C}$ . A un régime rapide de 1C, sa capacité dans les premiers cycles est inférieure à celle du matériau de Targray synthétisé par coprécipitation mais sa rétention de capacité est meilleure, surpassant celui-ci à partir du 250<sup>ème</sup> cycle. Cette meilleure rétention à régime rapide est expliquée par une porosité plus importante,

facilitant la diffusion dans l'ensemble de la particule secondaire et par une couche de carbonate de lithium en surface protégeant le matériau des dégradations causées par l'électrolyte.

Le meilleur NMC811 synthétisé par voie solide a, quant à lui, subi un traitement thermique à 700°C. La température étant inférieure au point de fusion de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  utilisé comme précurseur de lithium (723°C), la lithine a été testée comme substitut car son point de fusion est de seulement 462°C. Il était attendu d'observer de meilleurs résultats avec LiOH mais le matériau présentant les meilleures performances en électrochimie est le NMC811 synthétisé à 700°C avec  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en termes de capacité et de durée de vie. En effet, ce matériau présentait des caractéristiques cristallines plus avantageuses en termes de taille des cristallites, qualité de la structure lamellaire et quantité de nickel dans les sites de lithium que son homologue synthétisé avec LiOH.

Enfin, la comparaison des trois compositions de NMC montre des propriétés similaires à ce qui est décrit dans la littérature, à savoir une capacité augmentée et une durée de vie plus faible en augmentant la quantité de nickel. C'est un constat facilement observable avec le NMC811 mais pas avec le NMC622. En effet, le NMC622 synthétisé possède une durée de vie rivalisant avec le NMC333 synthétisé dans les mêmes conditions avec un excès de lithium plus élevé. Malgré cela, une quantité plus importante est présente à la surface du NMC622 et doit participer à sa bonne durée de vie.

Cette partie a montré qu'il était possible d'adapter le procédé par voie solide développé pour des stœchiométries différentes et plus contraignantes. La suite de ce chapitre vise cette fois-ci à étudier les variations possibles en termes de morphologie, pouvant par exemple permettre de densifier les particules atomisées dans l'eau afin qu'il remplace l'isopropanol pendant l'étape de séchage.

## **II - Variations morphologiques induites par les paramètres de synthèse et de préparation**

Après avoir démontré la faisabilité de la méthode par voie solide sur plusieurs compositions d'oxydes lamellaires NMC, nous avons cherché à optimiser d'avantage la morphologie des matériaux synthétisés. Toutes ces variations sont réalisées sur le NMC811 car ce matériau est plus intéressant pour Nanoe et sa moins bonne cyclabilité rend plus simple l'observation d'éventuelles variations de rétention de capacité. Pour faciliter les synthèses, les broyages et atomisations sont réalisés dans l'eau car les équipements sont plus facilement nettoyés et donc plus rapidement réutilisables même si les matériaux optimisés ont été synthétisés dans l'isopropanol car la finalité reste de faire varier la morphologie.

### **II-1- Variation des paramètres de broyage : taille des billes**

Lors de l'attrition des précurseurs pour les synthèses menées précédemment, le broyage à haute énergie était effectué en présence de billes de zircone de 1 mm de diamètre. Le changement de ces billes de diamètre 0,3 mm est testé. En effet, il est attendu des modifications de réactivité des précurseurs si un niveau de broyage plus fin est atteint.

Les particules primaires broyées avec des billes de 1 mm ont une taille moyenne de 300 nm alors qu'en utilisant des billes de 0,3 mm, elles ont une taille moyenne de 100 nm. Cette différence de taille est visible sur les images MEB des matériaux atomisés (Figure 4-14). En outre, la taille moyenne des particules secondaires est également impactée par le changement de taille des particules primaires. Alors qu'après un séchage des précurseurs de 300 nm les particules secondaires atteignent une taille moyenne de 14  $\mu\text{m}$  avec un écart-type de 7, les agglomérats obtenus avec des précurseurs plus fins font en moyenne 11  $\mu\text{m}$  avec un écart-type de 5. La diminution de la taille moyenne des particules de précurseurs a le même effet sur le séchage que l'utilisation d'isopropanol. Ceci est peut-être dû à un temps de séchage plus faible. Si le solvant est le même (donc même volatilité), c'est qu'il s'extrait plus facilement de la particule.

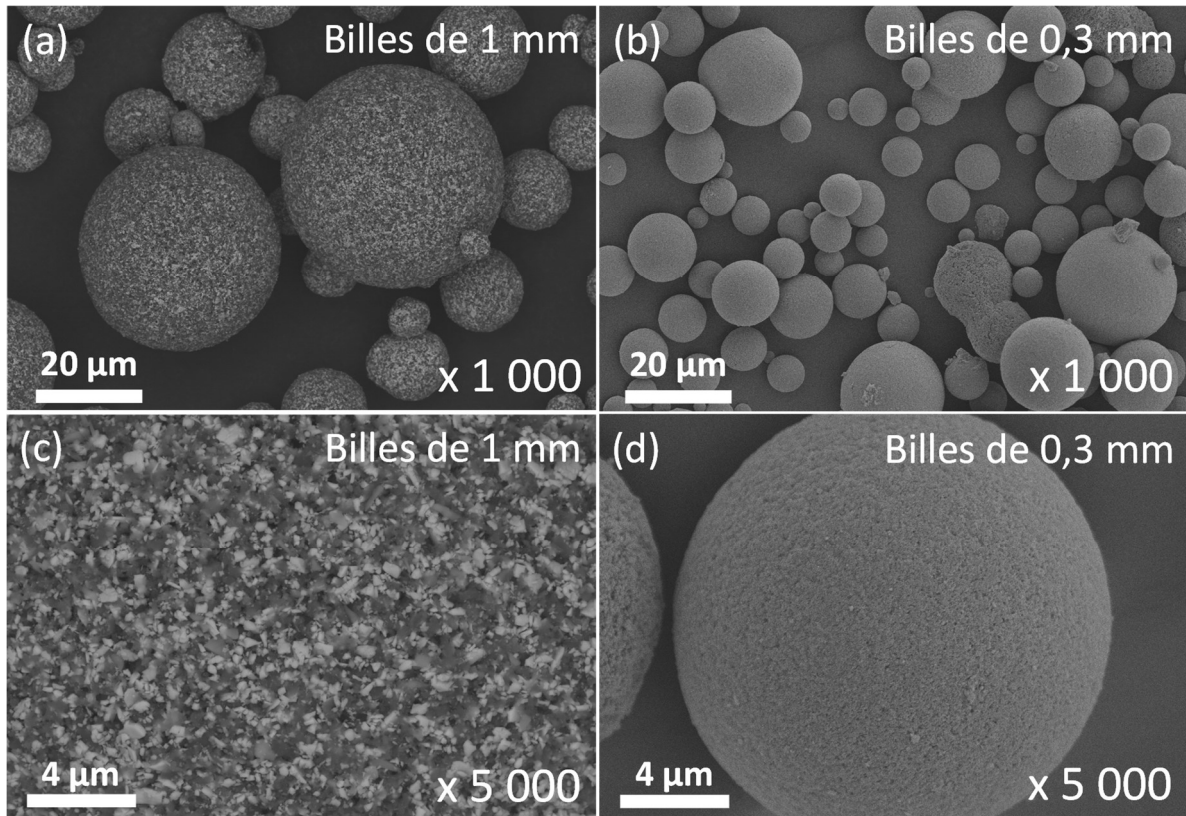


Figure 4-14 : Images MEB des précurseurs après atomisation avec un broyage utilisant des billes (a, c) de 1 mm et (b, d) de 0,3 mm.

Une fois traité à une température standard de 700°C, les NMC811 obtenus sont analysés par DRX (Figure 4-15). Aucune phase secondaire n'est présente et les caractéristiques structurales sont cités dans le Tableau 4-8.

Tableau 4-8 : Caractéristiques de la qualité du matériau en fonction de la température de synthèse de  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$  avec le précurseur  $\text{LiOH}$ .

Matériaux	Taille des cristallites (Å)	Taille des particules primaires (nm)	Surface spécifique ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	a	c	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$	R-factor	% Ni dans les sites de Li
Billes 1 mm	90	600	2	2,877	14,214	4,94	1,73	0,76	3,1
Billes 0,3 mm	80	400	1	2,878	14,212	4,94	1,57	0,56	6,8

Les deux matériaux présentent des tailles de cristallites quasiment identiques et un rapport c/a égal. En revanche, le rapport  $I_{(003)}/I_{(104)}$  et le R-factor diminuent lorsque des billes de 0,3 mm sont utilisées. Le premier est en accord avec la quantité de nickel dans les sites du lithium déterminé par affinement et le deuxième indique une structure hexagonale moins

déformée. La plus grande différence entre les 2 matériaux provient de la surface spécifique qui est divisée par 2, passant de 2 à 1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> lorsque des billes de 0,3 mm sont utilisées pour le broyage des précurseurs.

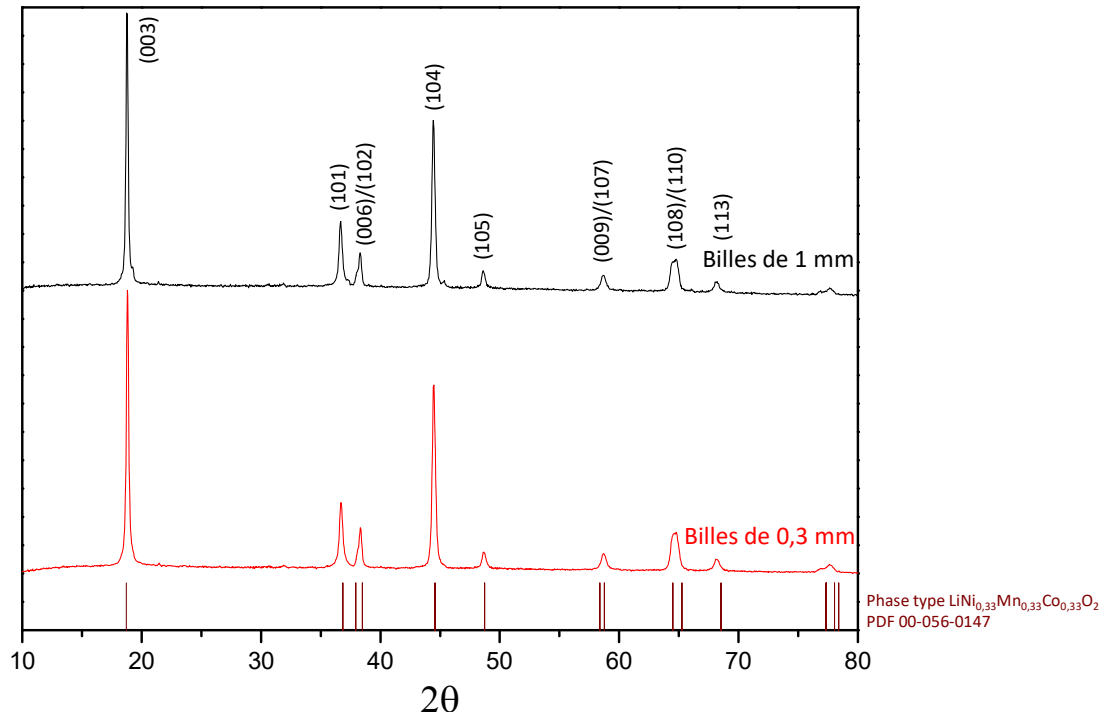


Figure 4-15 : Diffractogrammes des NMC811 synthétisés avec un broyage utilisant des billes de 1 mm et de 0,3 mm.

La morphologie des agrégats de NMC811 formés est observée par MEB (Figure 4-16). La surface des agrégats est plus lisse lorsque les précurseurs sont plus fins. Aucun pore n'est visible et explique la diminution de la surface spécifique. De plus, l'intérieur de la particule semble plein et compact contrairement à la particule du matériau ayant subi un broyage avec des billes de 1 mm présentant plus de porosité entre les particules primaires sur la Figure 4-16 (e) et (f). La densité tapée des matériaux broyés avec des billes de 1 mm est de 1,1 et monte à 1,7 pour le matériau broyé avec des billes de 0,3 mm.



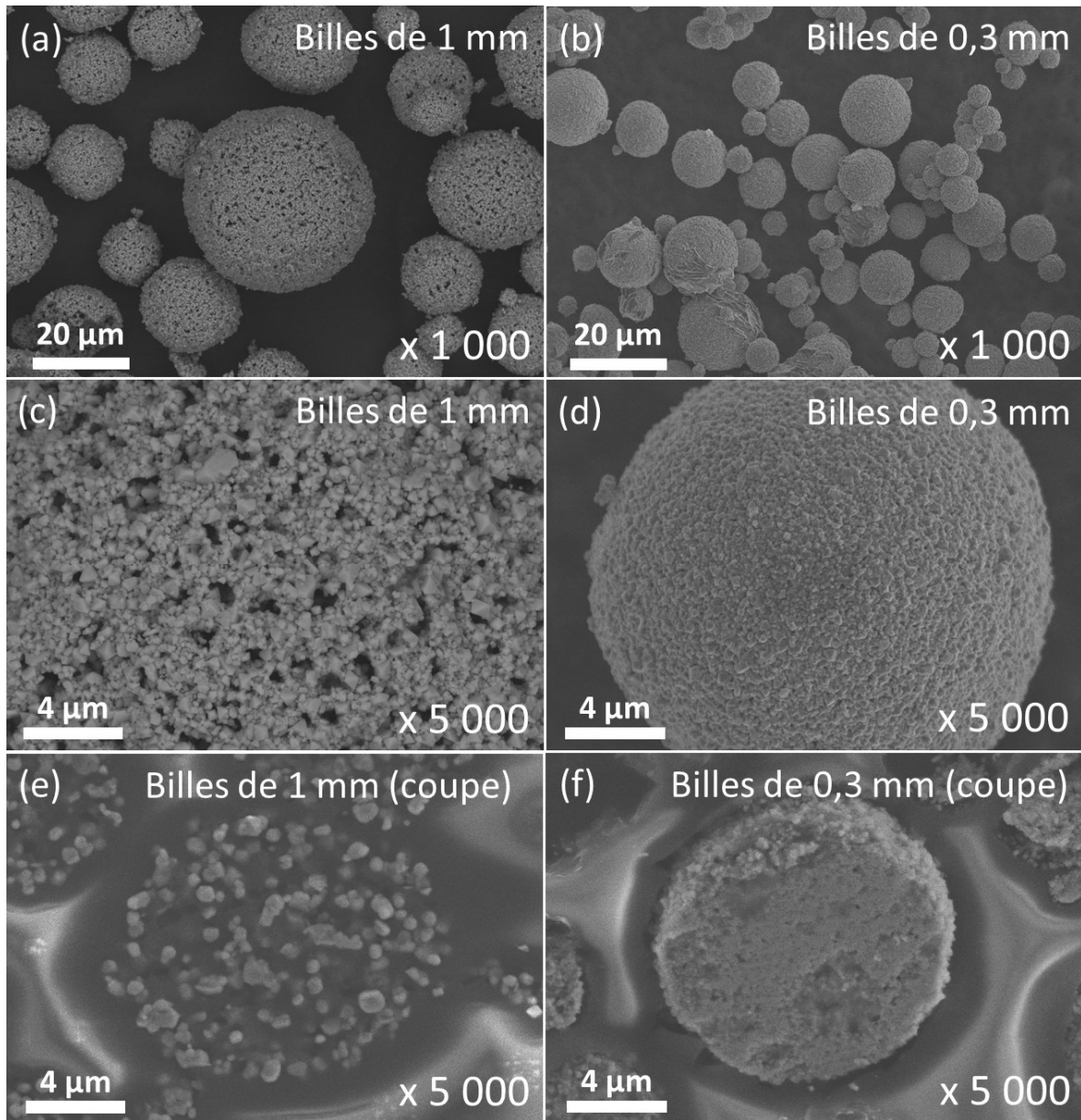


Figure 4-16 : Images MEB des NMC811 synthétisés avec un broyage utilisant des billes de 1 mm ou de 0,3 mm et coupe transversale du matériau broyé avec des billes de 0,3 mm.

L'impact du broyage sur les performances électrochimiques est analysé et les courbes de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycle et la dérivée de la capacité d'un cycle à 1C sont données sur la Figure 4-17. Tout d'abord, le matériau dont les précurseurs ont été broyés plus finement présente une capacité de décharge au cycle de formation à C/20 plus basse d'environ 50 mAh.g<sup>-1</sup> (118 mAh.g<sup>-1</sup> contre 168 mAh.g<sup>-1</sup> pour le matériau attrité classiquement) et cet écart est encore plus grand pour le premier cycle à 1C de 101 mAh.g<sup>-1</sup> (52 mAh.g<sup>-1</sup> contre 153 mAh.g<sup>-1</sup>). Ensuite, la capacité du matériau plus finement broyé remonte peu à peu jusqu'à retrouver la capacité du matériau classique. Cette allure de courbe est liée à un caractère très résistif (visible par impédance, Figure 4-17, (c)) imputable au manque de

porosité car sur un matériau avec une mauvaise conductivité électrique, le centre de la particule est difficilement actif. La porosité permet à l'électrolyte de s'y infiltrer et de rendre le matériau moins résistif. La dérivée de la capacité confirme cette hypothèse avec  $\Delta E_p$  de 100 mV plus faible lorsque le broyage est fait avec des billes de 1 mm contre 250 mV lorsque le broyage est fait avec des billes de 0,3 mm. Les cinétiques de réaction augmentent et le système est apparemment plus rapide.

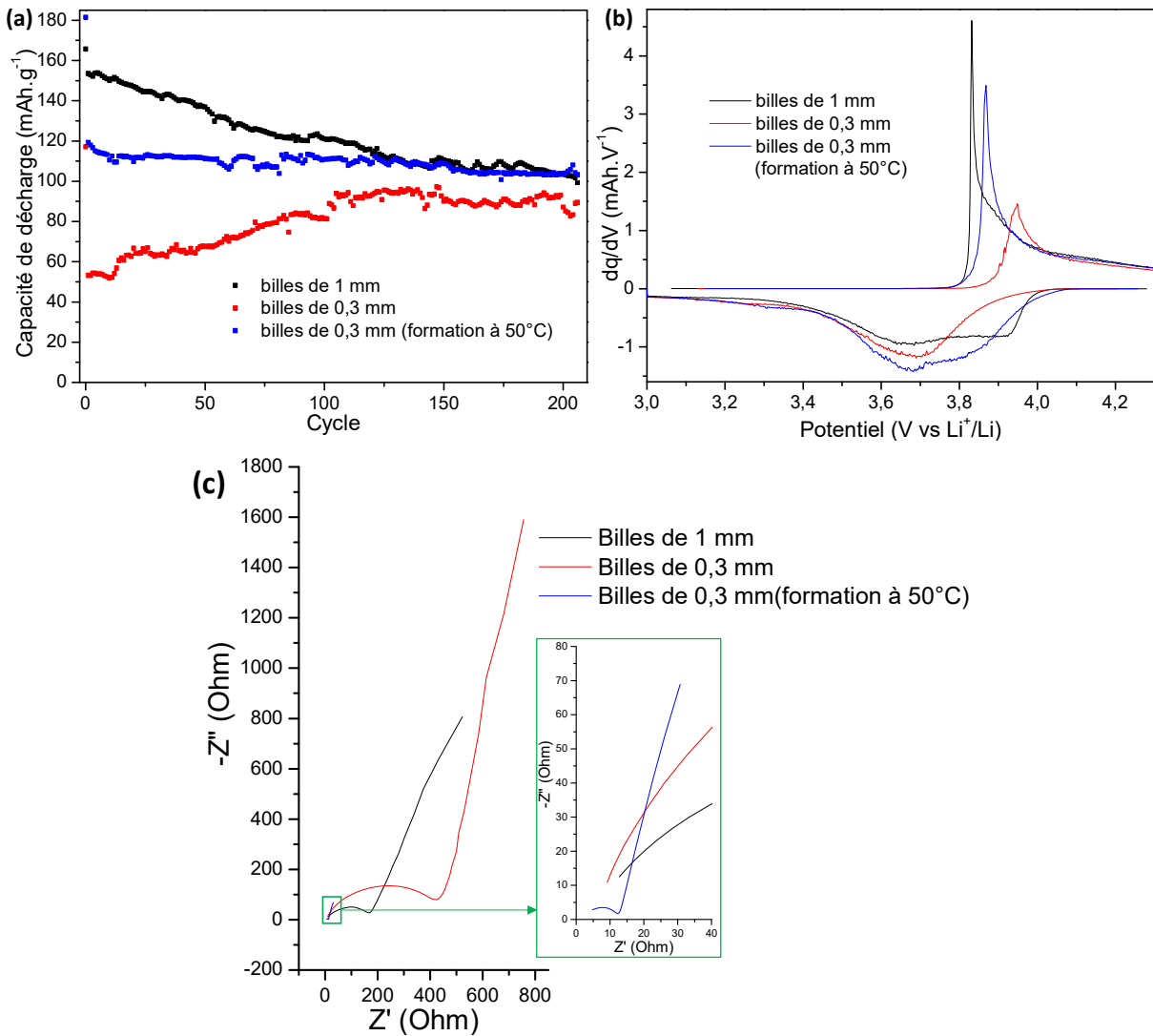


Figure 4-17 : (a) Capacité de décharge en fonction du nombre de cycles à 1C après un cycle de formation à C/20, (b) dérivées de la capacité d'un cycle à 1C et (c) spectroscopie d'impédance avant cyclage des électrodes du matériau NMC811 synthétisés avec un broyage utilisant des billes de 1 mm et de 0,3 mm (avec et sans cycle de formation à chaud).

Pendant le cyclage, les particules ne sont en contact avec l'électrolyte que sur leur surface externe puis avec leur activité pendant le cyclage, l'électrolyte parvient peu à peu à atteindre l'intérieur des particules. De plus en plus de surface est alors exposée donc de plus en plus de matériau devient actif, augmentant progressivement la capacité jusqu'à retrouver celle

du matériau contenant plus de porosité. En outre, les particules primaires étant plus petites, cela augmente la quantité de joints de grain pouvant freiner la diffusion solide dans le matériau [312]. Cela explique également la différence plus prononcée entre le cycle à C/20 et le premier cycle à 1C car la polarisation augmente avec la vitesse de cyclage, ce qui est accentuée avec l'absence de porosité et la surface spécifique plus faible.

Pour diminuer ces effets négatifs sur le matériau broyé plus finement, un cycle de formation à C/20 à 50°C est réalisé avant le cyclage à 1C à température ambiante. Les cinétiques de diffusion du lithium dans la structure et de l'électrolyte dans la particule sont accélérées à chaud. Des performances électrochimiques intermédiaires aux deux autres électrodes sont obtenues (Figure 4-17). Une température plus élevée de la cellule lors du cyclage améliore les cinétiques de réaction et rend l'électrolyte moins visqueux. Cela accélère sa percolation au sein des agrégats et limite la perte de capacité ainsi que la polarisation. En effet, en impédance la résistance à l'interface passe de 421  $\Omega$  à seulement 12  $\Omega$  à 50°C.

La taille des précurseurs obtenue après l'étape de broyage peut grandement modifier la morphologie des particules de NMC à la fin de la synthèse comme la surface spécifique ou la porosité sans trop impacter la structure cristalline. Cela permet d'obtenir des particules plus compactes mais agit aussi fortement sur les performances électrochimiques en augmentant la résistance interne et diminuant la diffusion du lithium. Effectuer le cycle de formation à 50°C permet de diminuer drastiquement cette résistance interne mais la capacité du matériau ayant subi un broyage classique reste supérieure. Des modifications peuvent peut-être améliorer l'électrochimie en gardant la même compacité en jouant par exemple sur la température de synthèse des matériaux très fin pour améliorer la structure cristalline du matériau, accroître la taille des cristallites et des particules primaires.

Finalement, le matériau sélectionné reste celui dont les précurseurs ont été broyés avec des billes de 1 mm. Le broyage plus fin rend les particules plus compactes mais les performances électrochimiques ne sont pas suffisantes. Des paramètres peuvent également être modifiés pendant l'étape d'atomisation pour faire varier la morphologie des particules. C'est ce qui sera discuté dans la suite de ce chapitre.

## **II-2- Variation des paramètres d'atomisation : taux de masse sèche (TMS) et pH**

Comme démontré dans le chapitre 3, les agrégats formés par voie solide sont bien moins denses que les particules formées par coprécipitation surtout lorsque l'eau est utilisée comme solvant. En effet, la densité tapée du matériau coprécipité est de 2,2 contre 1,6 lorsque le matériau est synthétisé par voie solide dans l'isopropanol et seulement 1,1 lorsqu'il est synthétisé dans l'eau. Cela diminue mathématiquement la densité d'énergie en limitant la masse volumique des électrodes mais nous avons constaté que diminuer davantage la taille des précurseurs permet d'obtenir des matériaux plus denses mais au détriment des performances électrochimiques.

Une manière de densifier les particules atomisées dans l'eau est d'augmenter le taux de masse sèche (TMS), c'est-à-dire, augmenter la masse de solide par rapport à la masse totale : solide + liquide pour l'atomisation. Les gouttes en sortie de turbine pendant l'atomisation sont donc plus chargées en particules solides et la cavité centrale des agglomérats devrait se combler. Jusque-ici, les atomisations ont été effectuées avec un TMS de 50%. Des suspensions à 55%, 60% et 63% sont donc préparées. Initialement, des suspensions, plus chargées, jusqu'à 65% ont été préparées mais après l'étape de broyage, la prise en masse de la suspension génère une viscosité incompatible avec le système de pompage péristaltique de l'installation d'atomisation. Le matériau utilisé est le NMC811 et le reste des conditions de synthèse reste classique, un broyage par attrition et des billes de 1 mm et un traitement thermique à 700°C.

Les images MEB des poudres obtenues après le séchage par atomisation sont présentées sur la Figure 4-18. Ces images ne permettent pas de dégager de tendances fortes au cours de l'augmentation du TMS pendant l'atomisation. Des morphologies sphériques sont toujours observées mais la taille des agglomérats reste hétérogène avec une taille moyenne autour de 13  $\mu\text{m}$ . Une différence pourrait provenir de l'intérieur des agglomérats mais la structure est trop fragile avant le frittage pour être coupée par microtomie. Le matériau est donc traité thermiquement avant de poursuivre les analyses.

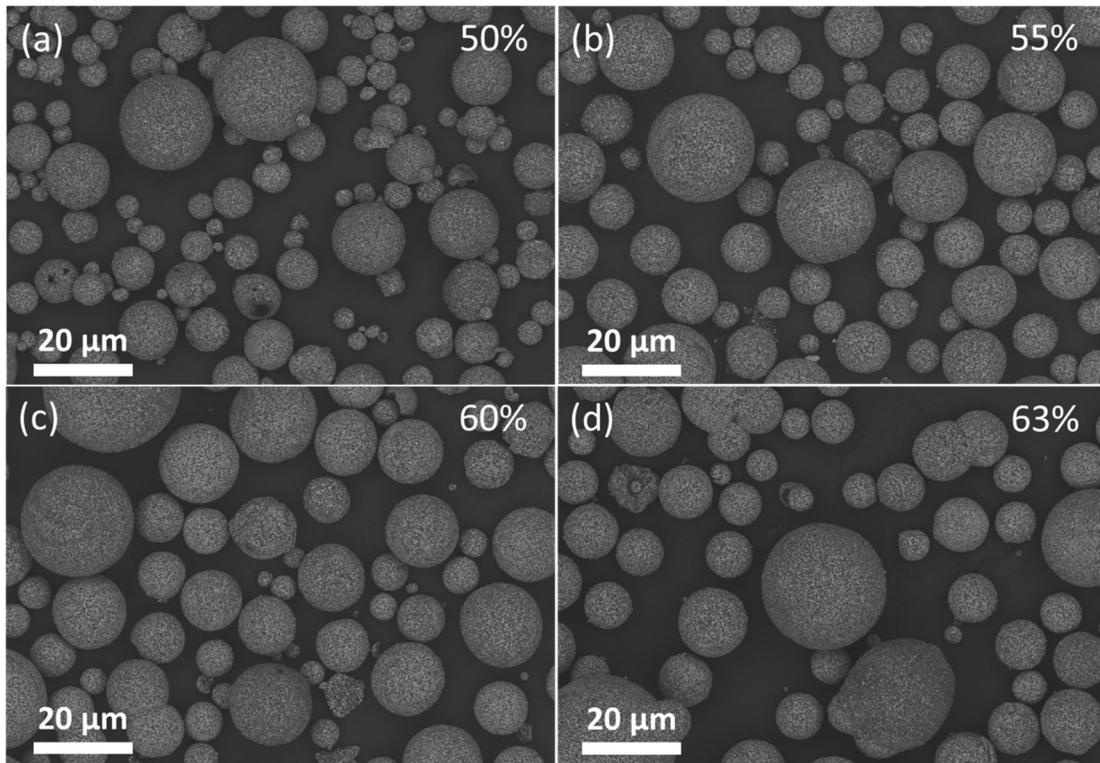


Figure 4-18 : Images MEB des précurseurs en sortie d'atomisation avec un TMS de (a) 50%, (b) 55%, (c) 60% et (d) 63%.

Après le traitement thermique, les NMC811 synthétisés présentent une taille moyenne des particules secondaires de 13  $\mu\text{m}$  mais la densité tapée des poudres passe de 1,3 à un TMS de 50% à 1,4 pour 55%, 1,5 pour 60% puis 1,7 pour 63%. La Figure 4-19 montre les images des coupes transversales des matériaux synthétisés avec un TMS entre 50% et 63%.

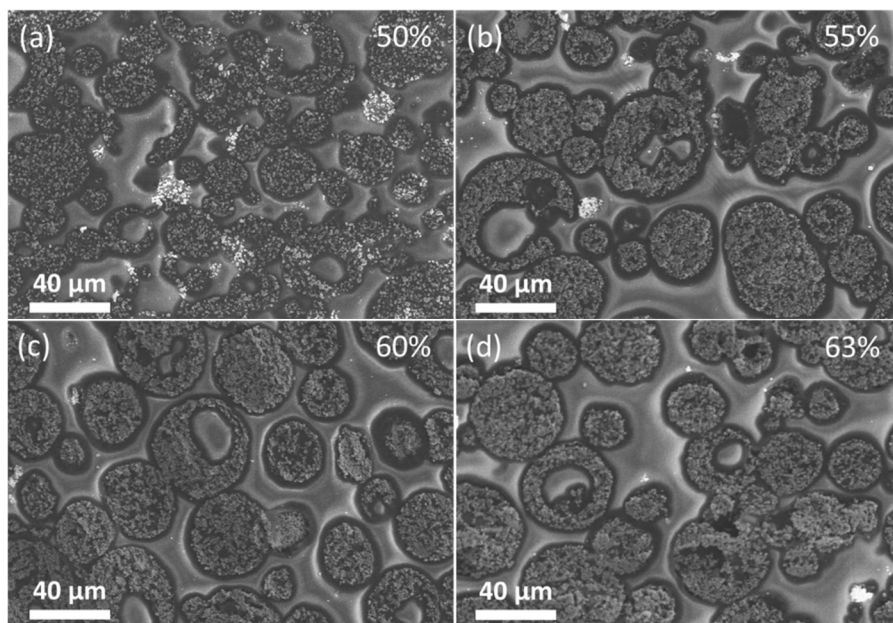


Figure 4-19 : Coupes transversales des agrégats de NMC811 synthétisés après une atomisation avec un TMS de (a) 50%, (b) 55%, (c) 60% et (d) 63%.

Sur les images des coupes transversales ce changement de densité n'est pas visible, les agrégats les plus gros sont toujours creux. Malgré une densité tapée croissante, l'écart entre les valeurs n'est pas significatif. Il se pourrait que la paroi des cavités soit plus épaisse mais la distribution hétérogène de la taille des particules secondaires et l'incertitude de couper en plein milieu ou sur le côté de la particule pendant la microtomie ne permettent pas de définir une tendance en fonction du taux de masse sèche.

Les capacités en fonction du nombre de cycle des matériaux sont présentées sur la Figure 4-20. Aucune différence n'est visible entre les matériaux synthétisés avec des TMS différents. Les légères variations sont comprises dans l'incertitude de mesures pouvant provenir de plusieurs facteurs (température du laboratoire ou incertitude de mesure sur la masse des électrodes). Le TMS n'influe donc pas sur les performances du matériau.

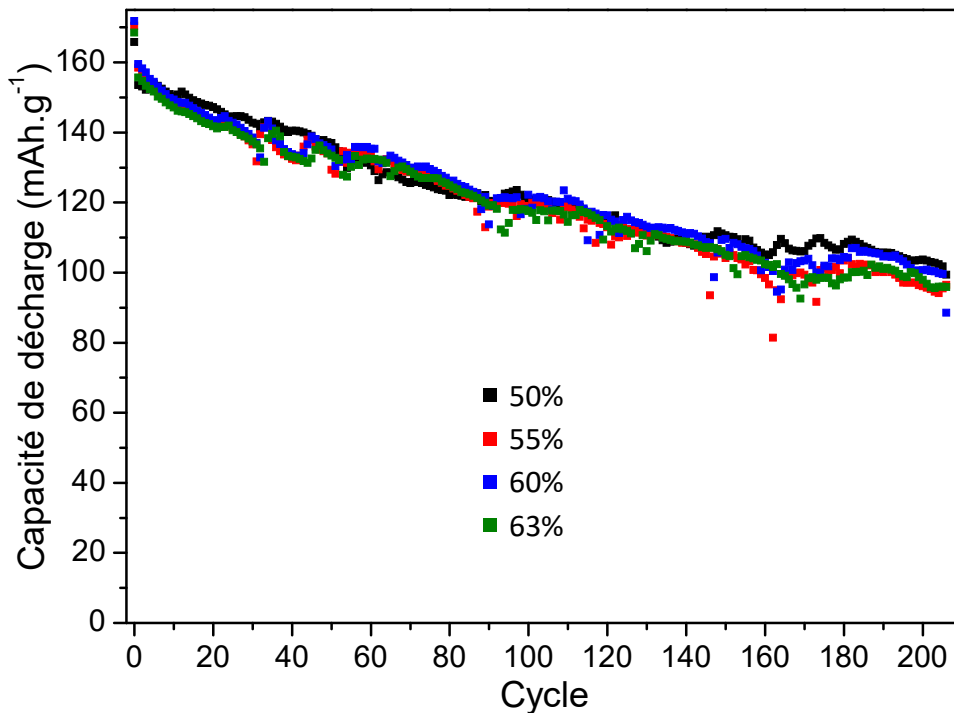


Figure 4-20 : Capacité de décharge en fonction du nombre de cycles à 1C après un cycle de formation à C/20 des matériaux NMC811 synthétisés avec un TMS de 50%, 55%, 60% et 63%.

Une autre piste pour densifier les particules est de changer les propriétés de la suspension du mélange des précurseurs afin de la déstabiliser avant l'atomisation. Déstabiliser la suspension a pour but de diminuer les forces de répulsions électrostatiques entre les particules de précurseurs afin qu'elles s'agglomèrent davantage et sédimentent par gravité et donc diminuer les répulsions peut permettre l'obtention de particules plus denses.

Du fait de la présence des précurseurs carbonates qui sont très peu solubles, la suspension a initialement un pH de 10. Il est modifié en ajoutant de l'acide nitrique pour rendre

la suspension plus acide ou du nitrate d'ammonium pour la rendre plus basique. L'ajout d'acide nitrique pour acidifier provoque un dégagement gazeux de  $\text{CO}_2$  issu des carbonates (Figure 4-21). Cela a pour conséquence de faire mousser la suspension dès l'ajout des premières gouttes et oblige à ajouter lentement l'acide.

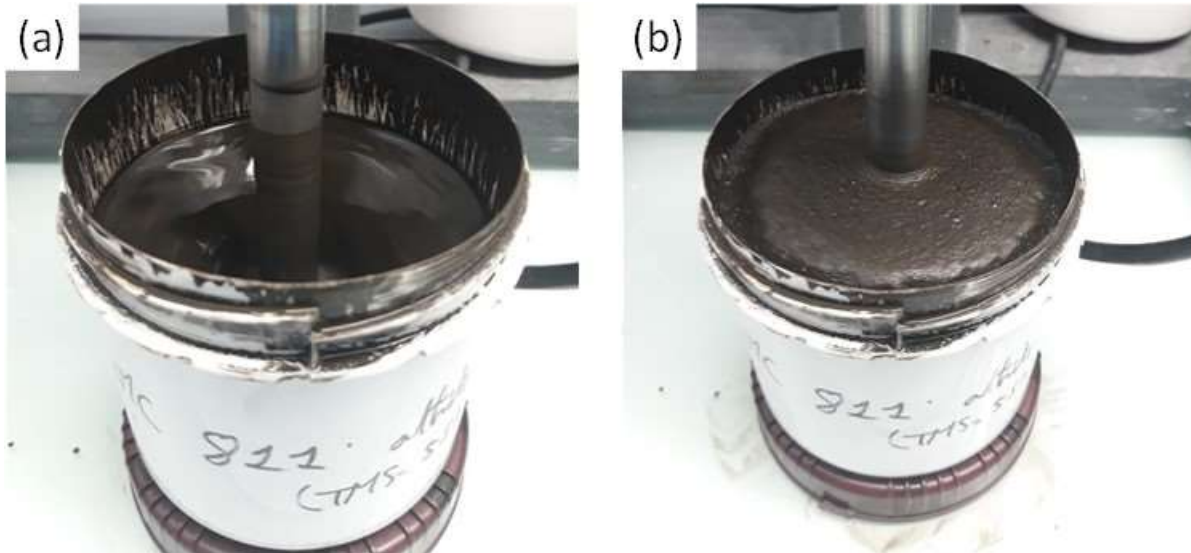


Figure 4-21 : Photos de la suspension initiale (a) et après l'ajout d'acide nitrique (b) pendant quelques secondes.

Initialement à pH 10, les précurseurs ne sont que très peu solubilisé (quantité négligeable) mais suffisamment pour fixer le pH. En déstabilisant la suspension par la diminution du pH, les carbonates de lithium et de manganèse se dissolvent peu à peu et une partie du carbonate s'échappe de manière irréversible. Cela modifie alors le procédé en passant d'une expérience initiale où tous les réactifs sont solides à une expérience où certaines espèces sont dissoutes.

Une échelle de pH est alors réalisée et le potentiel  $\zeta$  est mesuré afin de trouver le pH le plus proche du point isoélectrique, c'est-à-dire le pH pour lequel la valeur du potentiel  $\zeta$  est zéro (Figure 4-22). Le point isoélectrique est atteint pour un pH de 3,6. A un potentiel  $\zeta$  de zéro, les charges électriques en surface des particules se compensent et celles-ci peuvent alors flocculer avec un minimum de contraintes électrostatiques. Les agglomérats séchés sont alors en théorie plus denses. Il existe une charge négative importante montrant une meilleure stabilité de la suspension en augmentant le pH au-dessus de 3,6.

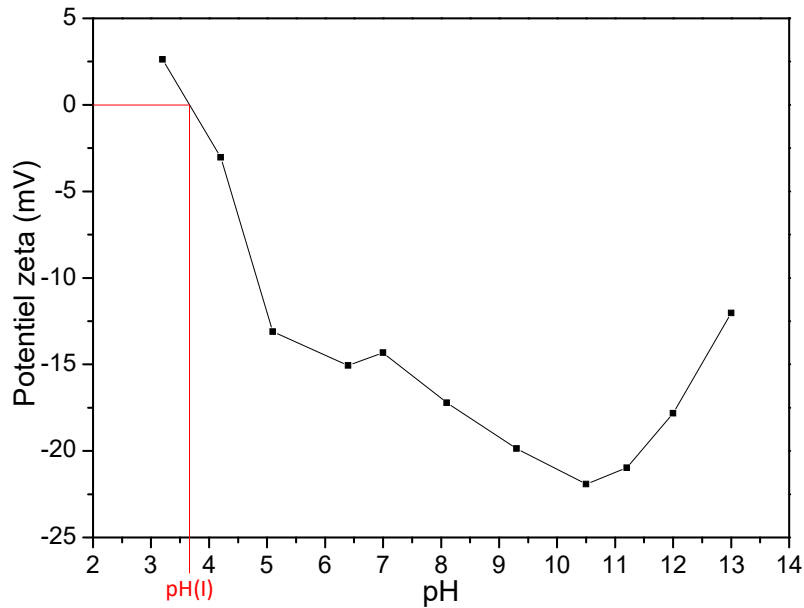


Figure 4-22 : Potentiel zêta mesuré en fonction du pH de la suspension. Le point isoélectrique (pH(I)) est indiqué à un pH d'environ 3,6.

La suspension à un pH de 3,5 est réalisée et séchée par atomisation. Les agglomérats ainsi formés sont observés au MEB sur la Figure 4-23. Sur les images, les agglomérats ne sont pas très denses et des pores sont visibles alors que le matériau n'est pas traité thermiquement. Ce sont les signes d'un dégagement de CO<sub>2</sub> pendant le séchage malgré une suspension laissée au repos pendant une nuit pour laisser le temps aux gaz formés lors de la solubilisation de s'évaporer. De plus, de gros cristaux sombres non identifiés (indiqués par des flèches sur la Figure 4-23, (a)) qui pourrait être du nitrate de lithium, sont présents de manière aléatoire sur les particules. La dissolution puis la précipitation des nitrates pendant le séchage, sous la forme de cristaux de taille très supérieure aux autres précurseurs, n'est pas favorable à l'obtention de particules denses et homogènes en composition.

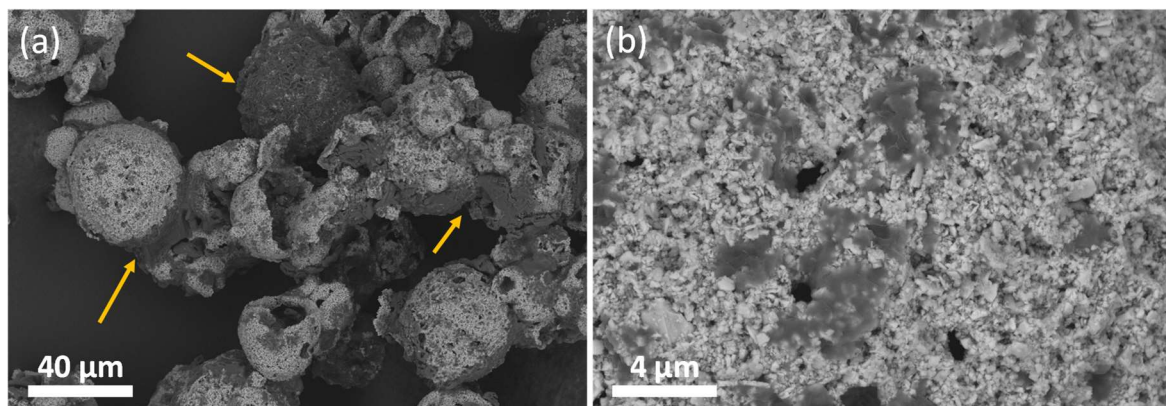


Figure 4-23 : Images MEB du matériau NMC811 atomisé dans une suspension à un pH de 3,5. Les flèches indiquent des composés de couleur sombre (éléments légers).



Ainsi, la déstabilisation de la suspension par variation du pH ne permet pas d'obtenir des particules denses et homogènes. En effet, à pH acide, les carbonates ne sont pas stables et se dissolvent dans la suspension avec l'évaporation de CO<sub>2</sub>. Cette réaction n'est donc pas compatible avec les précurseurs utilisés dans la synthèse pour l'obtention de particules denses.

### **II-3- Variation des paramètres de préparation de l'électrode : enduction et calandrage**

Maximiser la densité volumique finale de l'électrode est un élément clé pour concevoir des accumulateurs performants et compétitifs. Un moyen de contrôler la porosité de l'électrode est de densifier celle-ci par calandrage. Pour rappel, l'étape de calandrage suit l'enduction/séchage et permet de compacter l'électrode pour améliorer sa tenue mécanique et diminuer la porosité inter-granulaire. Lors de cette étape, un taux de porosité est visé et l'épaisseur à obtenir est calculée en fonction de cette valeur. Cette méthode permet de jouer sur les porosités inter-granulaires (porosité entre les particules secondaires) contrairement aux tests précédents qui visaient à diminuer la densité intra-granulaire (porosité entre les particules primaires).

La Figure 4-24 représente des images MEB en coupe des électrodes de NMC622 optimisé calandrées à des taux de porosité visés différents. Sans calandrage, les particules laissent apparaître une large porosité entre elles (environ 70% de porosité). Un calandrage standard (taux de porosité d'environ 30%) permet de compacter les particules sur l'électrode et de combler la porosité. Dans le cas des particules poreuses synthétisées par voie solide, cela déforme également la forme des particules qui s'aplanissent légèrement. Viser un taux de porosité plus faible déforme davantage les particules secondaires jusqu'à la formation d'un film cohérent de NMC622 sur le collecteur de courant à un taux de porosité proche de 0%.

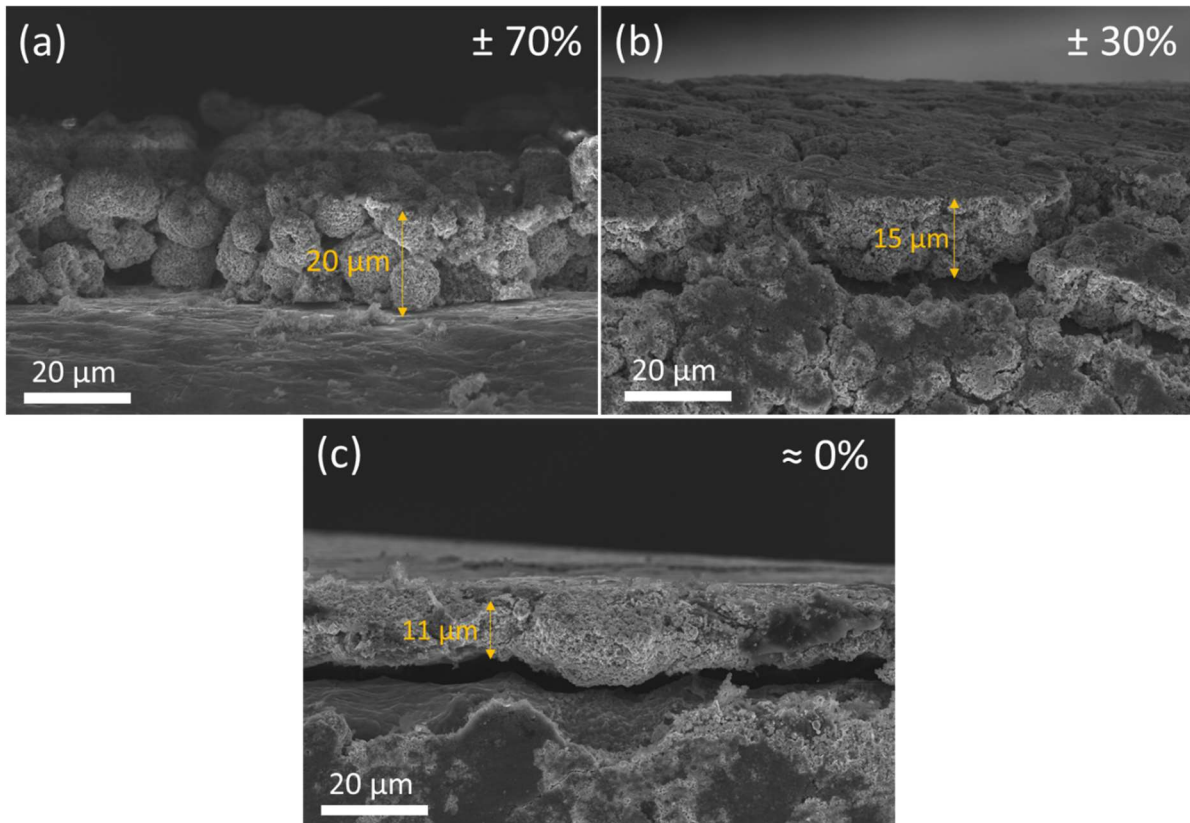


Figure 4-24 : Images MEB de l'épaisseur des électrodes de NMC622 pour différentes valeurs de porosité : (a) 70% de porosité, électrode non calandree, (b) 30% de porosité, électrode calandree de manière standard et (c) environ 0% de porosité, calandrage maximum.

En diminuant la porosité par calandrage, l'épaisseur des électrodes diminue également passant initialement de 20  $\mu\text{m}$  à un minimum de 11  $\mu\text{m}$  lorsque toutes les porosités sont comblées. Sur l'électrochimie, le calandrage plus important devrait rendre le système plus résistif dans les premiers cycles car l'électrolyte accéderait plus difficilement à l'ensemble de l'électrode.

Les répercussions des différentes conditions de calandrage sur les propriétés électrochimiques sont observées sur la Figure 4-25. La capacité initiale du matériau n'est pas impactée avec une valeur de 163  $\text{mAh.g}^{-1}$  à la fin du cycle de formation. En revanche, la rétention de capacité est légèrement améliorée sur l'électrode ayant 0% de porosité avec une perte de 52  $\text{mAh.g}^{-1}$  contre une perte de 58  $\text{mAh.g}^{-1}$  pour l'électrode à 30% de porosité. De plus, les courbes de dérivée de la capacité montrent des comportements équivalents au 2<sup>ème</sup> cycle avec un  $\Delta E_p$  de 90 mV à 1C pour les 2 électrodes (Figure 4-25, (c)). Ce comportement évolue au cours des cycle pour atteindre un  $\Delta E_p$  de 170 mV pour l'électrode à 30% de porosité et 210 mV à 0% de porosité. Cette observation montre la plus grande résistivité de l'électrode à 0%

de porosité et est confirmée par spectroscopie d'impédance qui montre une résistance de  $260 \Omega$  à l'interface électrode/électrolyte contre seulement  $175 \Omega$  pour l'électrode à 30% de porosité.

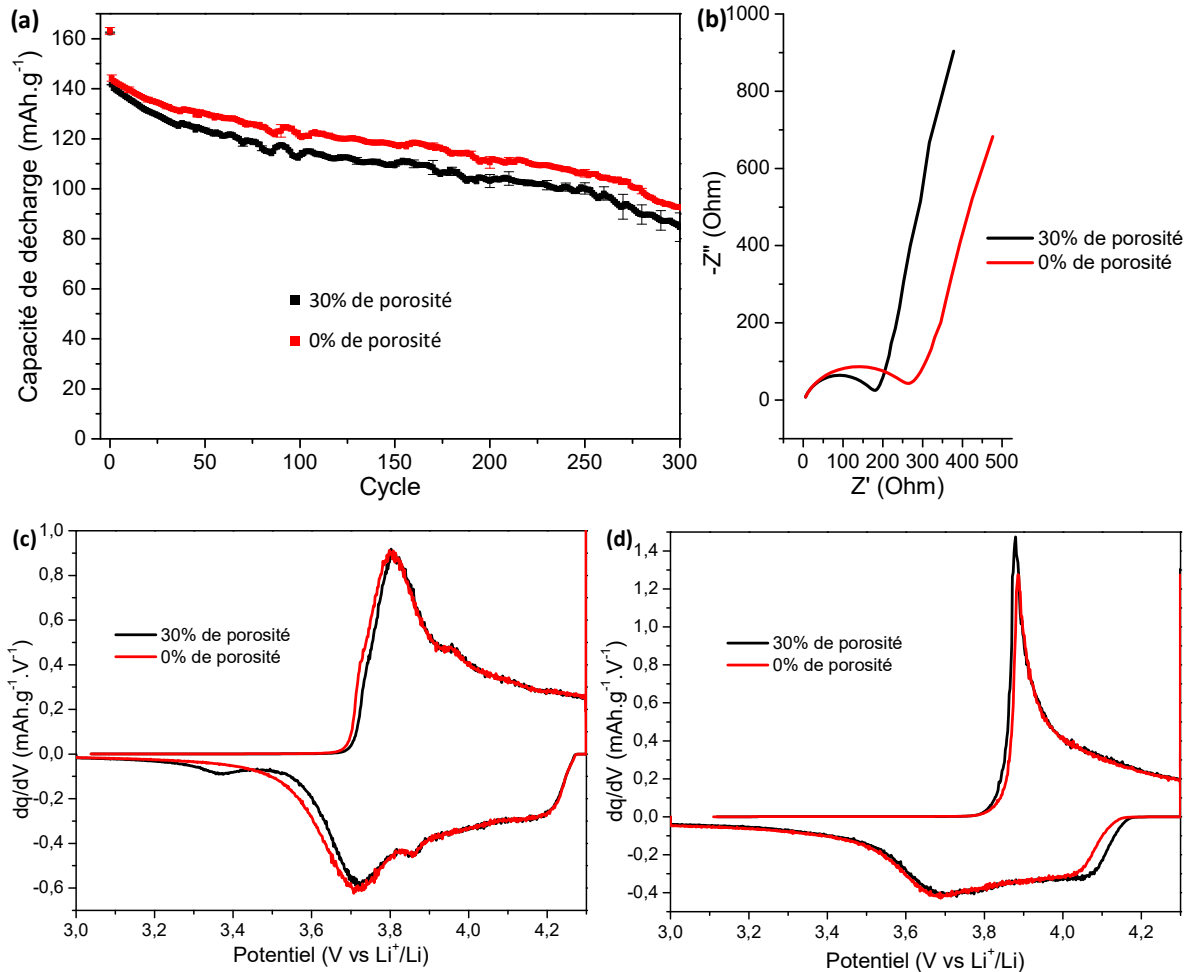


Figure 4-25 : Capacité de décharge en fonction du nombre de cycles à 1C après un cycle de formation à C/20 (a), spectroscopie d'impédance avant cyclage et dérivées de la capacité du cycle 20 (c) et du cycle 250 (d) à 1C des matériaux NMC622 calandré à 30% et 0% de porosité.

Ainsi, calandrer plus fortement permet d'obtenir une électrode plus dense avec une perte de la morphologie sphérique des agrégats, une meilleure tenue électrochimique et probablement une meilleure tenue mécanique aussi. Cependant, ces tests sont effectués sur des électrodes chargées à  $4 \text{ mg.cm}^{-2}$ . Cela explique pourquoi les résultats obtenus ne sont pas en accord avec l'hypothèse émise précédemment selon laquelle trop peu de porosité rend difficile la diffusion de l'électrolyte à travers toute l'électrode. Cet effet est faiblement discernable car l'électrode n'est pas suffisamment épaisse.

Les mêmes tests sont donc réalisés avec une masse active plus importante égale à  $7 \text{ mg.cm}^{-2}$ , un taux de charge légèrement plus important. Les résultats électrochimiques sont présentés sur la Figure 4-26.

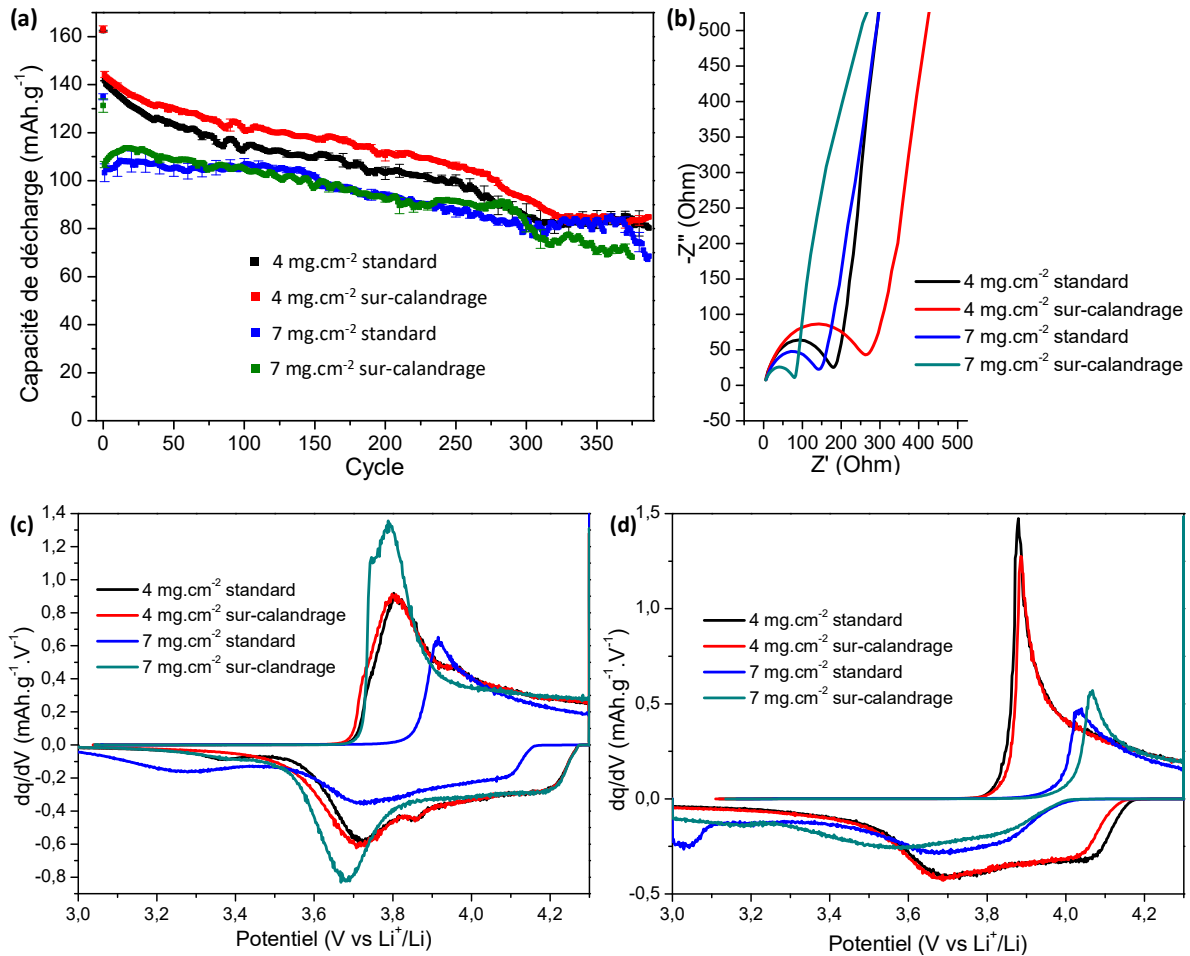


Figure 4-26 : Capacité de décharge en fonction du nombre de cycles à 1C après un cycle de formation à C/20 (a), spectroscopie d'impédance avant cyclage et dérivées de la capacité du cycle 20 (c) et du cycle 250 (d) à 1C des matériaux NMC622 calandrés de manière standard et calandré fortement pour des épaisseurs d'enduction de 100  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ .

Augmenter le taux de charge des électrodes augmente la longueur des chemins de diffusion de la surface de l'électrode jusqu'au collecteur de courant, ayant pour conséquence de diminuer la capacité initiale à cause d'un système plus lent (Figure 4-26, (a)). La valeur de résistance à l'interface électrode/électrolyte est plus faible sur les électrodes plus chargées avec 135  $\Omega$  pour l'électrode calandree de manière standard et 75  $\Omega$  pour l'électrode sur-calandree. Cela peut provenir d'une surface plus importante développée avec un taux de charge plus élevé. En revanche, l'effet du calandrage est plus facilement visible sur les courbes de la dérivée de la capacité lorsque le taux de charge est augmenté. En effet, une grande différence de  $\Delta E_p$  entre les 2 électrodes apparaît au 2<sup>ème</sup> cycle avec un  $\Delta E_p$  de 190 mV pour le matériau calandré à 30% de porosité et seulement 70 mV pour le matériau sur-calandré. Donc la réduction de l'épaisseur améliore grandement les cinétiques de réaction dans les premiers cycles mais la tendance

s'inverse après plusieurs centaines de cycles. En effet, au cycle 250, le  $\Delta E_p$  de l'électrode à 30% de porosité vaut 380 mV et celui de l'électrode sur-calandree est de 530 mV.

Finalement, en observant les courbes de capacité de décharge en fonction du nombre de cycle, les performances des électrodes à  $7 \text{ mg.cm}^{-2}$  sont quasiment identiques à 1C pendant plusieurs centaines de cycles alors que les autres analyses montrent des comportements très différents. Ainsi, le calandrage permet de réduire les porosités des électrodes mais pour pouvoir utiliser les matériaux dans des électrodes épaisses, d'autres paramètres doivent être améliorés comme la formulation de l'encre.

### III - Conclusion du chapitre

Dans ce dernier chapitre, il a été montré que la synthèse par voie solide pouvait s'étendre à des compositions plus riches en nickel en ajustant la température de synthèse. Le NMC622 synthétisé à 775°C manifeste les meilleures caractéristiques structurales et électrochimiques. Comme pour le NMC333, augmenter la température améliore la cristallinité du matériau en formant une structure cristalline de meilleure qualité et diminuant le taux de nickel dans les couches du lithium. Cependant, une température trop élevée dégrade la structure et forme des phases secondaires qui apparaissent à une température plus faible en augmentant la quantité de nickel.

Ce matériau a été comparé à une référence commerciale synthétisée par coprécipitation et s'est avéré être compétitif. En effet, malgré une capacité initiale plus faible dû à une quantité de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en surface plus élevée, la rétention de capacité plus importante permet au matériau synthétisé par voie solide de dépasser la capacité du matériau de référence au bout de 250 cycles. Cette propriété est conclue comme étant l'effet combinée de la protection apportée par le carbonate de lithium en surface et de la plus grande porosité du matériau rendant facilement accessible l'intérieure des particules secondaires.

En augmentant davantage la quantité de nickel pour atteindre une composition de NMC811, la température de synthèse du meilleur matériau est passée à 700°C. Pour cette température plus basse que le point de fusion du précurseur  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$  a également été étudié pour remplacer le carbonate car son point de fusion est de seulement 462°C. Contrairement à ce qui a été supposé, les matériaux synthétisés avec  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  présentaient de meilleures propriétés pour une même température en termes de qualité de structure cristalline, du taux de nickel dans les sites du lithium et en électrochimie.

Enrichir la composition en nickel permet d'obtenir une capacité plus importante mais une plus faible rétention de la capacité en raison de la présence en plus grande quantité de nickel réactif. Cependant, la comparaison des NMC333, NMC622 et NMC811 montre bien une augmentation de la capacité avec la quantité de nickel dans les premiers cycles et une rétention très faible du NMC811 mais les NMC333 et NMC622 présentent la même rétention sur plus de 400 cycles. L'hypothèse émise est que la quantité de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  plus importante en surface du NMC622 empêcherait le nickel de réagir avec l'électrolyte et dégrader les performances.

La deuxième partie de ce chapitre présentait les différents paramètres pouvant influencer la morphologie des matériaux. D'abord, utiliser des billes de broyage encore plus petites

pendant l'attrition rendait les précurseurs encore plus fins mais n'affectait pas significativement la taille des cristallites. En revanche, cela augmentait la quantité de nickel dans les couches du lithium et baissait la surface spécifique des matériaux. Visuellement la surface présentait moins de porosité et l'intérieur des particules semblait plus compact. Electrochimiquement, le broyage plus fin des précurseurs rendait le NMC plus résistif avec une faible capacité augmentant lentement dans les premiers cycles pour rattraper la capacité des matériaux synthétisés avec une attrition utilisant des billes de 1 mm. Ce caractère résistif était également visible par impédance avec une résistance plus importante à l'interface électrode/électrolyte. En outre, effectuer un cycle de formation à 50°C permettait de réduire l'écart des performances. L'explication serait que l'électrolyte s'insère difficilement dans les agrégats du matériau synthétisé avec des billes de 0,3 mm et que l'élévation de la température améliorerait les cinétiques de diffusion.

Ensuite, des changements dans la rhéologie de la suspension d'atomisation ont été réalisés. Il a été montré que changer le taux de masse sèche n'impactait pas significativement les propriétés du matériau obtenu en termes de structure cristalline, de morphologie ou d'électrochimie. En revanche, modifier le pH de la suspension change la nature des espèces présents en rendant les carbonates plus solubles. Ce changement a mené à la formation de particules secondaires encore plus creuses et donc moins denses.

Enfin, des études sur le calandrage des matériaux synthétisés par voie solide ont montré qu'il était possible de réduire la porosité entre les particules secondaires mais également à l'intérieur. Ce phénomène est intéressant pour les composés par voie solide afin d'obtenir des électrodes plus denses énergétiquement. En revanche, les cinétiques de réaction sont ralenties, pouvant impacter négativement les performances sur des électrodes épaisses.

## **Conclusion générale**





## Conclusion générale

La méthode par voie solide était déjà connue et utilisée industriellement pour la synthèse de l'oxyde lamellaire  $\text{LiCoO}_2$  car le lithium, réagissant à une température relativement basse, diffuse facilement dans la structure de l'oxyde de cobalt pendant le traitement thermique. Cependant, la densité d'énergie de ce matériau n'est pas suffisante pour son utilisation dans les véhicules électriques ou hybrides. Des oxydes lamellaires plus performants ont donc été élaborés en substituant partiellement le cobalt par d'autres éléments tels que le nickel, le manganèse ou l'aluminium donnant les composés ternaires appelés NMC et NCA utilisés dans l'industrie automobile d'aujourd'hui. Le procédé de synthèse nécessite néanmoins de fournir une très bonne homogénéité entre les métaux de transition afin d'obtenir une phase pure sans produits secondaires. Les fabricants d'accumulateurs se sont alors tournés vers la coprécipitation, un procédé en solution industrialisable capable de surmonter cette contrainte. Utilisée et inchangée depuis des décennies, la coprécipitation a malgré tout l'inconvénient de rejeter des déchets de métaux de transition en solution qu'il est nécessaire de traiter.

Ces travaux de thèse ont alors pour but de mettre en lumière la possibilité de synthétiser les oxydes lamellaires ternaires NMC sans produits secondaires par une synthèse par voie solide réalisable à l'échelle industrielle. Ce procédé innovant utilise, en effet, des équipements communément utilisés pour la synthèse de céramiques techniques au sein de la société Nanoe. Après un broyage à haute énergie permettant l'obtention des précurseurs à l'échelle nanométrique, la structuration se fait pendant le séchage par atomisation grâce à l'ajout d'un polymère assurant la tenue mécanique des agglomérats séchés. La poudre résultante subit alors un traitement thermique pour former la phase NMC. Une étude comparative des coûts de production selon les deux méthodes de synthèse a montré que le procédé développé était viable économiquement et pouvait être plus avantageux pour les industriels. En effet, il possède plusieurs avantages comprenant moins d'étapes de fabrication, l'utilisation de précurseurs moins coûteux et la production d'aucun déchet solide ou liquide. Les paramètres clés du procédé par voie solide ont été décrits avec une étude fondamentale de la chimie derrière chaque étape et les premiers tests ont été réalisés sur le matériau NMC333.

Il a été montré sur ces tests que la pureté, la structure cristalline et la morphologie peuvent être modifiées sans nécessairement passer par une étape en solution. Le paramètre limitant la pureté des NMC synthétisés était la taille des particules primaires des précurseurs. Le broyage par attrition à haute énergie a permis l'obtention de précurseurs de taille inférieure à 500 nm augmentant leur réactivité et rendant possible la formation d'une phase NMC333 à l'issue du traitement thermique dépourvue de produits secondaires révélés par diffraction des

## Conclusion générale

rayons X. Les cristallites avaient également une taille plus importante et les particules primaires une distribution en taille plus homogène. La structure cristalline a été améliorée notamment grâce à la présence d'un nombre moins important d'échange cationique entre le nickel et le lithium endommageant la structure.

Afin d'optimiser la qualité de l'oxyde, les autres étapes de la synthèse, à savoir l'atomisation et le traitement thermique, ont été étudiés pour améliorer davantage les caractéristiques morphologiques et structurales du NMC333. D'un côté, il a été démontré que le solvant choisi pendant l'étape de la structuration par atomisation agissait uniquement sur la morphologie sans modifier significativement les propriétés structurales. L'isopropanol a été adopté comme solvant car, à l'inverse de l'eau, sa plus grande volatilité et son point d'ébullition plus bas raccourcissent le temps de séchage des solides et permettent l'obtention de particules secondaires plus denses visibles par microscopie électronique à balayage.

D'un autre côté, le traitement thermique a été défini à partir du profil issu de l'analyse thermogravimétrique. Le programme est alors composé de 2 plateaux de température : un premier à 450°C pendant 2h pour la décomposition du liant polymérique utilisé pour l'atomisation et un deuxième à 900°C pendant 12h pour la synthèse de la phase NMC333. La température de 900°C a été déterminée après la caractérisation de matériaux synthétisés sur toute une gamme de température entre 850°C et 1200°C. La température de 900°C s'est révélée être le meilleur compromis entre l'augmentation de la qualité de la structure cristalline avec la température d'une part et la diminution de la surface spécifique d'autre part. Cette température d'équilibre de 900°C a en effet montré de meilleures performances en électrochimie avec une capacité de 130 mAh.g<sup>-1</sup> réversible à 1C.

En dehors des trois étapes principales citées précédemment, d'autres paramètres ont permis d'améliorer davantage les matériaux et leurs performances. Il a été prouvé que l'excès de lithium apporté pour la synthèse agissait sur la quantité de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en surface du matériau. Les propriétés de passivation de la couche de carbonate agissent sur l'électrochimie en réduisant la capacité du matériau mais améliorent sa durée de vie. En effet, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ajoute une masse électrochimiquement inactive mais protège la surface de l'électrode vis-à-vis de l'électrolyte. Le taux de précurseur de lithium en excès a donc été fixé à 13% molaire. Le tamisage a également permis d'améliorer grandement la qualité des électrodes en ôtant les particules trop grosses pour être actives à cœur et pouvant abimer le collecteur de courant.

Le matériau, alors synthétisé dans des conditions optimisées, a été comparé au même matériau NMC333 synthétisé commercialement par coprécipitation. La comparaison de

## Conclusion générale

l'électrochimie a révélé une meilleure capacité du matériau coprécipité mais une moins bonne rétention de capacité à un régime rapide de 1C. Il a été montré que la capacité supérieure venait de la meilleure cristallinité du matériau et d'une quantité de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en surface plus faible. Cette quantité de carbonate plus faible est également responsable de la moins bonne rétention de capacité en raison d'une surface du matériau plus exposée. De plus, la plus grande porosité du matériau synthétisé par voie solide améliore sa tenue en puissance.

Les conclusions étant prometteuses pour le NMC333, le procédé optimisé par voie solide a été étendu à des compositions plus riches en nickel, plus intéressants pour des applications d'accumulateurs à plus haute densité d'énergie. Cependant, des ajustements dans le procédé ont dû être menés. Le NMC622 montrant les meilleures performances électrochimiques a été synthétisé à une température de  $775^\circ\text{C}$ , plus basse que pour le NMC333. Cela a nécessité de réduire la quantité d'excès de lithium à 5% et la comparaison avec un NMC622 commercial synthétisé par coprécipitation a révélé un matériau compétitif. Les conclusions tirées de cette comparaison sont les mêmes que NMC333 à savoir que la plus grande quantité de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en surface et la porosité du matériau synthétisé par voie solide abaissent la capacité de décharge dans les premiers cycles mais améliorent la rétention de capacité.

La synthèse du NMC 811 a également été étudiée et la température de synthèse a dû encore être abaissée à  $700^\circ\text{C}$ . Cette température est plus basse que le point de fusion de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  utilisé en tant que précurseur de lithium et donc des synthèses à partir de  $\text{LiOH}$  ont été réalisées en parallèle. L'étude a montré que les meilleures conditions de synthèse de NMC811 sont une synthèse à  $700^\circ\text{C}$  avec le précurseur  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  permettant d'obtenir une phase cristalline pure avec la meilleure cristallinité et un minimum d'échanges cationiques Ni/Li. Bien que la capacité de décharge dans les premiers cycles soit supérieure en enrichissant la composition en nickel, la rétention de capacité du NMC811 est bien trop faible pour permettre son industrialisation en l'état et nécessite obligatoirement des étapes supplémentaires de revêtement ou de dopage.

Une première approche de revêtement du NMC333 par du  $\text{ZnO}$  a démontré l'efficacité du traitement et d'autres tests étaient prévus mais l'agenda a dû être revu à la baisse à cause de la crise sanitaire ayant freiné les manipulations. D'autres essais de revêtements sont donc à prévoir ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou encore  $\text{ZrO}_2$ ) afin d'améliorer la stabilité des matériaux synthétisés, en particulier le NMC811. D'autres optimisations ont malgré tout été menées notamment pour remplacer l'isopropanol par de l'eau lors de l'atomisation. Cela permettrait de se passer du recyclage du solvant et simplifierait davantage le procédé mais tous les essais menés jusqu'à

## Conclusion générale

présent sur des variations de paramètres de broyage, d'atomisation ou de préparation des électrodes nécessitent encore des améliorations.

Ainsi, le procédé développé par voie solide est capable de remplacer la synthèse traditionnelle par coprécipitation pour la production de NMC333 et de NMC622 à l'échelle industrielle. De plus, il a été montré qu'il est possible de changer la morphologie et la structure des matériaux sans passer par une étape en solution. Des améliorations sont envisagées pour rendre le matériau synthétisé meilleur comme l'ajout d'une étape de revêtement dans le procédé de synthèse des NMC811 ou l'optimisation de la densité des particules pour augmenter la densité d'énergie des électrodes sans altérer les atouts que possède déjà le matériau. Avec des matériaux compétitifs et les capacités de production de la société Nanoe, une commercialisation est possible sur des marchés de niches pour le compte de clients souhaitant des compositions sur mesure avec de plus faibles quantités.

# **Annexes**



## A-1- Affinements des diffractogrammes par la méthode Rietveld des NMC333 utilisés

### A-1-1- Différence de broyage

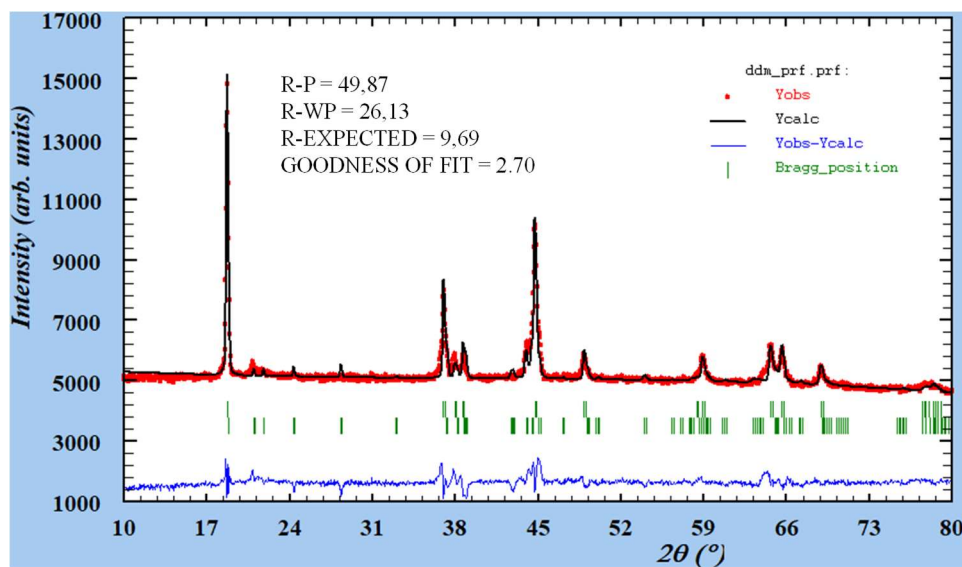
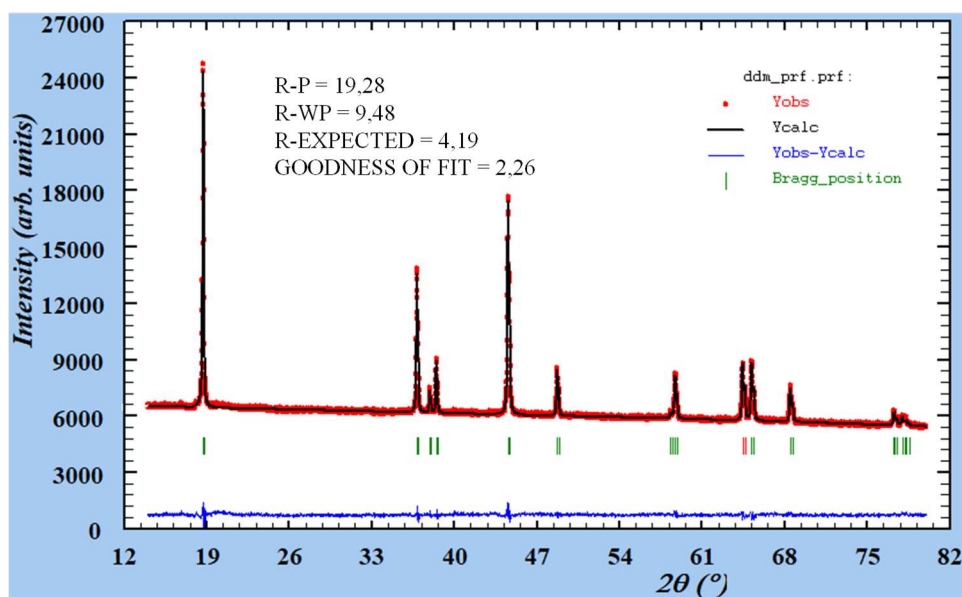


Figure A-1 : Affinement du diffractogramme du NMC333 obtenu avec un broyage fin. Résultats approximatifs avec l'utilisation d'une phase secondaire  $\text{Li}_2\text{CO}_3$



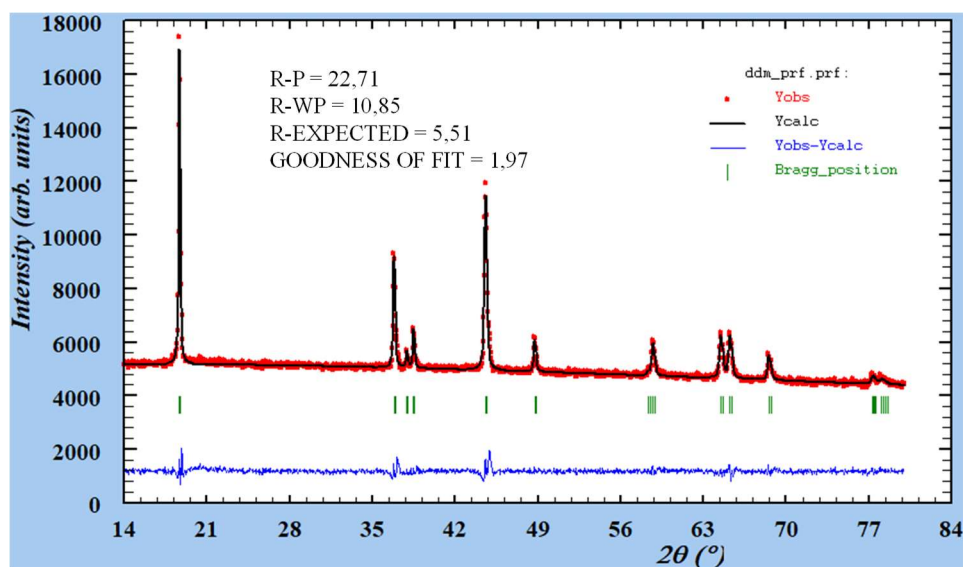
## Annexes



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,983(5)
Ni	3b	0	0	0,5	0,017(4)
Ni	3a	0	0	0	0,332(7)
Mn	3a	0	0	0	0,324(2)
Co	3a	0	0	0	0,334(1)
O	6c	0	0	0,2583(3)	1

Figure A-2 : Affinement du diffractogramme du NMC333 obtenu avec un broyage ultrafin.

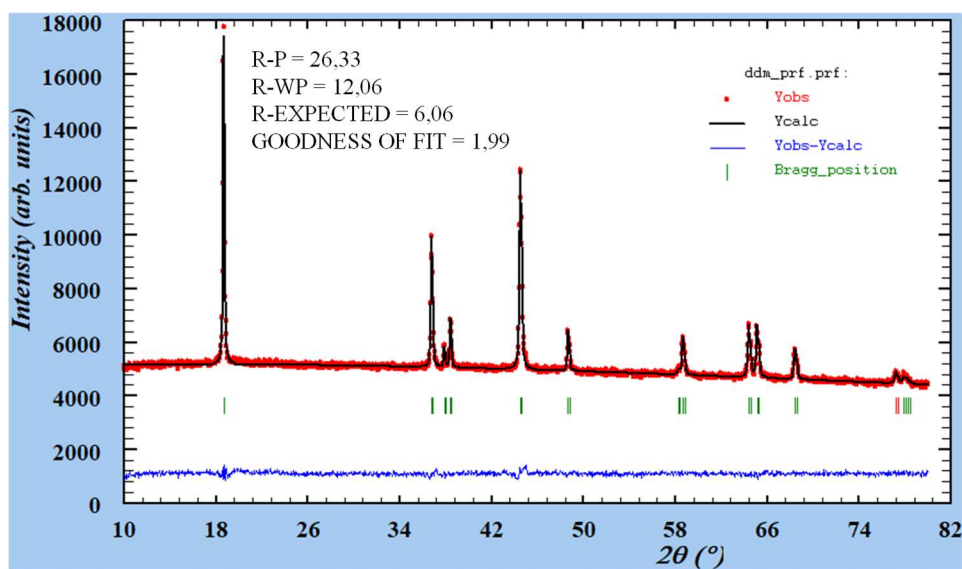
## A-1-2- Différence de solvant d'atomisation



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,980(6)
Ni	3b	0	0	0,5	0,019(4)
Ni	3a	0	0	0	0,338(9)
Mn	3a	0	0	0	0,333(9)
Co	3a	0	0	0	0,324(2)
O	6c	0	0	0,2592(1)	1

Figure A-3 : Affinement du diffractogramme du NMC333 obtenu en atomisant dans l'isopropanol.

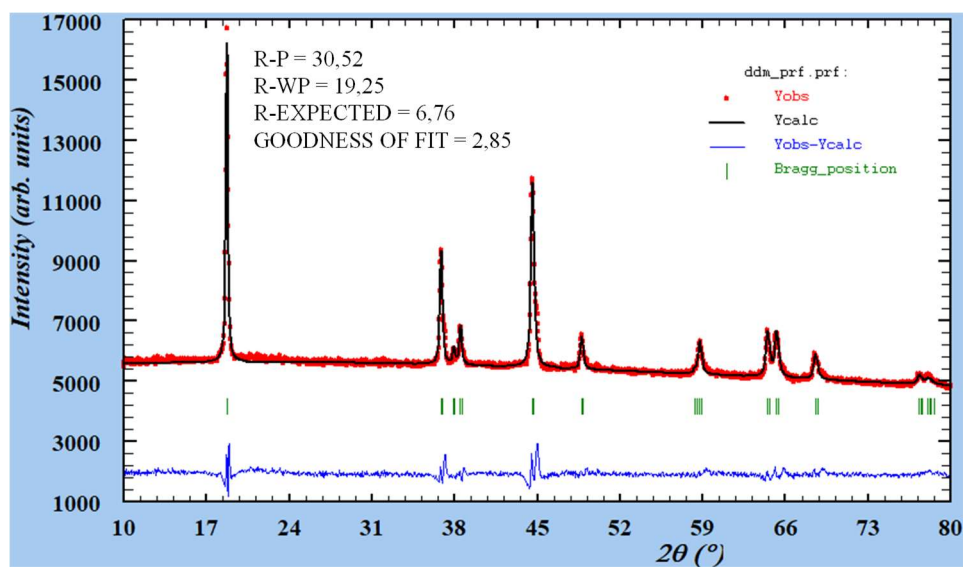
## Annexes



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,977(6)
Ni	3b	0	0	0,5	0,022(4)
Ni	3a	0	0	0	0,340(4)
Mn	3a	0	0	0	0,325(5)
Co	3a	0	0	0	0,332(0)
O	6c	0	0	0,2576(8)	1

Figure A-4 : Affinement du diffractogramme du NMC333 obtenu en atomisant dans l'eau.

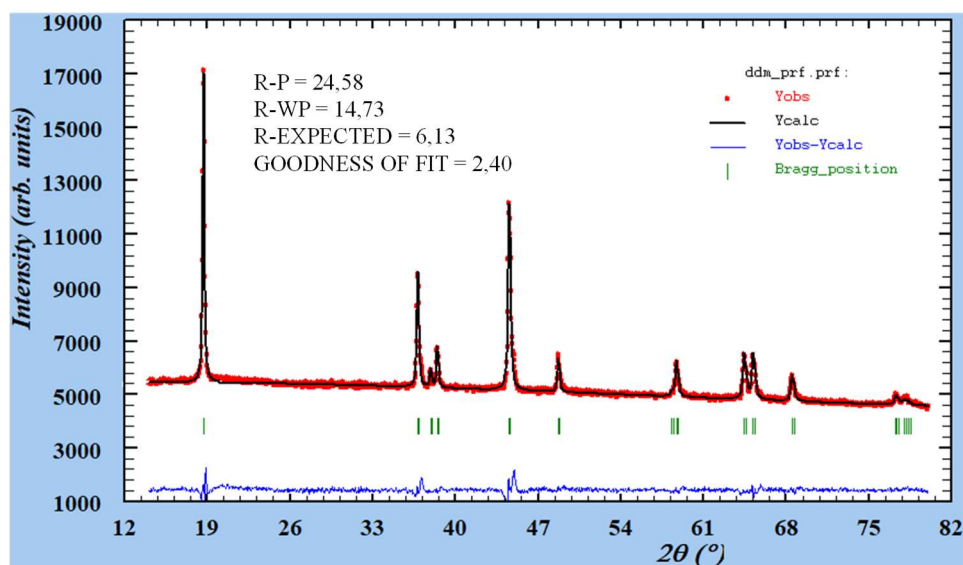
## A-1-3- Différence de température de synthèse



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,976(7)
Ni	3b	0	0	0,5	0,023(2)
Ni	3a	0	0	0	0,328(9)
Mn	3a	0	0	0	0,323(7)
Co	3a	0	0	0	0,333(9)
O	6c	0	0	0,2576(8)	1

Figure A-5 : Affinement du diffractogramme du NMC333 obtenu à 850°C.

## Annexes

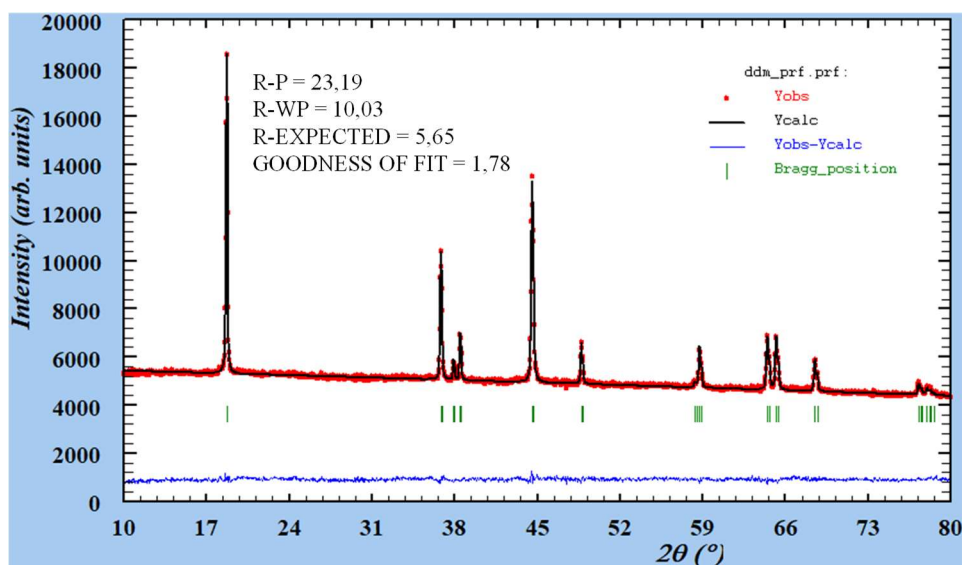


Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,980(5)
Ni	3b	0	0	0,5	0,019(4)
Ni	3a	0	0	0	0,329(9)
Mn	3a	0	0	0	0,324(1)
Co	3a	0	0	0	0,334(1)
O	6c	0	0	0,2595(7)	1

*Figure A-6 : Affinement du diffractogramme du NMC333 obtenu à 875°C.*

Le NMC333 obtenu à 900°C est le même matériau que sur la Figure A-3.

## Annexes

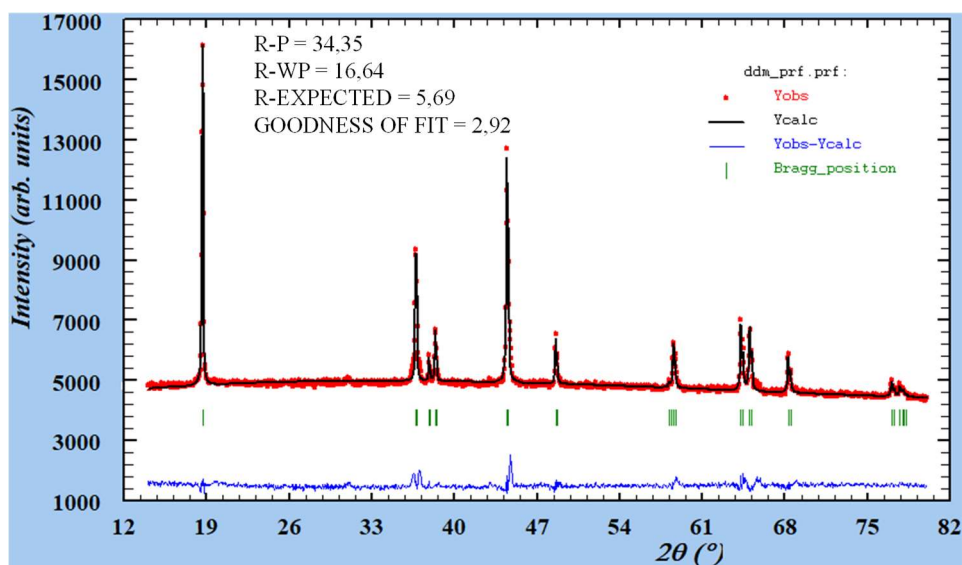


Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,981(1)
Ni	3b	0	0	0,5	0,018(9)
Ni	3a	0	0	0	0,329(5)
Mn	3a	0	0	0	0,324(1)
Co	3a	0	0	0	0,334(1)
O	6c	0	0	0,2586(9)	1

*Figure A-7 : Affinement du diffractogramme du NMC333 obtenu à 925°C.*

Le NMC333 obtenu à 950°C est le même matériau que sur la Figure A-2.

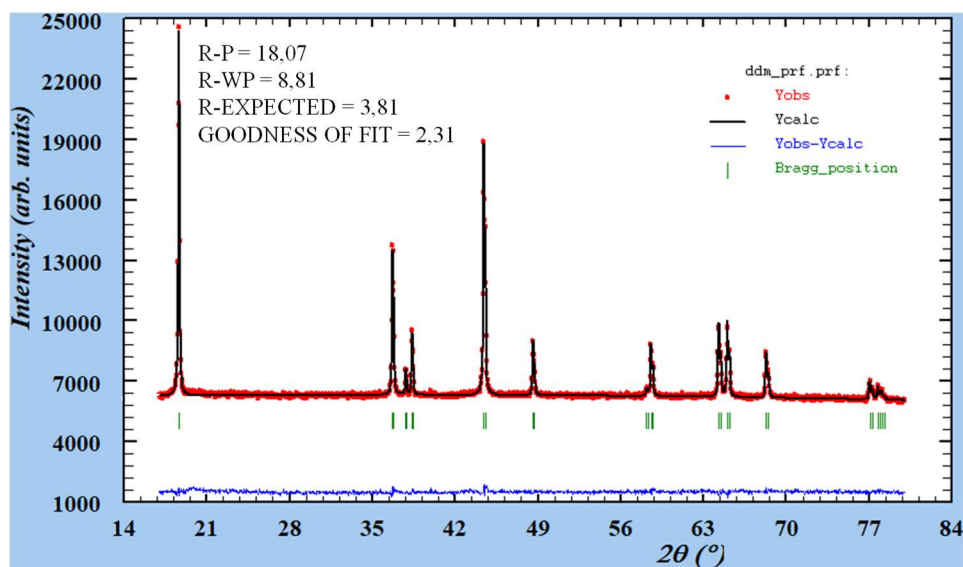
## Annexes



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,965(7)
Ni	3b	0	0	0,5	0,034(2)
Ni	3a	0	0	0	0,336(2)
Mn	3a	0	0	0	0,324(3)
Co	3a	0	0	0	0,334(1)
O	6c	0	0	0,2578(3)	1

*Figure A-8 : Affinement du diffractogramme du NMC333 obtenu à 1000°C.*

## A-1-4- Différence d'excès de lithium

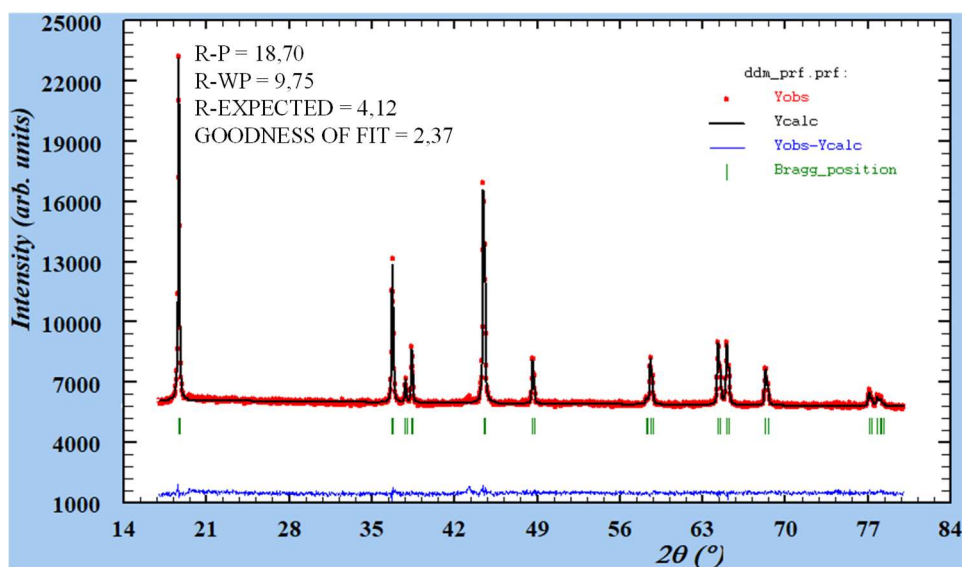


Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,962(3)
Ni	3b	0	0	0,5	0,037(7)
Ni	3a	0	0	0	0,344(4)
Mn	3a	0	0	0	0,324(3)
Co	3a	0	0	0	0,334(2)
O	6c	0	0	0,2583(2)	1

Figure A-9 : Affinement du diffractogramme du NMC333 obtenu avec 0% d'excès de lithium.



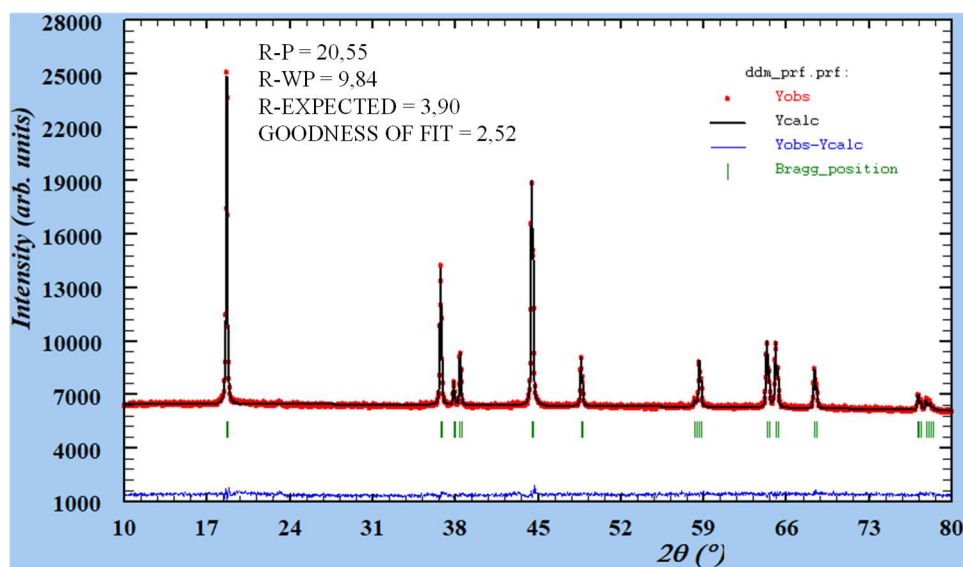
## Annexes



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,977(9)
Ni	3b	0	0	0,5	0,022(1)
Ni	3a	0	0	0	0,338(0)
Mn	3a	0	0	0	0,324(3)
Co	3a	0	0	0	0,334(1)
O	6c	0	0	0,2586(1)	1

Figure A-10 : Affinement du diffractogramme du NMC333 obtenu avec 2,5% d'excès de lithium.

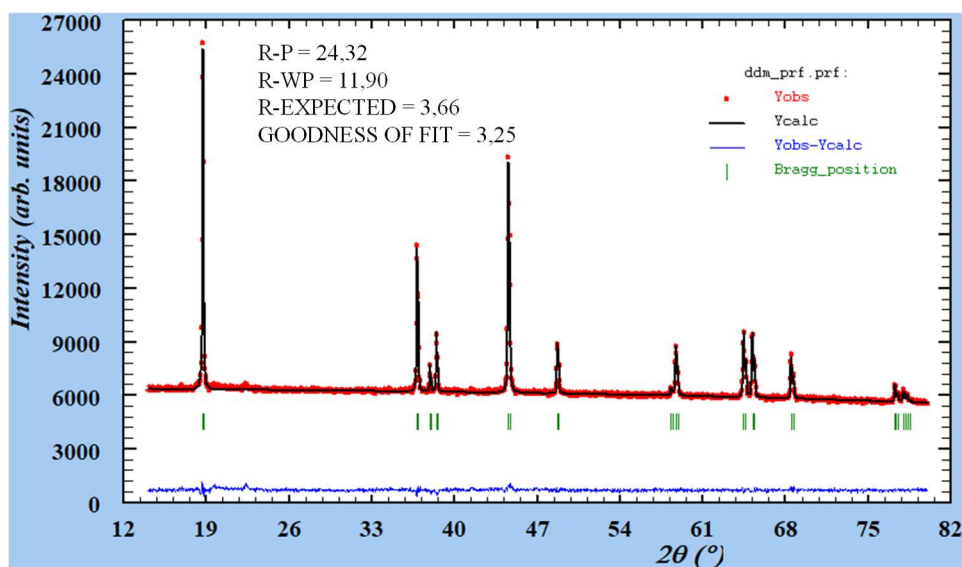
## Annexes



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,980(9)
Ni	3b	0	0	0,5	0,019(1)
Ni	3a	0	0	0	0,331(7)
Mn	3a	0	0	0	0,324(3)
Co	3a	0	0	0	0,332(2)
O	6c	0	0	0,2585(0)	1

Figure A-11 : Affinement du diffractogramme du NMC333 obtenu avec 5% d'excès de lithium.

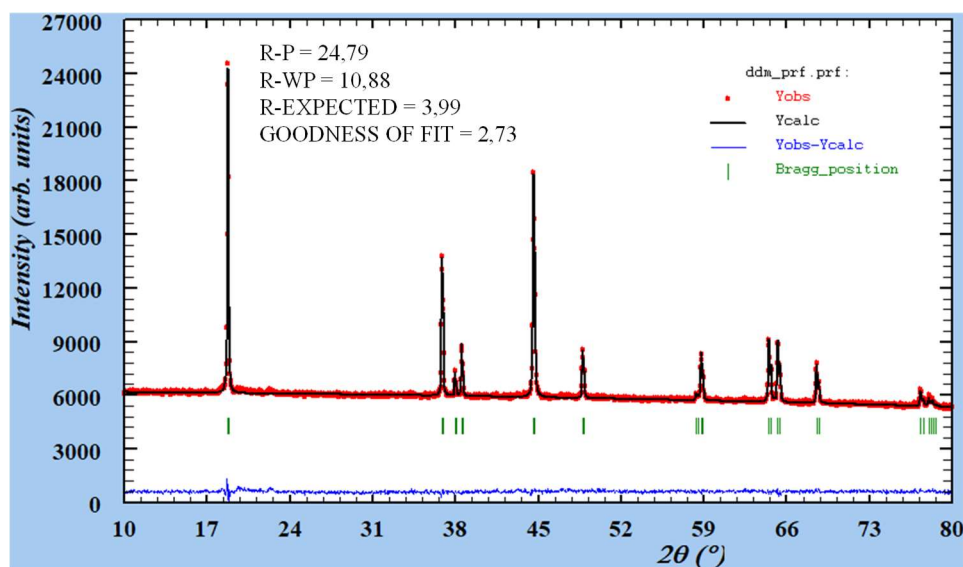
## Annexes



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,980(7)
Ni	3b	0	0	0,5	0,019(3)
Ni	3a	0	0	0	0,340(1)
Mn	3a	0	0	0	0,324(0)
Co	3a	0	0	0	0,334(0)
O	6c	0	0	0,2598(8)	1

Figure A-12 : Affinement du diffractogramme du NMC333 obtenu avec 8% d'excès de lithium.

## Annexes

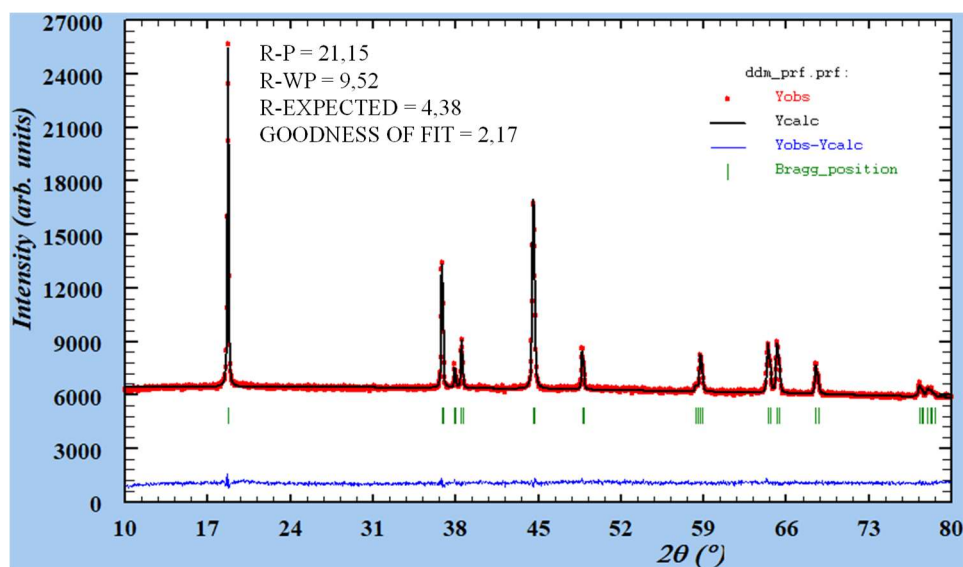


Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,980(2)
Ni	3b	0	0	0,5	0,019(8)
Ni	3a	0	0	0	0,329(5)
Mn	3a	0	0	0	0,324(1)
Co	3a	0	0	0	0,334(1)
O	6c	0	0	0,2588(4)	1

Figure A-13 : Affinement du diffractogramme du NMC333 obtenu avec 10% d'excès de lithium.

Le NMC333 obtenu avec 13% d'excès de lithium est le même matériau que sur la Figure A-3.

## A-1-5- NMC333 commercial de référence (Targray)

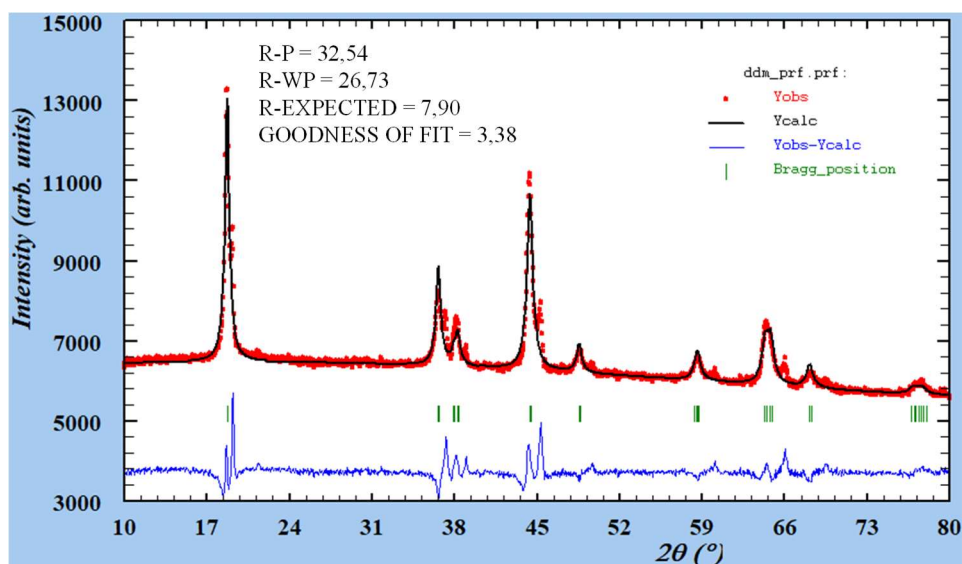


Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,991(9)
Ni	3b	0	0	0,5	0,008(1)
Ni	3a	0	0	0	0,333(3)
Mn	3a	0	0	0	0,333(3)
Co	3a	0	0	0	0,328(6)
O	6c	0	0	0,2590(6)	1

Figure A-14 : Affinement du diffractogramme du NMC333 synthétisé par coprécipitation de Targray.

## A-2- Affinements des diffractogrammes par la méthode Rietveld des NMC622 et des NMC811 utilisés

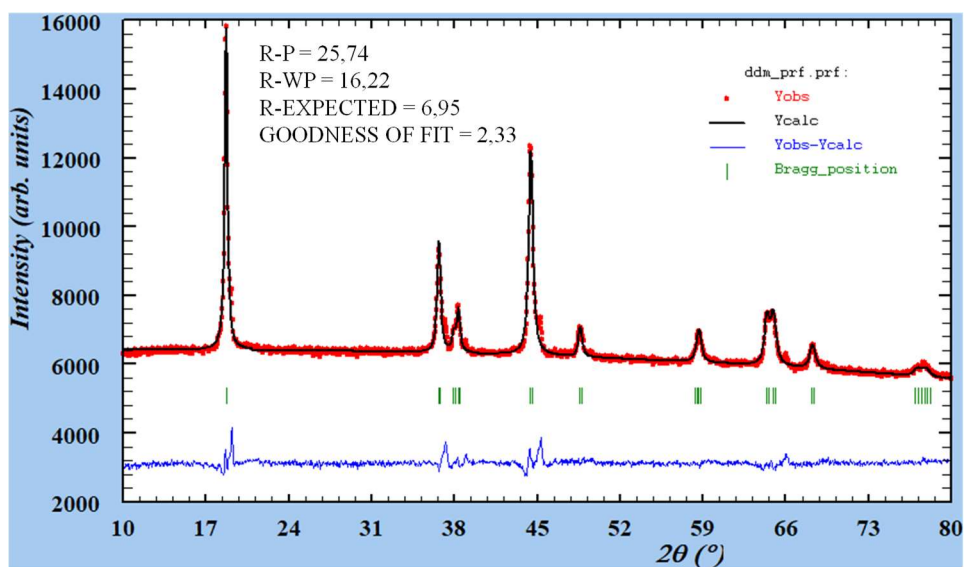
### A-2-1- Différence de température du NMC622



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,924(9)
Ni	3b	0	0	0,5	0,075(1)
Ni	3a	0	0	0	0,594(0)
Mn	3a	0	0	0	0,199(2)
Co	3a	0	0	0	0,200(0)
O	6c	0	0	0,2614(2)	1

Figure A-15 : Affinement du diffractogramme du NMC622 obtenu à 650°C.

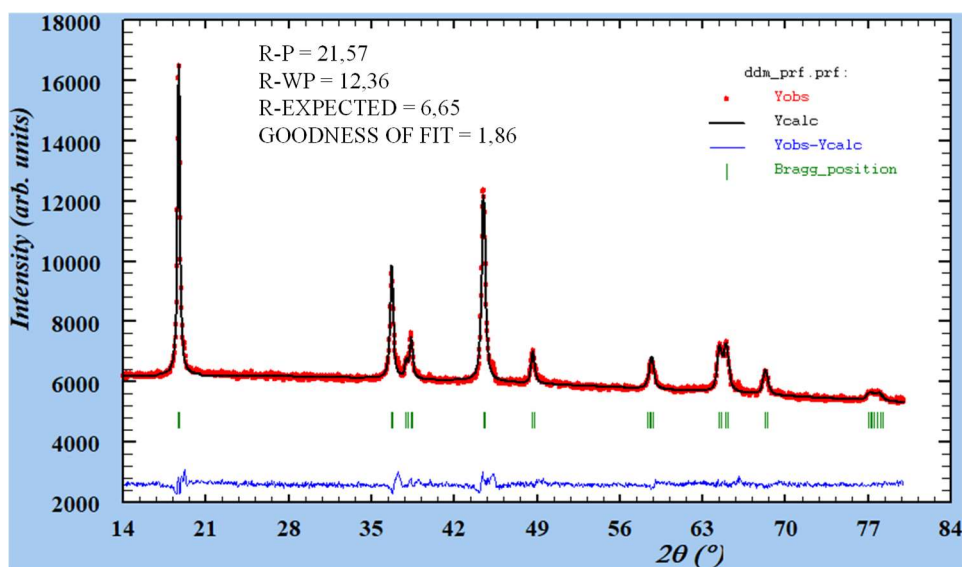
## Annexes



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,943(3)
Ni	3b	0	0	0,5	0,056(7)
Ni	3a	0	0	0	0,574(7)
Mn	3a	0	0	0	0,199(9)
Co	3a	0	0	0	0,200(0)
O	6c	0	0	0,2597(5)	1

*Figure A-16 : Affinement du diffractogramme du NMC622 obtenu à 700°C.*

## Annexes

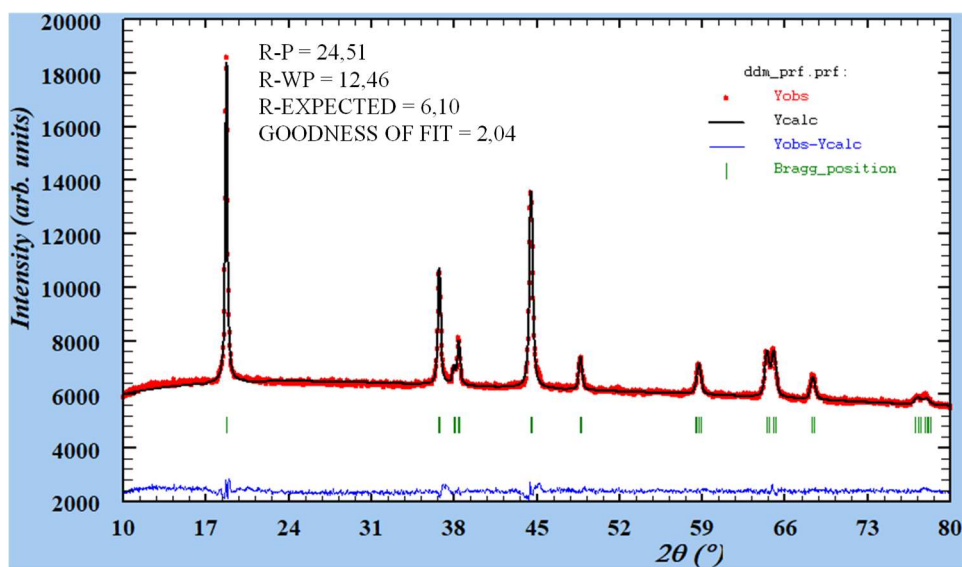


Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,955(5)
Ni	3b	0	0	0,5	0,044(5)
Ni	3a	0	0	0	0,528(4)
Mn	3a	0	0	0	0,199(8)
Co	3a	0	0	0	0,199(9)
O	6c	0	0	0,2598(8)	1

*Figure A-17 : Affinement du diffractogramme du NMC622 obtenu à 725°C.*



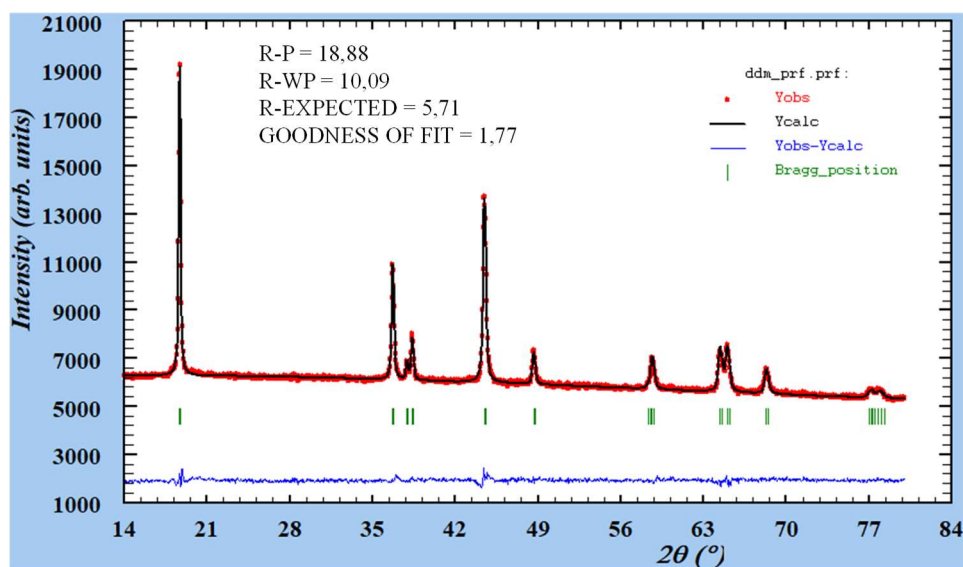
## Annexes



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,957(2)
Ni	3b	0	0	0,5	0,042(8)
Ni	3a	0	0	0	0,580(4)
Mn	3a	0	0	0	0,199(9)
Co	3a	0	0	0	0,200(0)
O	6c	0	0	0,2591(7)	1

*Figure A-18 : Affinement du diffractogramme du NMC622 obtenu à 750°C.*

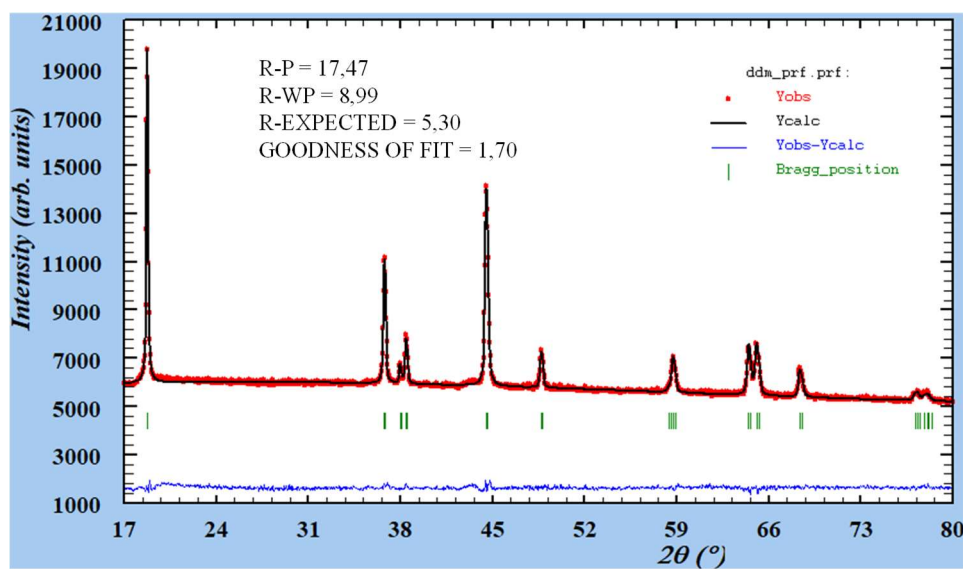
## Annexes



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,968(3)
Ni	3b	0	0	0,5	0,031(7)
Ni	3a	0	0	0	0,591(9)
Mn	3a	0	0	0	0,199(9)
Co	3a	0	0	0	0,200(0)
O	6c	0	0	0,2591(9)	1

*Figure A-19 : Affinement du diffractogramme du NMC622 obtenu à 775°C.*

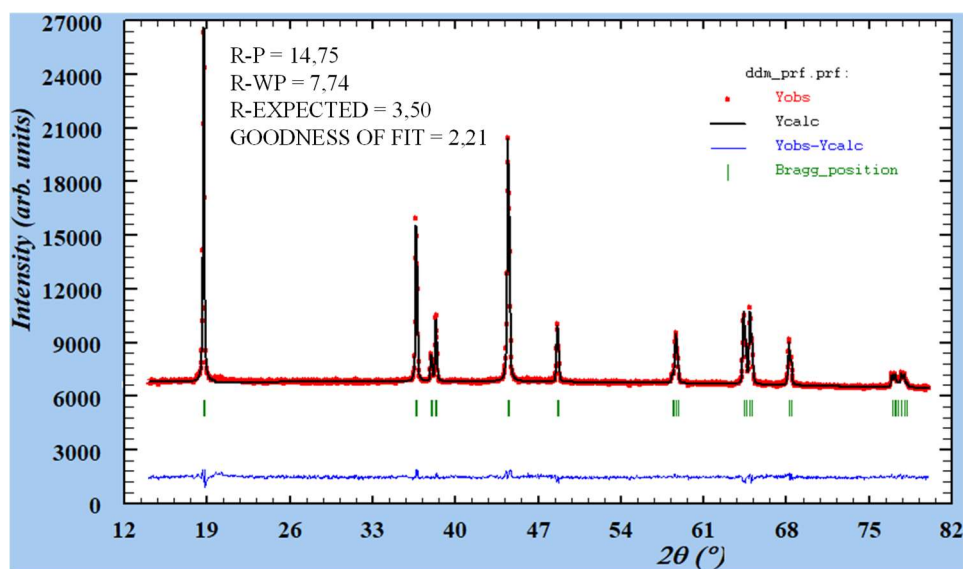
## Annexes



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,971(1)
Ni	3b	0	0	0,5	0,028(9)
Ni	3a	0	0	0	0,589(9)
Mn	3a	0	0	0	0,199(9)
Co	3a	0	0	0	0,200(0)
O	6c	0	0	0,2584(8)	1

*Figure A-20 : Affinement du diffractogramme du NMC622 obtenu à 800°C.*

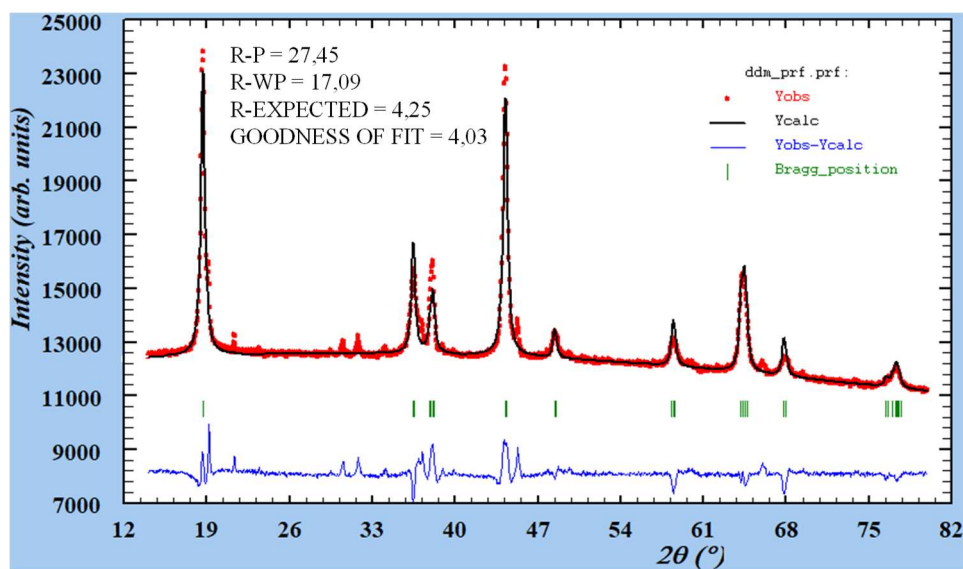
## Annexes



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,963(6)
Ni	3b	0	0	0,5	0,036(4)
Ni	3a	0	0	0	0,584(4)
Mn	3a	0	0	0	0,199(9)
Co	3a	0	0	0	0,199(9)
O	6c	0	0	0,2562(9)	1

Figure A-21 : Affinement du diffractogramme du NMC622 synthétisé par coprécipitation de Targray.

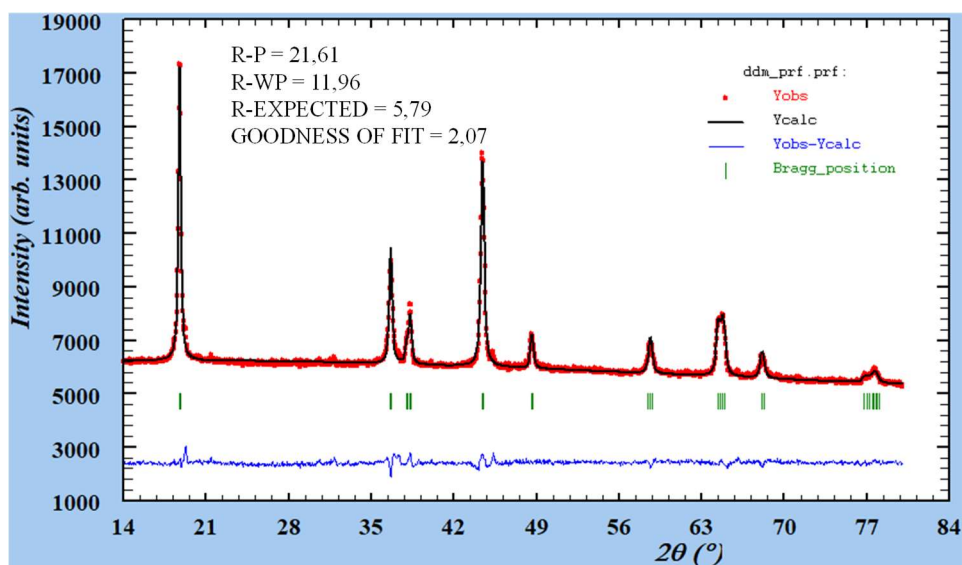
## A-2-2- Différence de température du NMC811

A-2-2-a – Précurseur  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 

Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,862(9)
Ni	3b	0	0	0,5	0,137(1)
Ni	3a	0	0	0	0,768(4)
Mn	3a	0	0	0	0,099(6)
Co	3a	0	0	0	0,099(9)
O	6c	0	0	0,2613(1)	1

Figure A-22 : Affinement du diffractogramme du NMC811 obtenu à 650°C( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).

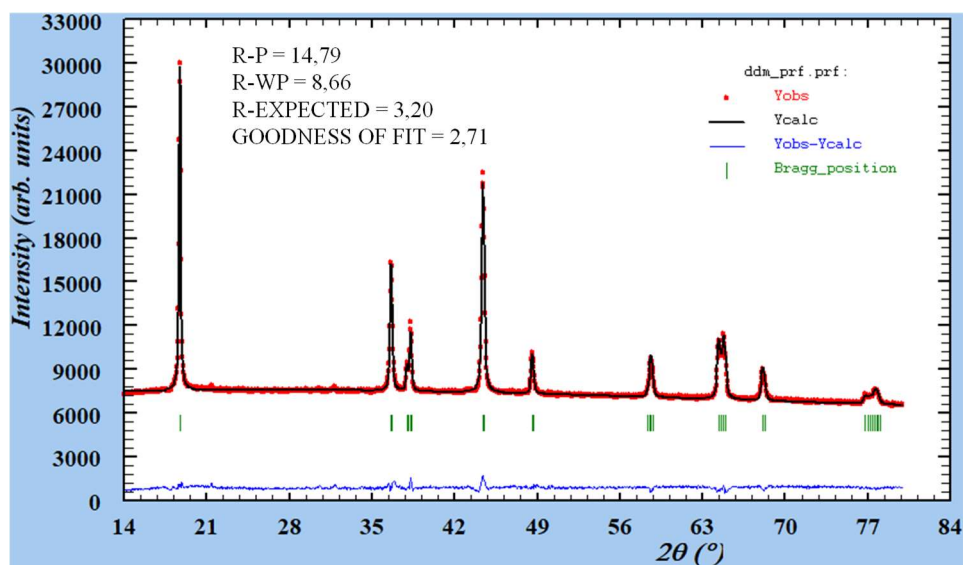
## Annexes



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,939(8)
Ni	3b	0	0	0,5	0,060(2)
Ni	3a	0	0	0	0,777(8)
Mn	3a	0	0	0	0,099(9)
Co	3a	0	0	0	0,100(0)
O	6c	0	0	0,2595(1)	1

Figure A-23 : Affinement du diffractogramme du NMC811 obtenu à 700°C ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).

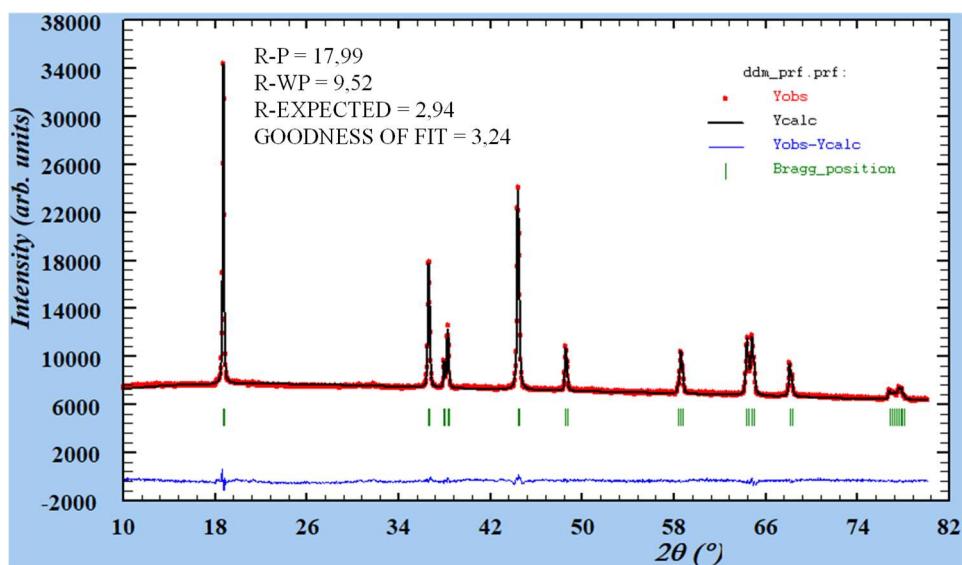
## Annexes



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,947(9)
Ni	3b	0	0	0,5	0,052(0)
Ni	3a	0	0	0	0,785(4)
Mn	3a	0	0	0	0,099(8)
Co	3a	0	0	0	0,100(0)
O	6c	0	0	0,2591(0)	1

Figure A-24 : Affinement du diffractogramme du NMC811 obtenu à 750°C ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).

## Annexes

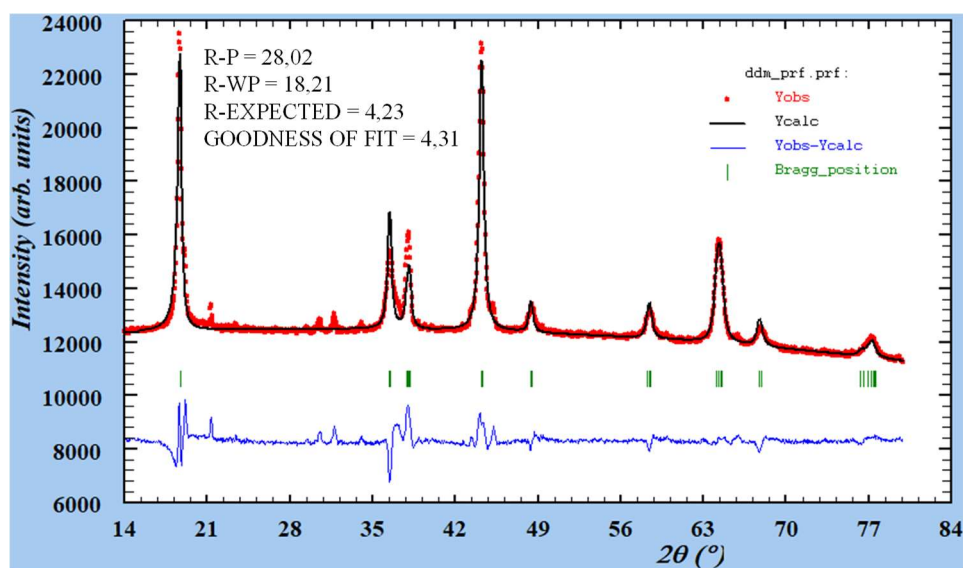


Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,954(5)
Ni	3b	0	0	0,5	0,045(5)
Ni	3a	0	0	0	0,782(2)
Mn	3a	0	0	0	0,099(9)
Co	3a	0	0	0	0,100(0)
O	6c	0	0	0,2589(5)	1

Figure A-25 : Affinement du diffractogramme du NMC811 obtenu à 800°C ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).



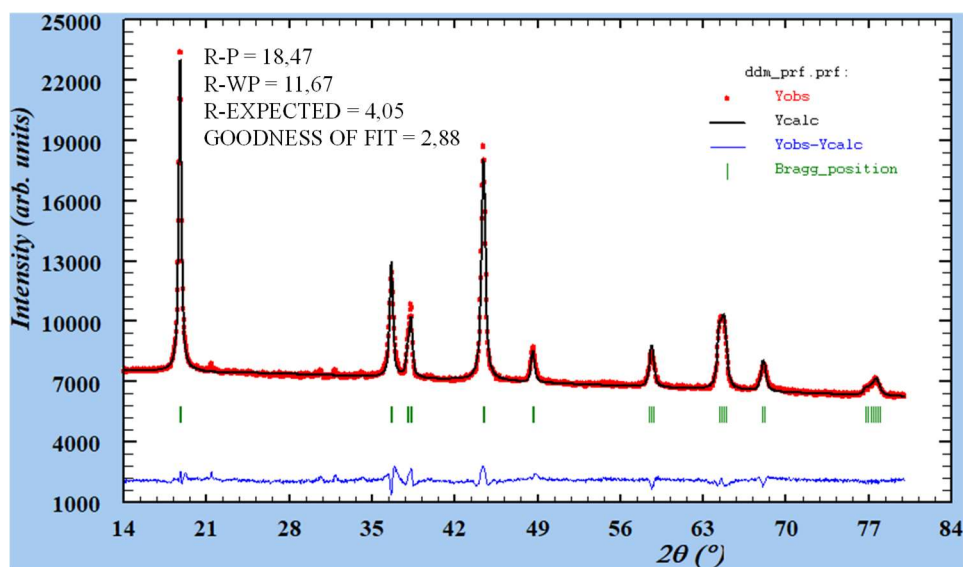
## A-2-2-b – Précurseur LiOH



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,841(0)
Ni	3b	0	0	0,5	0,158(9)
Ni	3a	0	0	0	0,756(6)
Mn	3a	0	0	0	0,099(8)
Co	3a	0	0	0	0,099(9)
O	6c	0	0	0,2597(2)	1

Figure A-26 : Affinement du diffractogramme du NMC811 obtenu à 650°C (LiOH).

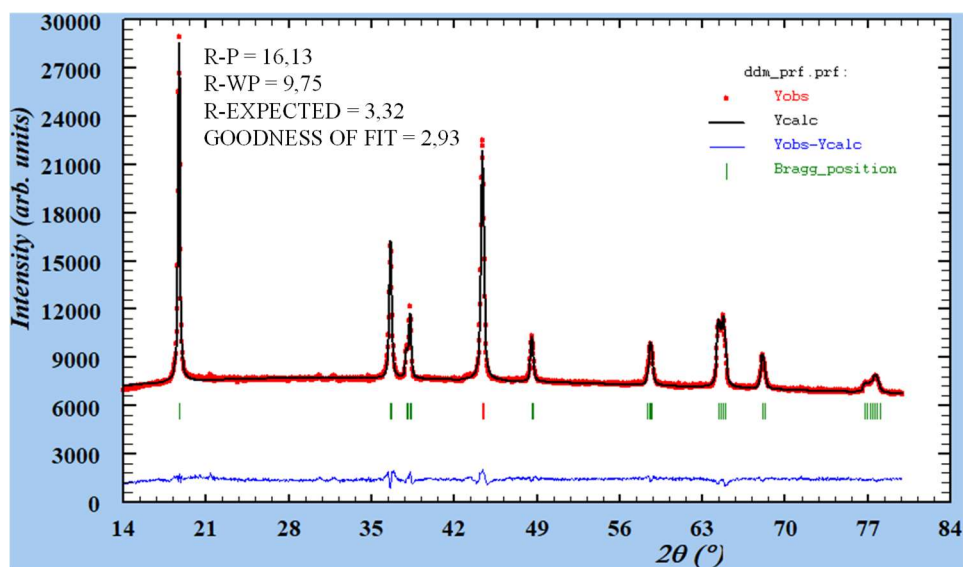
## Annexes



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,917(1)
Ni	3b	0	0	0,5	0,082(9)
Ni	3a	0	0	0	0,762(7)
Mn	3a	0	0	0	0,099(8)
Co	3a	0	0	0	0,100(0)
O	6c	0	0	0,2610(1)	1

Figure A-27 : Affinement du diffractogramme du NMC811 obtenu à 700°C (LiOH).

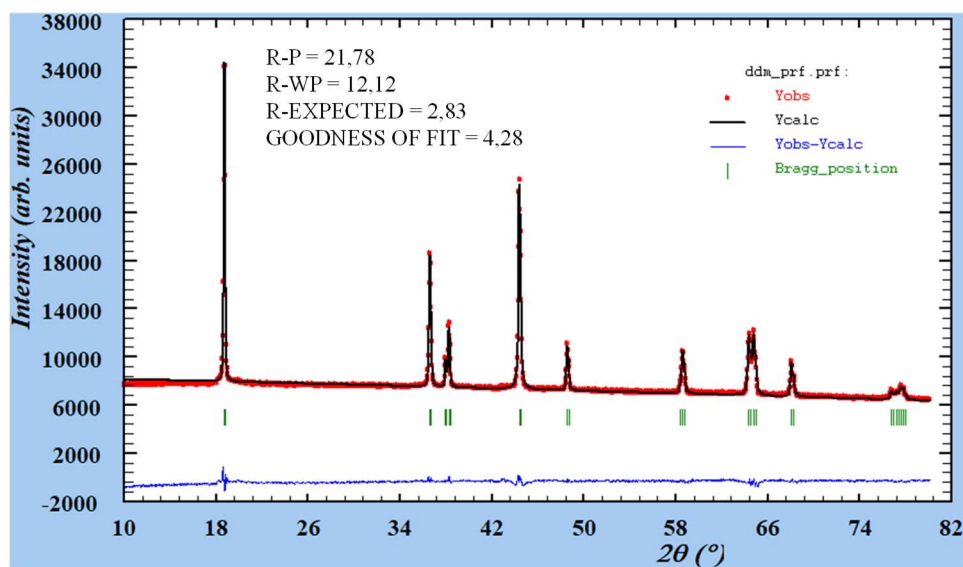
## Annexes



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,936(1)
Ni	3b	0	0	0,5	0,063(9)
Ni	3a	0	0	0	0,771(7)
Mn	3a	0	0	0	0,099(8)
Co	3a	0	0	0	0,100(0)
O	6c	0	0	0,2581(2)	1

*Figure A-28 : Affinement du diffractogramme du NMC811 obtenu à 750°C (LiOH).*

## Annexes

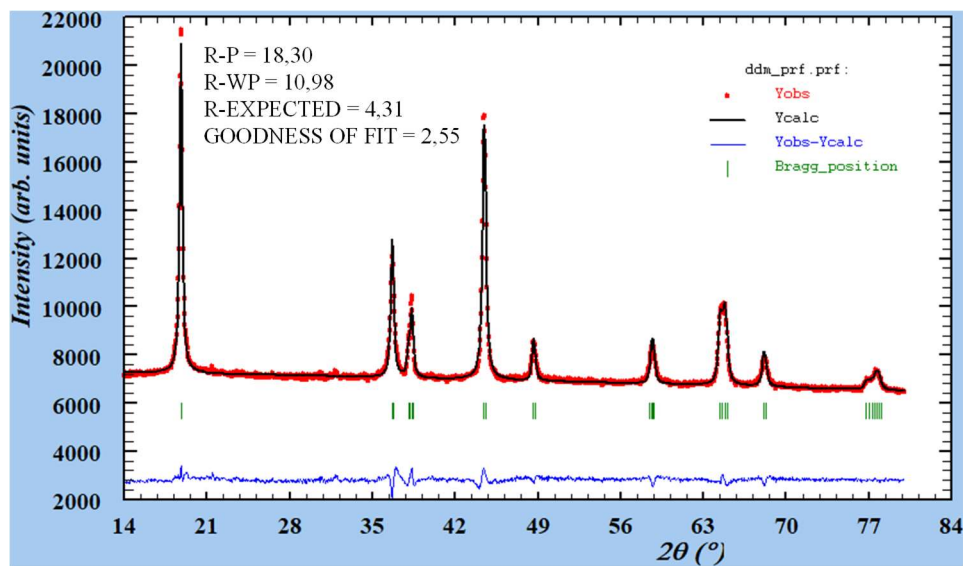


Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,953(2)
Ni	3b	0	0	0,5	0,046(8)
Ni	3a	0	0	0	0,778(9)
Mn	3a	0	0	0	0,099(9)
Co	3a	0	0	0	0,100(0)
O	6c	0	0	0,2588(7)	1

*Figure A-29 : Affinement du diffractogramme du NMC811 obtenu à 800°C (LiOH).*

### A-2-3- Différence des billes de broyage ultrafin

Le NMC811 obtenu avec des billes de 1 mm est le même matériau que sur la Figure A-23.



Atome	Position Wyckoff	x	y	z	Occ.
Li	3b	0	0	0,5	0,931(1)
Ni	3b	0	0	0,5	0,068(9)
Ni	3a	0	0	0	0,762(5)
Mn	3a	0	0	0	0,099(9)
Co	3a	0	0	0	0,100(0)
O	6c	0	0	0,2602(4)	1

Figure A-30 : Affinement du diffractogramme du NMC811 obtenu avec des billes de 0,3 mm.

# **Bibliographie**



## Bibliographie

- [1] United Nation Climate Change, “L’accord de Paris,” 2021. [Online]. Available: <https://unfccc.int/fr/processus-et-reunions/l-accord-de-paris/l-accord-de-paris>.
- [2] M. Baude, A. Colin, J. Duvernoy, and A. Foussard, *DataLab : chiffres clés du climat (France, europe et monde)*, Ministère. 2021.
- [3] Ministère de la transition écologique, “Développer l’automobile propre et les voitures électriques,” 2021. [Online]. Available: <https://www.ecologie.gouv.fr/developper-l-automobile-propre-et-voitures-electriques>.
- [4] RTE, “Bilan électrique 2020,” *RTE Fr.*, 2021.
- [5] International Energy Agency, “Poland,” *IEA*, 2021.
- [6] Nicolas Meunier, “Batteries : objets incontournables de la transition énergétique, mais à utiliser avec modération,” *Carbone4*, 2021.
- [7] Commission Européenne, “European Battery Alliance,” *Eur. Comm.*, 2021.
- [8] C. Pillot, “The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2018-2030,” 2019.
- [9] J.-M. Tarascon and M. Armand, “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries,” in *Materials for Sustainable Energy*, Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010, pp. 171–179.
- [10] SIG Energy Technology, “LITHIUM BATTERIES: WHICH TECHNOLOGIES FOR WHICH USES?,” 2021. [Online]. Available: <https://www.sig-innotech.com/en/events/which-technologies-for-which-uses-1>. [Accessed: 25-Feb-2022].
- [11] J. Vaïssette, “Batterie lithium-ion : tout (vraiment tout) ce que vous devez savoir,” 2021. [Online]. Available: <https://construire-sa-moto-electrique.org/batterie/lithium-ion#situation>. [Accessed: 09-Mar-2022].
- [12] W. Li, E. M. Erickson, and A. Manthiram, “High-nickel layered oxide cathodes for lithium-based automotive batteries,” *Nat. Energy*, vol. 5, no. 1, pp. 26–34, Jan. 2020.
- [13] M. Greenwood, M. Wentker, and J. Leker, “A bottom-up performance and cost assessment of lithium-ion battery pouch cells utilizing nickel-rich cathode active materials and silicon-graphite composite anodes,” *J. Power Sources Adv.*, vol. 9, p. 100055, Jun. 2021.
- [14] A. Volta, “XVII. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K.B. P. R.,” *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 90, no. 1800, pp. 403–431, Jan. 1800.
- [15] Targray Technology International, “Battery Electrolyte Solutions,” 2020. [Online]. Available: <https://www.targray.com/li-ion-battery/electrolyte>. [Accessed: 08-Apr-2020].
- [16] W. Xu *et al.*, “Lithium metal anodes for rechargeable batteries,” *Energy and Environmental Science*. 2014.
- [17] M. Topsoe, A. Wendsjo, and S. Yde-Andersen, “Method of making polymer electrolyte electrochemical cells,” 1998.
- [18] J. Liu, D. Xie, W. Shi, and P. Cheng, “Coordination compounds in lithium storage and lithium-ion transport,” *Chemical Society Reviews*. 2020.
- [19] Z. Wu, J. Xie, Z. J. Xu, S. Zhang, and Q. Zhang, “Recent progress in metal–organic polymers as promising electrodes for lithium/sodium rechargeable batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 9, pp. 4259–4290, 2019.
- [20] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, “Li-ion battery materials: Present and future,” *Materials Today*. 2015.
- [21] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, and I. Honma, “Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 8, pp. 2277–2282, Aug. 2008.



## Bibliographie

- [22] Z. Xiong, Y. Yun, and H.-J. Jin, "Applications of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anodes," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 3, pp. 1138–1158, Mar. 2013.
- [23] D. Barreca *et al.*, "Cobalt Oxide Nanomaterials by Vapor-Phase Synthesis for Fast and Reversible Lithium Storage," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 21, pp. 10054–10060, Jun. 2010.
- [24] H. Senoh *et al.*, "Gallium (III) sulfide as an active material in lithium secondary batteries," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 13, pp. 5631–5636, Jul. 2011.
- [25] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, and M. R. Palacín, "Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. E170–E192, Sep. 2010.
- [26] B. Flamme *et al.*, "Guidelines to design organic electrolytes for lithium-ion batteries: Environmental impact, physicochemical and electrochemical properties," *Green Chemistry*. 2017.
- [27] M. S. Whittingham, "Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry," *Science (80-. )*, vol. 192, no. 4244, pp. 1126–1127, Jun. 1976.
- [28] M. S. Whittingham, Fanwood, and N.J., "Chalcogenide battery," *Exxon Res. Eng. Co.*, pp. 1–5, 1977.
- [29] M. Armand, "Electrolytes formés de solutions solides de closoboranes dans un matériau macromoléculaire plastique et générateur électrochimique contenant de tels électrolytes," 1982.
- [30] Y. Nishi, H. Azuma, and A. Omaru, "Non aqueous electrolyte cell," 29-Aug-1989.
- [31] H. Ben youcef, O. Garcia-Calvo, N. Lago, S. Devaraj, and M. Armand, "Cross-Linked Solid Polymer Electrolyte for All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries," *Electrochim. Acta*, 2016.
- [32] M. N. Golovin, D. R. Shackleton, and R. D. Moulton, "Solid, solvent-containing electrolytes and electrolytic cells produced therefrom," 1992.
- [33] D. W. Murphy, F. J. Di Salvo, J. N. Carides, and J. V. Waszczak, "Topochemical reactions of rutile related structures with lithium," *Mater. Res. Bull.*, 1978.
- [34] L. Aldon *et al.*, "Chemical and electrochemical Li-insertion into the Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> spinel," *Chem. Mater.*, 2004.
- [35] B. Scrosati and J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future," *Journal of Power Sources*. 2010.
- [36] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, "Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density," *Mater. Res. Bull.*, 1980.
- [37] A. Yoshino, K. Sanekika, and T. Nakajima, "US4668595A," 1985.
- [38] K. Xu, "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries," *Chem. Rev.*, 2004.
- [39] S. Payandeh, D. Goonetilleke, M. Bianchini, J. Janek, and T. Brezesinski, "Single versus poly-crystalline layered oxide cathode materials for solid-state battery applications - a short review article," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 31, p. 100877, Feb. 2022.
- [40] Y. Zhang, X. Zhang, S. R. P. Silva, B. Ding, P. Zhang, and G. Shao, "Lithium–Sulfur Batteries Meet Electrospinning: Recent Advances and the Key Parameters for High Gravimetric and Volume Energy Density," *Adv. Sci.*, vol. 9, no. 4, p. 2103879, Feb. 2022.
- [41] V. Gabaudan, R. Berthelot, L. Stievano, and L. Monconduit, "Inside the Alloy Mechanism of Sb and Bi Electrodes for K-Ion Batteries," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 32, pp. 18266–18273, Aug. 2018.
- [42] F. Murgia, E. T. Weldekidan, L. Stievano, L. Monconduit, and R. Berthelot, "First investigation of indium-based electrode in Mg battery," *Electrochem. commun.*, vol. 60, pp. 56–59, Nov. 2015.

## Bibliographie

- [43] L. Grande *et al.*, “The Lithium/Air Battery: Still an Emerging System or a Practical Reality?,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 5, pp. 784–800, Feb. 2015.
- [44] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, and C. Capiglia, “Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 421–443, Jul. 2014.
- [45] H. Ikeda, T. Saito, and H. Tamura, “Manganese dioxide symposium,” in *Cleveland Section of the Electrochemical Society*, 1975, p. 384.
- [46] J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen, and D. Bresser, “The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, no. 11, pp. 5387–5416, 2020.
- [47] B. N. Loeffler, D. Bresser, S. Passerini, and M. Copley, “Secondary Lithium-Ion Battery Anodes: From First Commercial Batteries to Recent Research Activities,” *Johnson Matthey Technol. Rev.*, vol. 59, no. 1, pp. 34–44, Jan. 2015.
- [48] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novák, “Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries,” *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 10, pp. 725–763, Jul. 1998.
- [49] D. Bresser, E. Paillard, and S. Passerini, *Advances in Batteries for Medium and Large-scale Energy Storage*. 2014.
- [50] M. Winter and J. O. Besenhard, *Handbook of battery materials*. 1999.
- [51] K. Zaghib, A. Mauger, H. Groult, J. Goodenough, and C. Julien, “Advanced Electrodes for High Power Li-ion Batteries,” *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 3, pp. 1028–1049, Mar. 2013.
- [52] B. Koo *et al.*, “Hollow Iron Oxide Nanoparticles for Application in Lithium Ion Batteries,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 5, pp. 2429–2435, May 2012.
- [53] S. Boyanov, K. Annou, C. Villevieille, M. Pelosi, D. Zitoun, and L. Monconduit, “Nanostructured transition metal phosphide as negative electrode for lithium-ion batteries,” *Ionics (Kiel)*, vol. 14, no. 3, pp. 183–190, Jun. 2008.
- [54] N. Pereira, M. Balasubramanian, L. Dupont, J. McBreen, L. C. Klein, and G. G. Amatucci, “The Electrochemistry of Germanium Nitride with Lithium,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 8, p. A1118, 2003.
- [55] Z. Peiping *et al.*, “Utilization of pelagic clay to prepare porous silicon as negative electrode for lithium-ion batteries,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 642, p. 128605, Jun. 2022.
- [56] D. Liu *et al.*, “Group IVA Element (Si, Ge, Sn)-Based Alloying/Dealloying Anodes as Negative Electrodes for Full-Cell Lithium-Ion Batteries,” *Small*, vol. 13, no. 45, p. 1702000, Dec. 2017.
- [57] Q. Li *et al.*, “In Situ TEM on the Reversibility of Nanosized Sn Anodes during the Electrochemical Reaction,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 14, pp. 4102–4108, Jul. 2014.
- [58] J. Qin, X. Wang, M. Cao, and C. Hu, “Germanium Quantum Dots Embedded in N-Doping Graphene Matrix with Sponge-Like Architecture for Enhanced Performance in Lithium-Ion Batteries,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 31, pp. 9675–9682, Jul. 2014.
- [59] X. Su *et al.*, “Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 1, p. 1300882, Jan. 2014.
- [60] R. Teki *et al.*, “Nanostructured Silicon Anodes for Lithium Ion Rechargeable Batteries,” *Small*, vol. 5, no. 20, pp. 2236–2242, Oct. 2009.
- [61] S. S. Zhang, “A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 162, no. 2, pp. 1379–1394, Nov. 2006.
- [62] N. Liu *et al.*, “A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 3, pp. 187–192, Mar. 2014.

## Bibliographie

- [63] J. Sourice *et al.*, “One-Step Synthesis of Si@C Nanoparticles by Laser Pyrolysis: High-Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 12, pp. 6637–6644, Apr. 2015.
- [64] J. W. Choi and D. Aurbach, “Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 4, p. 16013, Apr. 2016.
- [65] Ecocompare, “Batteries, les technologies,” 2009. [Online]. Available: [https://www.ecocompare.com/Batteries--les-technologies\\_d17.html](https://www.ecocompare.com/Batteries--les-technologies_d17.html). [Accessed: 20-Apr-2021].
- [66] J. Kalhoff, G. G. Eshetu, D. Bresser, and S. Passerini, “Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives,” *ChemSusChem*, vol. 8, no. 13, pp. 2154–2175, Jul. 2015.
- [67] X. Yu and A. Manthiram, “Electrode–electrolyte interfaces in lithium-based batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 3, pp. 527–543, 2018.
- [68] D. Li *et al.*, “Temperature-dependent cycling performance and ageing mechanisms of C6/LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 batteries,” *J. Power Sources*, vol. 396, pp. 444–452, Aug. 2018.
- [69] E. Peled, D. Golodnitsky, and G. Ardel, “Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 8, pp. L208–L210, Aug. 1997.
- [70] K. Kang, “Solid electrolyte interphase: A necessary evil,” 2015. [Online]. Available: [https://e2e.ti.com/blogs\\_/archives/b/fullycharged/posts/solid-electrolyte-interphase-a-necessary-evil](https://e2e.ti.com/blogs_/archives/b/fullycharged/posts/solid-electrolyte-interphase-a-necessary-evil). [Accessed: 21-Apr-2021].
- [71] S. Bhattacharya, A. R. Riahi, and A. T. Alpas, “Thermal cycling induced capacity enhancement of graphite anodes in lithium-ion cells,” *Carbon N. Y.*, vol. 67, pp. 592–606, Feb. 2014.
- [72] S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, “EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1636–1640, Jan. 2006.
- [73] Nedo, “次世代自動車用蓄電池技術開発,” 2008.
- [74] C. Chen *et al.*, “Interface Aspects in All-Solid-State Li-Based Batteries Reviewed,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 13, p. 2003939, Apr. 2021.
- [75] J. Vetter *et al.*, “Ageing mechanisms in lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 147, no. 1–2, pp. 269–281, Sep. 2005.
- [76] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, “Lithium insertion into manganese spinels,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 18, no. 4, pp. 461–472, Apr. 1983.
- [77] T. Numata, C. Amemiya, J. Iriyama, T. Miura, and M. Shirakata, “Advantages of blended electrode for lithium-ion rechargeable batteries,” *NEC Res. Dev.*, 2000.
- [78] M. M. Thackeray, “Exploiting the Spinel Structure for Li-ion Battery Applications: A Tribute to John B. Goodenough,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 2, p. 2001117, Jan. 2021.
- [79] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, “Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, pp. 1188–1194, Apr. 1997.
- [80] E. J. Berg, C. Villevieille, D. Streich, S. Trabesinger, and P. Novák, “Rechargeable Batteries: Grasping for the Limits of Chemistry,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 14, pp. A2468–A2475, 2015.
- [81] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, and G. Pasaoglu, “The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 89, pp. 292–308, Jun. 2018.
- [82] S. Xiong, J. Ji, and X. Ma, “Comparative Life Cycle Energy and GHG Emission Analysis

## Bibliographie

- for BEVs and PhEVs: A Case Study in China,” *Energies*, vol. 12, no. 5, p. 834, Mar. 2019.
- [83] F. Barontini, “Tesla change de batterie sur toutes les versions standards,” *Inside EVs*, 2021. [Online]. Available: <https://insideevs.fr/news/542858/tesla-batterie-lfp-model3-modely/>.
- [84] V. Aravindan, J. Gnanaraj, Y. S. Lee, and S. Madhavi, “LiMnPO<sub>4</sub> - A next generation cathode material for lithium-ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, 2013.
- [85] Z. Gong and Y. Yang, “Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries,” *Energy and Environmental Science*. 2011.
- [86] D. Morgan, A. Van der Ven, and G. Ceder, “Li Conductivity in Li<sub>x</sub>MPO<sub>4</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004.
- [87] M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher, and P. R. Slater, “Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO<sub>4</sub> olivine-type battery material,” *Chem. Mater.*, 2005.
- [88] P. Barpanda, “Pursuit of Sustainable Iron-Based Sodium Battery Cathodes: Two Case Studies,” *Chemistry of Materials*. 2016.
- [89] N. Recham *et al.*, “A 3.6 v lithium-based fluorosulphate insertion positive electrode for lithium-ion batteries,” *Nat. Mater.*, 2010.
- [90] M. Armand, C. Michot, N. Ravet, M. Simoneau, and P. Hovington, “Lithium insertion electrode materials based on orthosilicate derivatives,” US6085015A, 2000.
- [91] A. Nytén, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, and J. O. Thomas, “Electrochemical performance of Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> as a new Li-battery cathode material,” *Electrochem. commun.*, 2005.
- [92] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, and A. M. Sastry, “A review of conduction phenomena in Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 7904–7929, Dec. 2010.
- [93] F. Gao and Z. Tang, “Kinetic behavior of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode material for lithium-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 15, pp. 5071–5075, Jun. 2008.
- [94] R. Amin, C. Lin, and J. Maier, “Aluminium-doped LiFePO<sub>4</sub> single crystals : Part II. Ionic conductivity, diffusivity and defect model,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 24, p. 3524, 2008.
- [95] X. Li, Y. Xu, and C. Wang, “Suppression of Jahn-Teller distortion of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode,” *J. Alloys Compd.*, 2009.
- [96] R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, “Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells,” *Solid State Ionics*, 1994.
- [97] Y. K. Sun, D. W. Kim, and Y. M. Choi, “Synthesis and characterization of spinel LiMn<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub> for lithium/polymer battery applications,” *J. Power Sources*, 1999.
- [98] P. Arora, “Electrochemical Investigations of Cobalt-Doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, 1998.
- [99] H. Kawai, M. Nagata, M. Tabuchi, H. Tukamoto, and A. R. West, “Novel 5 V Spinel Cathode Li<sub>2</sub>FeMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> for Lithium Ion Batteries,” *Chem. Mater.*, 1998.
- [100] S. H. Oh, S. H. Jeon, W. Il Cho, C. S. Kim, and B. W. Cho, “Synthesis and characterization of the metal-doped high-voltage spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> by mechanochemical process,” *J. Alloys Compd.*, 2008.
- [101] L. Wang, H. Li, X. Huang, and E. Baudrin, “A comparative study of Fd-3m and P4332 ‘LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>,’” *Solid State Ionics*, vol. 193, no. 1, pp. 32–38, Jun. 2011.
- [102] J. Xiao *et al.*, “High-performance LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Spinel controlled by Mn<sup>3+</sup> concentration and site disorder,” *Adv. Mater.*, 2012.
- [103] N. M. Hagh, F. Cosandey, S. Rangan, R. Bartynski, and G. G. Amatucci,

## Bibliographie

- “Electrochemical Performance of Acid-Treated Nanostructured  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4-8}$  Spinel at Elevated Temperature,” *J. Electrochem. Soc.*, 2010.
- [104] R. Amin *et al.*, “Research advances on cobalt-free cathodes for Li-ion batteries - The high voltage  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  as an example,” *J. Power Sources*, vol. 467, p. 228318, Aug. 2020.
- [105] Y. K. Sun, K. J. Hong, J. Prakash, and K. Amine, “Electrochemical performance of nano-sized ZnO-coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel as 5 V materials at elevated temperatures,” *Electrochem. commun.*, 2002.
- [106] B. Huang, X. Li, Z. Wang, H. Guo, X. Xiong, and J. Wang, “A novel carbamide-assistant hydrothermal process for coating  $\text{Al}_2\text{O}_3$  onto  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  particles used for cathode material of lithium-ion batteries,” *J. Alloys Compd.*, 2014.
- [107] L. Baggetto, N. J. Dudney, and G. M. Veith, “Surface chemistry of metal oxide coated lithium manganese nickel oxide thin film cathodes studied by XPS,” *Electrochim. Acta*, 2013.
- [108] W. K. Shin, Y. S. Lee, and D. W. Kim, “Study on the cycling performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  electrodes modified by reactive  $\text{SiO}_2$  nanoparticles,” *J. Mater. Chem. A*, 2014.
- [109] J. Y. Shi, C. W. Yi, and K. Kim, “Improved electrochemical performance of  $\text{AlPO}_4$ -coated  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  electrode for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, 2010.
- [110] J. Huang and J. Luo, “A facile and generic method to improve cathode materials for lithium-ion batteries via utilizing nanoscale surface amorphous films of self-regulating thickness,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014.
- [111] Q. Wu, Y. Yin, S. Sun, X. Zhang, N. Wan, and Y. Bai, “Novel  $\text{AlF}_3$  surface modified spinel  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  for lithium-ion batteries: Performance characterization and mechanism exploration,” *Electrochim. Acta*, 2015.
- [112] Q. Wu *et al.*, “Improved electrochemical performance of spinel  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  through  $\text{MgF}_2$  nano-coating,” *Nanoscale*, 2015.
- [113] C. Delmas, C. Fouassier, and P. Hagenmuller, “Structural classification and properties of the layered oxides,” *Phys. B+C*, vol. 99, no. 1–4, pp. 81–85, Jan. 1980.
- [114] S. S. Zhang, “Problems and their origins of Ni-rich layered oxide cathode materials,” *Energy Storage Mater.*, vol. 24, pp. 247–254, Jan. 2020.
- [115] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, and H. A. Gasteiger, “Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 7, pp. A1361–A1377, 2017.
- [116] S. K. Jung *et al.*, “Understanding the degradation mechanisms of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode material in lithium ion batteries,” *Adv. Energy Mater.*, 2014.
- [117] J. Wandt, A. T. S. Freiberg, A. Ogrodnik, and H. A. Gasteiger, “Singlet oxygen evolution from layered transition metal oxide cathode materials and its implications for lithium-ion batteries,” *Mater. Today*, 2018.
- [118] X. Li *et al.*, “Optimal synthetic conditions for a novel and high performance Ni-rich cathode material of  $\text{LiNi}_{0.68}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.22}\text{O}_2$ ,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 2, no. 8, pp. 1772–1780, 2018.
- [119] J. Kim, H. Lee, H. Cha, M. Yoon, M. Park, and J. Cho, “Prospect and Reality of Ni-Rich Cathode for Commercialization,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 6, pp. 1–25, 2018.
- [120] H. Li, M. Cormier, N. Zhang, J. Inglis, J. Li, and J. R. Dahn, “Is Cobalt Needed in Ni-Rich Positive Electrode Materials for Lithium Ion Batteries?,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 4, pp. A429–A439, Feb. 2019.
- [121] M. Hou *et al.*, “Preparation of lithium-rich layered oxide micro-spheres using a slurry spray-drying process,” *J. Power Sources*, vol. 287, pp. 370–376, 2015.
- [122] P. Rozier and J.-M. Tarascon, “Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162,

## Bibliographie

- no. 14, pp. A2490–A2499, 2015.
- [123] P. K. Nayak *et al.*, “Review on Challenges and Recent Advances in the Electrochemical Performance of High Capacity Li- and Mn-Rich Cathode Materials for Li-Ion Batteries,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 8, pp. 1–16, 2018.
- [124] D. Becker *et al.*, “Surface Modification of Ni-Rich LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material by Tungsten Oxide Coating for Improved Electrochemical Performance in Lithium-Ion Batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019.
- [125] D. Mohanty *et al.*, “Modification of Ni-Rich FCG NMC and NCA Cathodes by Atomic Layer Deposition: Preventing Surface Phase Transitions for High-Voltage Lithium-Ion Batteries,” *Sci. Rep.*, 2016.
- [126] B. Han *et al.*, “From Coating to Dopant: How the Transition Metal Composition Affects Alumina Coatings on Ni-Rich Cathodes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017.
- [127] S. T. Myung, H. J. Noh, S. J. Yoon, E. J. Lee, and Y. K. Sun, “Progress in high-capacity core-shell cathode materials for rechargeable lithium batteries,” *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014.
- [128] M. Wentker, M. Greenwood, and J. Leker, “A bottom-up approach to lithium-ion battery cost modeling with a focus on cathode active materials,” *Energies*, 2019.
- [129] Nissan Motor Corporation, “Electric vehicle lithium-ion battery,” 2022. [Online]. Available: [https://www.nissan-global.com/EN/TECHNOLOGY/OVERVIEW/li\\_ion\\_ev.html](https://www.nissan-global.com/EN/TECHNOLOGY/OVERVIEW/li_ion_ev.html). [Accessed: 09-Mar-2022].
- [130] E. Antolini, “LiCoO<sub>2</sub>: Formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties,” *Solid State Ionics*, 2004.
- [131] E. Goetz, “Mines de cobalt : des géants de la tech mis en cause dans la mort d’enfants,” *LesEchos*, 2019. [Online]. Available: <https://www.lesechos.fr/finance-marches/marches-financiers/mines-de-cobalt-des-geants-de-la-tech-mis-en-cause-dans-la-mort-denfants-1157075>. [Accessed: 14-Apr-2020].
- [132] T. Monnet, “RDC : miné par la chute du prix du cobalt, Glencore suspend sa production à Mutanda,” *Jeune Afrique, Economie et finance*, 2019. [Online]. Available: <https://www.jeuneafrique.com/813827/economie/rdc-mine-par-la-chute-du-prix-cobalt-glencore-suspend-sa-production-a-la-mine-de-mutanda/>. [Accessed: 14-Apr-2020].
- [133] M. Garside, “End of life recycling rates of battery metals worldwide, by type,” *Statista*, 2021. [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/1229936/end-of-life-battery-metals-recycling-rates-by-type/#:~:text=Cobalt used in batteries worldwide,of less than one percent.> [Accessed: 11-Mar-2022].
- [134] D. Doughty and E. P. Roth, “A general discussion of Li Ion battery safety,” *Electrochem. Soc. Interface*, 2012.
- [135] N. Williard, W. He, C. Hendricks, and M. Pecht, “Lessons learned from the 787 dreamliner issue on Lithium-Ion Battery reliability,” *Energies*, 2013.
- [136] E. Su, “Samsung : les batteries à l’origine des risques d’incendie et explosion des Galaxy Note 7,” *Le Parisien*, 2017. [Online]. Available: <http://www.leparisien.fr/economie/samsung-les-batteries-a-l-origine-des-risques-d-incendie-et-explosion-des-galaxy-note-7-23-01-2017-6606513.php>. [Accessed: 22-May-2020].
- [137] L. D. Dyer, B. S. Borie, and G. P. Smith, “Alkali Metal-Nickel Oxides of the Type MNiO<sub>2</sub>,” *J. Am. Chem. Soc.*, 1954.
- [138] J. R. Dahn, U. von Sacken, and C. A. Michal, “Structure and electrochemistry of Li<sub>1±y</sub>NiO<sub>2</sub> and a new Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> phase with the Ni (OH)<sub>2</sub> structure,” *Solid State Ionics*, 1990.
- [139] A. Rougier, P. Gravereau, and C. Delmas, “Optimization of the Composition of the Li<sub>1-</sub>

## Bibliographie

- $z\text{Ni}1 + z\text{O}2$  Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies,” *J. Electrochem. Soc.*, 1996.
- [140] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, and J. I. Yamaki, “Thermal behavior of  $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$  and the decomposition mechanism,” *Solid State Ionics*, 1998.
- [141] P. Kalyani and N. Kalaiselvi, “Various aspects of  $\text{LiNiO}_2$  chemistry: A review,” *Science and Technology of Advanced Materials*. 2005.
- [142] G. . Wang, J. Horvat, D. . Bradhurst, H. . Liu, and S. . Dou, “Structural, physical and electrochemical characterisation of  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  solid solutions,” *J. Power Sources*, vol. 85, no. 2, pp. 279–283, Feb. 2000.
- [143] M. Gu *et al.*, “Formation of the spinel phase in the layered composite cathode used in Li-Ion batteries,” *ACS Nano*, 2013.
- [144] J. Tu, X. B. Zhao, G. S. Cao, D. G. Zhuang, T. J. Zhu, and J. P. Tu, “Enhanced cycling stability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by surface modification with melting impregnation method,” *Electrochim. Acta*, 2006.
- [145] B. Ammundsen *et al.*, “Formation and Structural Properties of Layered  $\text{LiMnO}_2$  Cathode Materials,” *J. Electrochem. Soc.*, 2000.
- [146] K. Kang, Y. S. Meng, J. Bréger, C. P. Grey, and G. Ceder, “Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries,” *Science (80-. )*, 2006.
- [147] T. Ohzuku, “Electrochemistry and Structural Chemistry of  $\text{LiNiO}_2$  (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 7, p. 1862, 1993.
- [148] M. Guilmard, C. Poullierie, L. Croguennec, and C. Delmas, “Structural and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ ,” *Solid State Ionics*, vol. 160, no. 1–2, pp. 39–50, May 2003.
- [149] N. Yabuuchi and T. Ohzuku, “Novel lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for advanced lithium-ion batteries,” in *Journal of Power Sources*, 2003.
- [150] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, and H. Groult, “Optimization of Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries,” *Materials (Basel)*., vol. 9, no. 7, p. 595, Jul. 2016.
- [151] S. 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 Segolène Pajot To cite this version: HAL Id: tel-02000942 DOCTEUR DE L ’ UNIVERSITÉ DE BOR,” Université de Bordeaux, 2019.
- [152] T. Ohzuku and Y. Makimura, “Layered lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for lithium-ion batteries,” *Chem. Lett.*, 2001.
- [153] H. Koga, “Study of Li-rich lamellar oxides as positive electrode materials for lithium-ion batteries,” Université de Bordeaux, 2013.
- [154] J. Duan, C. Wu, Y. Cao, K. Du, Z. Peng, and G. Hu, “Enhanced electrochemical performance and thermal stability of  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  via nano-sized  $\text{LiMnPO}_4$  coating,” *Electrochim. Acta*, 2016.
- [155] J. E. Harlow *et al.*, “A Wide Range of Testing Results on an Excellent Lithium-Ion Cell Chemistry to be used as Benchmarks for New Battery Technologies,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 13, pp. A3031–A3044, 2019.
- [156] C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, and H. Groult, “Comparative issues of cathode materials for Li-ion batteries,” *Inorganics*, 2014.
- [157] H. J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun, “Comparison of the structural and electrochemical properties of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  ( $x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.85$ ) cathode material for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 233, pp. 121–130, 2013.
- [158] X. Zeng, C. Zhan, J. Lu, and K. Amine, “Stabilization of a High-Capacity and High-Power Nickel-Based Cathode for Li-Ion Batteries,” *Chem*, vol. 4, no. 4, pp. 690–704,

## Bibliographie

- Apr. 2018.
- [159] L. Zhu, C. Bao, L. Xie, X. Yang, and X. Cao, "Review of synthesis and structural optimization of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode materials for lithium-ion batteries applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 831, p. 154864, Aug. 2020.
- [160] L. Tang *et al.*, "Monitoring the morphology evolution of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  during high-temperature solid state synthesis via in situ SEM," *J. Energy Chem.*, vol. 66, pp. 9–15, Mar. 2022.
- [161] A. Pokle *et al.*, "In Situ Monitoring of Thermally Induced Effects in Nickel-Rich Layered Oxide Cathode Materials at the Atomic Level," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 51, pp. 57047–57054, Dec. 2020.
- [162] P. Hou, J. Yin, M. Ding, J. Huang, and X. Xu, "Surface/Interfacial Structure and Chemistry of High-Energy Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes: Advances and Perspectives," *Small*, vol. 13, no. 45, p. 1701802, Dec. 2017.
- [163] R. Jung *et al.*, "Effect of Ambient Storage on the Degradation of Ni-Rich Positive Electrode Materials (NMC811) for Li-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 2, pp. A132–A141, Jan. 2018.
- [164] S.-T. Myung *et al.*, "Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries: Achievements and Perspectives," *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 1, pp. 196–223, Jan. 2017.
- [165] G. Qian *et al.*, "Single-crystal nickel-rich layered-oxide battery cathode materials: synthesis, electrochemistry, and intra-granular fracture," *Energy Storage Mater.*, vol. 27, pp. 140–149, May 2020.
- [166] S. H. Park, K. S. Park, Y. Sun Kook, K. S. Nahm, Y. S. Lee, and M. Yoshio, "Structural and electrochemical characterization of lithium excess and Al-doped nickel oxides synthesized by the sol-gel method," *Electrochim. Acta*, 2001.
- [167] T. Ohzuku, T. Yanagawa, M. Kouguchi, and A. Ueda, "Innovative insertion material of  $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$  (R3m) for lithium-ion (shuttlecock) batteries," *J. Power Sources*, 1997.
- [168] P. Keil *et al.*, "Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 9, pp. A1872–A1880, Jul. 2016.
- [169] I. Bloom *et al.*, "Effect of cathode composition on capacity fade, impedance rise and power fade in high-power, lithium-ion cells," *J. Power Sources*, 2003.
- [170] Y. Itou and Y. Ukyo, "Performance of  $\text{LiNiCoO}_2$  materials for advanced lithium-ion batteries," in *Journal of Power Sources*, 2005.
- [171] L. Croguennec and M. R. Palacin, "Recent achievements on inorganic electrode materials for lithium-ion batteries," *Journal of the American Chemical Society*. 2015.
- [172] M. M. Thackeray, S.-H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, R. Benedek, and S. A. Hackney, " $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -stabilized  $\text{LiMO}_2$  (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 30, p. 3112, 2007.
- [173] F. Zhou, X. Zhao, A. van Bommel, X. Xia, and J. R. Dahn, "Comparison of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/9}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{5/9}]\text{O}_2$ ,  $\text{Li}[\text{Li}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Mn}_{3/5}]\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , and  $\text{LiNi}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as High Voltage Positive Electrode Materials," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 2, p. A187, 2011.
- [174] S. Han *et al.*, "A comparative study on the oxidation state of lattice oxygen among  $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  and  $\text{LiCoO}_2$  for the initial charge–discharge," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 22, pp. 11930–11939, 2015.
- [175] R. A. House, J.-J. Marie, M. A. Pérez-Osorio, G. J. Rees, E. Boivin, and P. G. Bruce, "The role of  $\text{O}_2$  in O-redox cathodes for Li-ion batteries," *Nat. Energy*, vol. 6, no. 8, pp. 781–789, Aug. 2021.



## Bibliographie

- [176] Z. Lu and J. R. Dahn, "Understanding the Anomalous Capacity of  $\text{Li}/\text{Li}[\text{Ni}_{x/3}]\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}\text{O}_2$  Cells Using In Situ X-Ray Diffraction and Electrochemical Studies," *J. Electrochem. Soc.*, 2002.
- [177] M. Diaz-Lopez *et al.*, "Reversible densification in nano- $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  cation disordered rock-salt Li-ion battery cathodes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 21, pp. 10998–11010, 2020.
- [178] D. Mohanty *et al.*, "Structural transformation of a lithium-rich  $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$  cathode during high voltage cycling resolved by in situ X-ray diffraction," *J. Power Sources*, vol. 229, pp. 239–248, 2013.
- [179] A. R. Armstrong *et al.*, "Demonstrating oxygen loss and associated structural reorganization in the lithium battery cathode  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ ," *J. Am. Chem. Soc.*, 2006.
- [180] N. Bensalah and H. Dawood, "Review on Synthesis, Characterizations, and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries," *J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 5, no. 4, 2016.
- [181] T. Iida, H. Ito, M. Shimakawa, and T. Usui, "High density cobalt-manganese coprecipitated nickel hydroxide and process for its production," JP2008195608A, 2008.
- [182] J. Niittykoski and M. Eriksson, "Mixed metal oxidized hydroxide and method for production," US9287555B2, 2010.
- [183] V. Pimenta *et al.*, "Synthesis of Li-Rich NMC: A Comprehensive Study," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 23, pp. 9923–9936, 2017.
- [184] J.-P. Jolivet and M. Henry, *De la solution à l'oxyde-Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes*. EDP Sciences, 2012.
- [185] S. Ahmed, P. A. Nelson, K. G. Gallagher, N. Susarla, and D. W. Dees, "Cost and energy demand of producing nickel manganese cobalt cathode material for lithium ion batteries," *J. Power Sources*, 2017.
- [186] C. Deng, L. Liu, W. Zhou, K. Sun, and D. Sun, "Effect of synthesis condition on the structure and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  prepared by hydroxide co-precipitation method," *Electrochim. Acta*, 2008.
- [187] T. H. Cho, S. M. Park, M. Yoshio, T. Hirai, and Y. Hideshima, "Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  prepared by carbonate co-precipitation method," *J. Power Sources*, 2005.
- [188] T. H. Cho, Y. Shiosaki, and H. Noguchi, "Preparation and characterization of layered  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  as a cathode material by an oxalate co-precipitation method," *J. Power Sources*, 2006.
- [189] Y. Li *et al.*, "Electrochemical Performance of Structure-Dependent  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  in Aqueous Rechargeable Lithium-Ion Batteries," *Energy Technol.*, 2018.
- [190] Y. Kim, H. S. Kim, and S. W. Martin, "Synthesis and electrochemical characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode materials for lithium ion batteries," *Electrochim. Acta*, 2006.
- [191] J. P. Robinson and G. M. Koenig, "Tuning solution chemistry for morphology control of lithium-ion battery precursor particles," *Powder Technol.*, vol. 284, pp. 225–230, Nov. 2015.
- [192] G. Wang *et al.*, " $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$  with Controllable Morphology and Size for High Performance Lithium-Ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 30, pp. 25358–25368, Aug. 2017.
- [193] F. Cheng *et al.*, "Facile Controlled Synthesis of  $\text{MnO}_2$  Nanostructures of Novel Shapes and Their Application in Batteries," *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 5, pp. 2038–2044, Mar. 2006.

## Bibliographie

- [194] H. Dong and G. M. Koenig, "A review on synthesis and engineering of crystal precursors produced via coprecipitation for multicomponent lithium-ion battery cathode materials," *CrystEngComm*, vol. 22, no. 9, pp. 1514–1530, 2020.
- [195] X. Zeng, J. Li, and N. Singh, "Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 10, pp. 1129–1165, May 2014.
- [196] M. Harris, "Tesla taps tiny startup's tech to build cheaper, cleaner batteries," 2021. [Online]. Available: <https://techcrunch.com/2021/05/04/tesla-taps-tiny-startups-tech-to-build-cheaper-cleaner-batteries/>. [Accessed: 10-May-2021].
- [197] Y. Ma, M. Svärd, X. Xiao, J. M. Gardner, R. T. Olsson, and K. Forsberg, "Precipitation and Crystallization Used in the Production of Metal Salts for Li-Ion Battery Materials: A Review," *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 12, p. 1609, Nov. 2020.
- [198] F. Fu *et al.*, "Structure dependent electrochemical performance of Li-rich layered oxides in lithium-ion batteries," *Nano Energy*, vol. 35, pp. 370–378, May 2017.
- [199] F. Fu, Y. Huang, P. Wu, Y. Bu, Y. Wang, and J. Yao, "Controlled synthesis of lithium-rich layered  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$  oxide with tunable morphology and structure as cathode material for lithium-ion batteries by solvo/hydrothermal methods," *J. Alloys Compd.*, vol. 618, pp. 673–678, Jan. 2015.
- [200] W. He *et al.*, "Effects of ionothermal and hydrothermal methods on structure and electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode materials," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 155, pp. 9–16, Apr. 2015.
- [201] S. H. Park, S. H. Kang, I. Belharouak, Y. K. Sun, and K. Amine, "Physical and electrochemical properties of spherical  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$  cathode materials," *J. Power Sources*, 2008.
- [202] H. Tatsuya Nakamura, O. Hideaki Sadamura, U. Mitsuaki Hatatani, O. Akihisa Kajiyama, and H. Yoshiro Okuda, "Process for producing lithium-cobalt oxide," 2000.
- [203] J. M. Kim, N. Kumagai, and H. T. Chung, "Improved electrochemical properties and structural stability of overlithiated  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$  prepared by Spray-Drying Method," *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006.
- [204] S. Sivaprakash, S. B. Majumder, S. Nieto, and R. S. Katiyar, "Crystal chemistry modification of lithium nickel cobalt oxide cathodes for lithium ion rechargeable batteries," *J. Power Sources*, 2007.
- [205] E. Gaffet and G. Le Caër, "Mechanical milling," in *Nanomaterials and Nanochemistry*, 2007.
- [206] Y. Xiang, Z. Yin, Y. Zhang, and X. Li, "Effects of synthesis conditions on the structural and electrochemical properties of the Li-rich material  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.47}]\text{O}_2$  via the solid-state method," *Electrochim. Acta*, vol. 91, pp. 214–218, Feb. 2013.
- [207] C.-H. Lu and L. Wei-Cheng, "Reaction mechanism and kinetics analysis of lithium nickel oxide during solid-state reaction," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 6, pp. 1403–1407, 2000.
- [208] B. Lin, Z. Wen, Z. Gu, and S. Huang, "Morphology and electrochemical performance of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode material by a slurry spray drying method," *J. Power Sources*, vol. 175, no. 1, pp. 564–569, Jan. 2008.
- [209] C. Rabache, "Elaboration, caractérisation et étude structurale des composites alumine-zircone," 2013.
- [210] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, vol. 155. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [211] C. N. R. Rao, "Chemical synthesis of solid inorganic materials," *Mater. Sci. Eng. B*, 1993.
- [212] E. G. Gillan and R. B. Kaner, "Synthesis of refractory ceramics via rapid metathesis reactions between solid-state precursors," *Chemistry of Materials*. 1996.

## Bibliographie

- [213] S. S. Nisa *et al.*, “A Fast Approach to Obtain Layered Transition-Metal Cathode Material for Rechargeable Batteries,” *Batteries*, vol. 8, no. 1, p. 4, Jan. 2022.
- [214] J. Paulsen and J. Kim, “High Nickel Cathode Material Having Low Soluble Base Content,” US9698418B2, 2012.
- [215] T. Hatsukade, A. Schiele, P. Hartmann, T. Brezesinski, and J. Janek, “Origin of Carbon Dioxide Evolved during Cycling of Nickel-Rich Layered NCM Cathodes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018.
- [216] D. R. Gallus *et al.*, “The influence of different conducting salts on the metal dissolution and capacity fading of NCM cathode material,” *Electrochim. Acta*, 2014.
- [217] S. F. Lux, I. T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, and R. Kostecki, “The mechanism of HF formation in LiPF<sub>6</sub> based organic carbonate electrolytes,” *Electrochem. commun.*, 2012.
- [218] D. Weber, Đ. Tripković, K. Kretschmer, M. Bianchini, and T. Brezesinski, “Surface Modification Strategies for Improving the Cycling Performance of Ni-Rich Cathode Materials,” *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2020.
- [219] J. Kasnatscheew *et al.*, “Learning from Overpotentials in Lithium Ion Batteries: A Case Study on the LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (NCM) Cathode,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 14, pp. A2943–A2950, 2016.
- [220] Y. K. Ahn, Y. N. Jo, W. Cho, J. S. Yu, and K. J. Kim, “Mechanism of capacity fading in the LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> cathode material for lithium-ion batteries,” *Energies*, 2019.
- [221] A. O. Kondrakov *et al.*, “Anisotropic Lattice Strain and Mechanical Degradation of High- and Low-Nickel NCM Cathode Materials for Li-Ion Batteries,” *J. Phys. Chem. C*, 2017.
- [222] D. Aurbach *et al.*, “New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries,” *J. Power Sources*, 1999.
- [223] E. M. Erickson, W. Li, A. Dolocan, and A. Manthiram, “Insights into the Cathode-Electrolyte Interphases of High-Energy-Density Cathodes in Lithium-Ion Batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020.
- [224] D. Li, Y. Kato, K. Kobayakawa, H. Noguchi, and Y. Sato, “Preparation and electrochemical characteristics of LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> coated with metal oxides coating,” *J. Power Sources*, vol. 160, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1342–1348, 2006.
- [225] S. Hildebrand, C. Vollmer, M. Winter, and F. M. Schappacher, “Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> as Coatings for Safer LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> Cathodes: Electrochemical Performance and Thermal Analysis by Accelerating Rate Calorimetry,” *J. Electrochem. Soc.*, 2017.
- [226] Z. Chen, D. Chao, J. Lin, and Z. Shen, “Recent progress in surface coating of layered LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> for lithium-ion batteries,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 96, pp. 491–502, 2017.
- [227] Y. K. Sun *et al.*, “Nanostructured high-energy cathode materials for advanced lithium batteries,” *Nat. Mater.*, 2012.
- [228] X. Xu *et al.*, “Progressive concentration gradient nickel-rich oxide cathode material for high-energy and long-life lithium-ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, 2019.
- [229] P. Hou, H. Zhang, Z. Zi, L. Zhang, and X. Xu, “Core-shell and concentration-gradient cathodes prepared via co-precipitation reaction for advanced lithium-ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 9, pp. 4254–4279, 2017.
- [230] J. Z. Kong *et al.*, “Enhanced electrochemical performance of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> cathode material by ultrathin ZrO<sub>2</sub> coating,” *J. Alloys Compd.*, 2016.
- [231] O. Srur-Lavi *et al.*, “Studies of the Electrochemical Behavior of LiNi<sub>0.80</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> Electrodes Coated with LiAlO<sub>2</sub>,” *J. Electrochem. Soc.*, 2017.
- [232] J. Xie *et al.*, “Atomic Layer Deposition of Stable LiAlF<sub>4</sub> Lithium Ion Conductive

## Bibliographie

- Interfacial Layer for Stable Cathode Cycling,” *ACS Nano*, 2017.
- [233] D. Chen *et al.*, “Effect of Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> coating of layered lithium-rich oxide on electrochemical performance,” *J. Power Sources*, 2017.
- [234] F. Schipper *et al.*, “From Surface ZrO<sub>2</sub> Coating to Bulk Zr Doping by High Temperature Annealing of Nickel-Rich Lithiated Oxides and Their Enhanced Electrochemical Performance in Lithium Ion Batteries,” *Adv. Energy Mater.*, 2018.
- [235] M. Dong *et al.*, “Metallurgy Inspired Formation of Homogeneous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coating Layer to Improve the Electrochemical Properties of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017.
- [236] C. L. Xu *et al.*, “Constructing a Protective Pillaring Layer by Incorporating Gradient Mn<sup>4+</sup> to Stabilize the Surface/Interfacial Structure of LiNi<sub>0.815</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.035</sub>O<sub>2</sub> Cathode,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018.
- [237] F. Xin *et al.*, “Li-Nb-O Coating/Substitution Enhances the Electrochemical Performance of the LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (NMC 811) Cathode,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019.
- [238] F. A. Susai *et al.*, “Improving Performance of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries by Doping with Molybdenum-Ions: Theoretical and Experimental Studies,” *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019.
- [239] U. H. Kim *et al.*, “Pushing the limit of layered transition metal oxide cathodes for high-energy density rechargeable Li ion batteries,” *Energy Environ. Sci.*, 2018.
- [240] S. Pajot *et al.*, “Synthesis of Li and Mn-Rich Layered Oxides as Concentration-Gradients for Lithium-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 3, pp. A425–A433, Feb. 2018.
- [241] J. Li, R. Doig, J. Camardese, K. Plucknett, and J. R. Dahn, “Measurements of Interdiffusion Coefficients of Transition Metals in Layered Li–Ni–Mn–Co Oxide Core–Shell Materials during Sintering,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 22, pp. 7765–7773, Nov. 2015.
- [242] P. Blazy, J. Ivon, and E.-A. Jdid, “Fragmentation - aspects théoriques,” *Tech. l'ingénieur*, vol. 050, no. 3, pp. 1–13, 2006.
- [243] P. Blazy, J. Ivon, and E.-A. Jdid, “Fragmentation - Technologie,” *Tech. l'ingénieur*, vol. 051, no. 3, pp. 1–23, 2006.
- [244] A. A. Griffith, “VI. The phenomena of rupture and flow in solids,” *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character*, vol. 221, no. 582–593, pp. 163–198, Jan. 1921.
- [245] J. Yu, S.-H. Jin, K. Raju, Y. Lee, and H.-K. Lee, “Analysis of individual and interaction effects of processing parameters on wet grinding performance in ball milling of alumina ceramics using statistical methods,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 22, pp. 31202–31213, Nov. 2021.
- [246] A.-Z. M. Abouzeid and D. W. Fuerstenau, “Grinding of mineral mixtures in high-pressure grinding rolls,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 93, no. 1, pp. 59–65, Sep. 2009.
- [247] N. Hlabangana, G. Danha, and E. Muzenda, “Effect of ball and feed particle size distribution on the milling efficiency of a ball mill: An attainable region approach,” *South African J. Chem. Eng.*, vol. 25, pp. 79–84, Jun. 2018.
- [248] G. Srzednicki and C. Borompichaichartkul, *Konjac Glucomannan: Production, Processing, and Functional Applications*, CRC Press. 2020.
- [249] S. Tadier, N. Le Bolay, C. Rey, and C. Combes, “Co-grinding significance for calcium carbonate–calcium phosphate mixed cement. Part I: Effect of particle size and mixing on solid phase reactivity,” *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 4, pp. 1817–1826, Apr. 2011.
- [250] N. Parker, “Impact of stirrer speed and media type-loading on the breakage kinetics during wet stirred media milling of griseofulvin,” New Jersey Institute of Technology, 2019.

## Bibliographie

- [251] A. Strobel, J. Schwenger, S. Wittpahl, J. Schmidt, S. Romeis, and W. Peukert, "Assessing the influence of viscosity and milling bead size on the stressing conditions in a stirred media mill by single particle probes," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 136, pp. 859–869, Aug. 2018.
- [252] A. Sosnik and K. P. Seremeta, "Advantages and challenges of the spray-drying technology for the production of pure drug particles and drug-loaded polymeric carriers," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 223, pp. 40–54, Sep. 2015.
- [253] G. Bertrand, C. Filiatre, H. Mahdjoub, A. Foissy, and C. Coddet, "Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 2, pp. 263–271, Feb. 2003.
- [254] A. E. Edris, D. Kalemba, J. Adamiec, and M. Piątkowski, "Microencapsulation of *Nigella sativa* oleoresin by spray drying for food and nutraceutical applications," *Food Chem.*, vol. 204, pp. 326–333, Aug. 2016.
- [255] K. Saleh and P. Guigon, "Mise en œuvre des poudres - Techniques de granulation humide et liants," *Tech. l'ingénieur*, vol. 254, no. 2, pp. 1–20, 2009.
- [256] P. P. Nampi *et al.*, "The effect of polyvinyl alcohol as a binder and stearic acid as an internal lubricant in the formation, and subsequent sintering of spray-dried alumina," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 8, pp. 3445–3450, Dec. 2011.
- [257] S. Tanaka, C. C. Pin, and K. Uematsu, "Effect of Organic Binder Segregation on Sintered Strength of Dry-Pressed Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 6, pp. 1903–1907, Jun. 2006.
- [258] K. Saleh and P. Guigon, "Mise en œuvre des poudres - Granulation humide : bases et théorie," *Tech. l'ingénieur*, vol. 253, no. 2, pp. 1–14, 2009.
- [259] F. Gomez and K. Saleh, "Mise en oeuvre des poudres - Séchage par atomisation. Procédé," *Tech. l'ingénieur*, vol. 257, no. 2, pp. 1–14, 2012.
- [260] D. E. Walton and C. J. Mumford, "Spray Dried Products—Characterization of Particle Morphology," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 77, no. 1, pp. 21–38, Jan. 1999.
- [261] K. Masters, *Spray drying handbook*. George Godwin Ltd., 1985.
- [262] S. J. Lukasiewicz, "Spray-Drying Ceramic Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989.
- [263] W. J. Walker, J. S. Reed, and S. K. Verma, "Influence of Slurry Parameters on the Characteristics of Spray-Dried Granules," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 7, pp. 1711–1719, Jul. 1999.
- [264] D. Bernache-Assolant and J.-P. Bonnet, "Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide," *Tech. l'ingénieur*, vol. 6, no. 620, pp. 1–20, 2005.
- [265] N. J. Shaw, "Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: A review of the models. Pt. 1. Densification," *Powder Met. Int.*, pp. 16–21, 19889.
- [266] J. Tong, D. Clark, L. Bernau, M. Sanders, and R. O'Hayre, "Solid-state reactive sintering mechanism for large-grained yttrium-doped barium zirconate proton conducting ceramics," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 30, p. 6333, 2010.
- [267] R. Gummow, M. Thackeray, W. David, and S. Hull, "Structure and electrochemistry of lithium cobalt oxide synthesised at 400°C," *Mater. Res. Bull.*, vol. 27, no. 3, pp. 327–337, Mar. 1992.
- [268] D. Bernache-Assolant and J.-P. Bonnet, "Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide," *Tech. l'ingénieur*, vol. 6, no. 620, pp. 1–12, 2005.
- [269] S. A. Wicker and E. H. Walker, "Revisited: Decomposition or Melting? Formation Mechanism Investigation of LiCoO<sub>2</sub> via In-Situ Time-Resolved X-ray Diffraction," *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 4, pp. 1772–1779, Feb. 2013.
- [270] Y. Hu, Y. Zhou, J. Wang, and Z. Shao, "Preparation and characterization of macroporous LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> using carbon sphere as template," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 1–2, pp. 296–300, Sep. 2011.

## Bibliographie

- [271] Z. Chen *et al.*, “Hierarchical porous LiNi 1/3 Co 1/3 Mn 1/3 O 2 Nano-/Micro spherical cathode material: Minimized cation mixing and improved li + mobility for enhanced electrochemical performance,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. February, pp. 1–10, 2016.
- [272] H.-H. Ryu, K.-J. Park, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun, “Capacity Fading of Ni-Rich Li[Ni x Co y Mn 1–x – y ]O 2 (0.6 ≤ x ≤ 0.95) Cathodes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries: Bulk or Surface Degradation?,” *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 3, pp. 1155–1163, Feb. 2018.
- [273] L. Liang *et al.*, “Co–precipitation synthesis of Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> precursor and characterization of LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> cathode material for secondary lithium batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 130, pp. 82–89, Jun. 2014.
- [274] F. Wu *et al.*, “Effect of Ni<sup>2+</sup> content on lithium/nickel disorder for Ni-rich cathode materials,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 14, pp. 7702–7708, 2015.
- [275] Y. Chen *et al.*, “Exploring the synthesis conditions and formation mechanisms of Li-rich layered oxides via solid-state method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 854, p. 157204, Feb. 2021.
- [276] R. Wang, J. Wang, S. Chen, A. Gao, Y. Su, and F. Wu, “Influence of Atmosphere on Electrochemical Performance of LiNi 0.8 Co 0.1 Mn 0.1 O 2 Electrodes for Li-Ion Batteries,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 301, p. 012039, Jan. 2018.
- [277] PV Europe, “Battery manufacturing is coming to Europe,” 2020. [Online]. Available: <https://www.pveurope.eu/solar-storage/green-economy-battery-manufacturing-coming-europe>.
- [278] A. Wang, “SUS304 Bead Mill For Paint ISO9001 55KW Pin Type Grinding sand Mill Machine,” *Hua Yin*, 2021. [Online]. Available: <https://www.beadmillmachine.com/sale-13620198-sus304-bead-mill-for-paint-iso9001-55kw-pin-type-grinding-sand-mill-machine.html>.
- [279] Drytech. International, “Spray Dryers,” 2018. [Online]. Available: <https://www.drytech.co.za/product/spray-dryers/>.
- [280] T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, and M. Rutz, “Development of a recycling process for Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 207, pp. 173–182, Jun. 2012.
- [281] A. Chagnes and B. Pospiech, “A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, no. 7, pp. 1191–1199, Jul. 2013.
- [282] T. Wang, H. Luo, Y. Bai, J. Li, I. Belharouak, and S. Dai, “Direct Recycling of Spent NCM Cathodes through Ionothermal Lithiation,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 30, p. 2001204, Aug. 2020.
- [283] Y. Shi, M. Zhang, Y. S. Meng, and Z. Chen, “Ambient-Pressure Relithiation of Degraded Li x Ni 0.5 Co 0.2 Mn 0.3 O 2 (0 < x < 1) via Eutectic Solutions for Direct Regeneration of Lithium-Ion Battery Cathodes,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 20, p. 1900454, May 2019.
- [284] S. Cornaby *et al.*, “An XRD/XRF instrument for the microanalysis of rocks and minerals,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 6, pp. 676–683, Jun. 2001.
- [285] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, Feb. 1938.
- [286] A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli, “Conveying Advanced Li-ion Battery Materials into Practice The Impact of Electrode Slurry Preparation Skills,” *Advanced Energy Materials*. 2016.
- [287] H. Zheng, L. Tan, G. Liu, X. Song, and V. S. Battaglia, “Calendering effects on the physical and electrochemical properties of Li[Ni 1/3Mn 1/3Co 1/3]O 2 cathode,” *J. Power Sources*, vol. 208, pp. 52–57, 2012.
- [288] H. Zheng, G. Liu, X. Song, P. Ridgway, S. Xun, and V. S. Battaglia, “Cathode

## Bibliographie

- Performance as a Function of Inactive Material and Void Fractions,” *J. Electrochem. Soc.*, 2010.
- [289] Y. H. Chen, C. W. Wang, X. Zhang, and A. M. Sastry, “Porous cathode optimization for lithium cells: Ionic and electronic conductivity, capacity, and selection of materials,” *J. Power Sources*, 2010.
- [290] A. Van der Ven, J. Bhattacharya, and A. A. Belak, “Understanding Li Diffusion in Li-Intercalation Compounds,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 5, pp. 1216–1225, May 2013.
- [291] X. Xu *et al.*, “Radially Oriented Single-Crystal Primary Nanosheets Enable Ultrahigh Rate and Cycling Properties of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material for Lithium-Ion Batteries,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 15, p. 1803963, Apr. 2019.
- [292] S. K. Martha *et al.*, “A comparative study of electrodes comprising nanometric and submicron particles of LiNi<sub>0.50</sub>Mn<sub>0.50</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>, and LiNi<sub>0.40</sub>Mn<sub>0.40</sub>Co<sub>0.20</sub>O<sub>2</sub> layered compounds,” *J. Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 248–255, Apr. 2009.
- [293] J. Z. Kong *et al.*, “Effects of Li source and calcination temperature on the electrochemical properties of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> lithium-ion cathode materials,” *J. Alloys Compd.*, vol. 554, pp. 221–226, 2013.
- [294] J. Gil-Chávez, S. S. P. Padhi, U. Hartge, S. Heinrich, and I. Smirnova, “Optimization of the spray-drying process for developing aquasolv lignin particles using response surface methodology,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 31, no. 6, pp. 2348–2356, Jun. 2020.
- [295] P. K. Nayak, J. Grinblat, E. Levi, B. Markovskiy, and D. Aurbach, “Effect of cycling conditions on the electrochemical performance of high capacity Li and Mn-rich cathodes for Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 318, pp. 9–17, Jun. 2016.
- [296] M. D. Levi *et al.*, “Solid-State Electrochemical Kinetics of Li-Ion Intercalation into Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>: Simultaneous Application of Electroanalytical Techniques SSCV, PITT, and EIS,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 4, pp. 1279–1289, Apr. 1999.
- [297] Y. W. Tsai, B. J. Hwang, G. Ceder, H. S. Sheu, D. G. Liu, and J. F. Lee, “In-Situ X-ray Absorption Spectroscopic Study on Variation of Electronic Transitions and Local Structure of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material during Electrochemical Cycling,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 12, pp. 3191–3199, Jun. 2005.
- [298] M. N. Ates, S. Mukerjee, and K. M. Abraham, “A Li-Rich Layered Cathode Material with Enhanced Structural Stability and Rate Capability for Li-ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 3, pp. A355–A363, Jan. 2014.
- [299] Z. Xu *et al.*, “Effects of precursor, synthesis time and synthesis temperature on the physical and electrochemical properties of Li(Ni<sub>1-x-y</sub>CoxMny)O<sub>2</sub> cathode materials,” *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 180–189, Feb. 2014.
- [300] J. Sicklinger, M. Metzger, H. Beyer, D. Pritzl, and H. A. Gasteiger, “Ambient Storage Derived Surface Contamination of NCM811 and NCM111: Performance Implications and Mitigation Strategies,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 12, pp. A2322–A2335, Jul. 2019.
- [301] K. Qian *et al.*, “Increase and discretization of the energy barrier for individual LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> ( $x + 2y = 1$ ) particles with the growth of a Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> surface film,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 20, pp. 12723–12731, 2019.
- [302] R. Wang *et al.*, “Lithium carbonate as an electrolyte additive for enhancing the high-temperature performance of lithium manganese oxide spinel cathode,” *J. Alloys Compd.*, vol. 618, pp. 349–356, Jan. 2015.
- [303] S. Klein *et al.*, “On the Beneficial Impact of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as Electrolyte Additive in NCM523 || Graphite Lithium Ion Cells Under High-Voltage Conditions,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 10, p. 2003756, Mar. 2021.
- [304] M. Ritala and M. Leskelä, “Atomic Layer Deposition,” in *Handbook of thin film*

## Bibliographie

- materials*, Volume I.; H. S. Nalwa, Ed. Academic Press, 2002, pp. 103–153.
- [305] J. E. Trevey, “Atomic Layer Deposition: Past, Present, and Future,” *Batter. power*, 2016.
- [306] J. Zhu and G. Chen, “Single-crystal based studies for correlating the properties and high-voltage performance of  $\text{Li}[\text{Ni}_x \text{Mn}_y \text{Co}_{1-x-y}] \text{O}_2$  cathodes,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 10, pp. 5463–5474, 2019.
- [307] E. E. Cars, “WHY DO TESLA BATTERIES NOT OVERHEAT? TESLA’S BATTERY COOLING SYSTEM,” 2019. [Online]. Available: <https://www.easyelectriccars.com/why-do-tesla-batteries-not-overheat-teslas-battery-cooling-system/>.
- [308] R. Heimböckel, “HIGH TEMPERATURE TOLERANT RECHARGEABLE LITHIUM-ION TECHNOLOGY,” *Customcells*, 2019. [Online]. Available: <https://www.customcells.org/products-development/high-temperature-technology/>.
- [309] H. Arai, “Thermal behavior of  $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$  and the decomposition mechanism,” *Solid State Ionics*, vol. 109, no. 3–4, pp. 295–302, Jun. 1998.
- [310] M. Bianchini, F. Fauth, P. Hartmann, T. Brezesinski, and J. Janek, “An in situ structural study on the synthesis and decomposition of  $\text{LiNiO}_2$ ,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 4, pp. 1808–1820, 2020.
- [311] H. Zhang, J. Xu, and J. Zhang, “Surface-Coated  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (NCM811) Cathode Materials by  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$  Thin-Layers for Improving the Performance of Lithium Ion Batteries,” *Front. Mater.*, vol. 6, Nov. 2019.
- [312] X. He, H. Sun, X. Ding, and K. Zhao, “Grain Boundaries and Their Impact on Li Kinetics in Layered-Oxide Cathodes for Li-Ion Batteries,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 19, pp. 10284–10294, May 2021.







## **Synthèse d'oxydes lamellaires hautes performances à base de Ni, Mn et Co : élaboration d'un procédé industriel et application à l'électrode positive d'un accumulateur Li-ion**

### Résumé :

La société Nanoe en collaboration avec le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) propose un procédé innovant pour la synthèse de NMC, un matériau communément utilisé en tant que matériau d'électrode positive pour accumulateur Li-ion. Ces matériaux sont actuellement synthétisés en solution par coprécipitation demandant de traiter des déchets de métaux dissous en solution aqueuse. La nouvelle méthode proposée est une synthèse par voie solide composée d'une étape de broyage à haute énergie des précurseurs à l'état solide en suspension, suivie d'une étape de séchage et de structuration par atomisation pour finir sur un traitement à haute température pour former la phase désirée. Cette voie possède les avantages de ne rejeter aucun déchet solide ou liquide mais également de compter moins d'étapes de synthèse et l'utilisation de matières premières moins coûteuses. Le but de ces travaux de thèse est d'optimiser ce procédé de synthèse pour la production de NMC de compositions de plus en plus riches en nickel. Les différentes étapes du procédé ont d'abord été optimisées sur  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ , un matériau largement étudié et commercialisé. La synthèse a ensuite été adaptée pour des compositions plus riches en nickel, à savoir  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  et  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ . Il a été montré qu'enrichir la composition en nickel nécessitait de réduire la température de synthèse pour obtenir les meilleures propriétés structurales, morphologiques et électrochimiques. Les matériaux synthétisés sont ensuite comparés à leurs homologues commerciaux produits par coprécipitation et montrent, à un régime rapide de 1C, une capacité plus faible dans les premiers cycle mais une meilleure rétention de capacité leur permettant de dominer sur le long terme.

Mots clés : NMC ; sciences des matériaux ; électrochimie ; accumulateur Li-ion ; oxyde lamellaire ; procédé industriel.

## **High performance layered oxide synthesis based on Ni, Mn, and Co: development of an industrial process and application to the positive electrode of a Li-ion accumulator**

### Abstract :

The company Nanoe in collaboration with the Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) offers an innovative process for the synthesis of NMC, a positive electrode material for Li-ion batteries. These materials are currently synthesized in solution by coprecipitation, requiring retreating waste metals dissolved in aqueous solution. The new method proposed is a solid-state synthesis composed of a high-energy milling of the solid-state precursors in suspension, followed by a spray-drying structuration step and a final heat treatment to form the NMC phase. This new route not only produces no solid or liquid waste, but also have fewer synthesis steps and the use of cheaper raw materials. The aim of this thesis work is to optimize this synthesis process to produce NMC by using nickel-rich compositions. The different process stages were first optimized on  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ , a widely used and commercial material. The synthesis was then adapted for compositions richer in nickel, namely  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ . It has been shown that enriching the nickel composition required reducing the synthesis temperature to obtain the best structural, morphological, and electrochemical properties. The synthesized materials are then compared to their commercial counterparts produced by a coprecipitation process and demonstrated, at 1C-rate, a lower capacity in the first cycles but a better capacity retention allowing them to dominate in long-term cycling.

Keywords : NMC ; material science; electrochemistry; Li-ion accumulator; layered oxide; industrial process.