



HAL
open science

Des nouveaux matériaux d'électrode pour batteries Li-ion : vers la minimisation de la réactivité aux interfaces matériau actif - électrolyte

Adrien Soloy

► **To cite this version:**

Adrien Soloy. Des nouveaux matériaux d'électrode pour batteries Li-ion : vers la minimisation de la réactivité aux interfaces matériau actif - électrolyte. Matériaux. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0101 . tel-04525901

HAL Id: tel-04525901

<https://theses.hal.science/tel-04525901>

Submitted on 29 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Adrien SOLOY

**Des nouveaux matériaux d'électrode pour batteries Li-ion :
vers la minimisation de la réactivité aux interfaces
matériau actif - électrolyte**

Sous la direction de : Laurence CROGUENNEC et François WEILL
Co-encadrante : Delphine FLAHAUT

Soutenue le 28 Mars 2022

Après avis de :

Mme. CASSAIGNON, Sophie, Professeure, LCMCP-Sorbonne Université
M. SEZNEC, Vincent, Maître de conférences HDR, LRCS-UPJV

Rapporteure
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. AYMONIER, Cyril, Directeur de recherche, ICMCB-CNRS
Mme. CROGUENNEC, Laurence, Directrice de recherche, ICMCB-CNRS
Mme. FLAHAUT, Delphine, Maître de conférences, IPREM-UPPA
Mme. FOIX, Dominique, Ingénieure de recherche, IPREM-UPPA
Mme. GAL, Lucille, Ingénieure, SAFT, Bordeaux
M. WEILL, François, Directeur de recherche, ICMCB-CNRS

Président
Directrice de thèse
Co-encadrante
Examinatrice
Examinatrice
Directeur de thèse

Titre : Des nouveaux matériaux d'électrode pour batteries Li-ion : vers la minimisation de la réactivité aux interfaces matériau actif - électrolyte

Résumé :

L'oxyde lamellaire $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ est un matériau d'électrode positive très attractif pour les batteries Li-ion grâce à ses grandes capacité, stabilité et cyclabilité et, possiblement dans un futur proche, pour les batteries tout-solide. Pour optimiser ses performances dans ces deux systèmes, une meilleure connaissance de sa réactivité, face aux électrolytes liquide et solide, est nécessaire. L'objectif de ce travail est de modifier la morphologie du matériau (taille et forme de particules), tout en contrôlant sa composition et sa structure, pour déterminer son impact sur la réactivité. Une série d'échantillons $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ avec des structures cristallographiques proches de la structure lamellaire idéale 2D a ainsi été obtenue, avec différentes tailles de particules primaires variant de 200 nm à 2 μm , et de formes isotropes ou de types plaquettes. Des tests électrochimiques ont été effectués en batteries Li-ion et parfois en batteries tout-solide, dans différentes conditions (régime de cyclage, fenêtre de potentiel etc.). Des études ont ensuite été menées par diffraction des rayons X, microscopie et spectroscopie des photoélectrons X, pour caractériser, dans le cas de cette dernière, la nature des interfaces électrode positive/électrolyte et leurs évolutions au cours du cyclage. La réactivité de $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ vis-à-vis de l'eau a également été étudiée, car le lavage à l'eau est une solution efficace utilisée pour éliminer certaines impuretés préjudiciables aux performances électrochimiques. Ce lavage affecte néanmoins la structure lamellaire, et requiert d'être suivi d'un traitement thermique approprié pour réparer la structure endommagée. Des caractérisations structurales, chimiques et de surface ont été effectuées sur des matériaux lavés et traités thermiquement afin d'étudier les mécanismes intervenant lors de ces traitements et d'améliorer la compréhension des phénomènes de dégradation et de réparation de la structure lamellaire.

Mots clés : Batterie, Oxyde lamellaire, NMC, Morphologie, Réactivité, Performance

Title: New electrode materials for Li-ion batteries: towards the minimization of reactivity at active material - electrolyte interfaces**Abstract:**

The $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ layered oxide is a very attractive positive electrode material for Li-ion batteries thanks to good capacity, stability and cyclability and, possibly in a near future, for all-solid-state batteries. To optimize its performances in both systems, a better knowledge of its reactivity, versus liquid and solid electrolyte, is needed. The aim of this work is to tailor its morphology (particle size and shape), while controlling its composition and structure, in order to determine its impact on the reactivity. A series of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ samples with crystallographic structures close to the ideal 2D layered structure were obtained, with different primary particle sizes from 200 nm to 2 μm and isotropic shape or platelet-shaped particles. Electrochemical tests were performed in Li-ion batteries and, sometimes, in all-solid-state batteries, in different conditions (cycling rate, potential window, etc). Studies were carried out by X-ray diffraction, microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, to study, for that latter, the nature of the positive electrode/electrolyte interfaces and their evolution during cycling. The reactivity of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ versus water was also studied, because the water washing is an efficient way to get rid of some impurities detrimental for the electrochemical performances. However, this washing affects the layered structure and required to be followed by an appropriate thermal treatment to repair the damaged structure. Structural, surface and chemical characterizations were performed on washed and heat-treated materials in order to study the mechanisms intervening during those treatments and improve the understanding of the layered structure degradation and reparation phenomena.

Keywords: Battery, Layered oxide, NMC, Morphology, Reactivity, Performance

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

ICMCB-CNRS UMR 5026

87 Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33608 Pessac Cedex

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'entreprise SAFT et la Région Nouvelle-Aquitaine pour le financement du projet. Je remercie Sophie Cassaignon et Vincent Seznec d'avoir accepté d'examiner mon rapport de thèse ainsi que les autres membres du jury : Cyril Aymonier, Dominique Foix et Lucille Gal, de s'être déplacés pour ma soutenance de thèse et d'avoir accepté d'évaluer mon travail lors de cette fin de thèse. Je remercie dans le même temps Rémy Dédryvère et Isabelle Baraille d'avoir évalué mon travail lors de mon comité de suivi de thèse organisé un an et demi après le début du projet.

Ce travail est issu d'une étroite collaboration entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB, CNRS, UMR 5026, Pessac, France), l'Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux (IPREM, UPPA, CNRS, UMR 5254, Pau, France) et l'entreprise SAFT à Bordeaux. Je tiens donc à remercier toutes les personnes ayant participé au projet dans ces trois entités.

Je remercie tout d'abord Laurence Croguennec et François Weill de m'avoir fait confiance pour mener à bien cette thèse. Je les remercie vivement de leur encadrement et de leur accompagnement du premier jusqu'au dernier jour de la thèse. Je les remercie pour tout ce qu'ils ont pu m'apprendre et pour tous les précieux conseils fournis pendant toutes les réunions et les discussions que nous avons pu avoir au cours de ces trois années. Je les remercie pour leur pédagogie, leur exigence et leur bienveillance qui auront fait de cette thèse une expérience extrêmement enrichissante scientifiquement et humainement. Je remercie Delphine Flahaut pour son encadrement et pour l'aide précieuse apportée pour toutes les expérimentations effectuées à l'IPREM. Je la remercie particulièrement pour toutes les analyses XPS, son accompagnement pour le traitement des données et pour la rédaction des résultats.

Je remercie Cathy Denage, Emmanuel Petit, Jérôme Kalisky, Jacob Olchowka, Eric Lebraud, Stanislav Pechev, Nicolas Penin, Laetitia Etienne et Dominique Denux à l'ICMCB qui m'ont aidé et formé sur les techniques de synthèse et de caractérisation de mes matériaux. Je remercie de manière générale tous les membres du groupe 2 de l'ICMCB qui ont pu m'aider ou me conseiller à un moment ou à un autre durant ma thèse lors de réunions, de discussions ou de manipulations au laboratoire. Je remercie Joachim Allouche, Jean-Bernard Ledeuil et Germain Salvato Vallverdu à l'IPREM pour leur implication dans le projet et pour toutes les discussions au cours de nos réunions régulières. Je remercie particulièrement Dominique Foix qui a

également été d'une aide précieuse pour les analyses XPS et le traitement des données. Je remercie Lucille Gal et Erwan Dumont à SAFT pour les discussions toujours très enrichissantes lors des réunions de projet, pour leur accompagnement et leur implication tout au long de cette thèse. Je remercie également tout particulièrement Jérémy Humez pour l'aide apportée lors des synthèses d'électrodes et des tests électrochimiques effectués à SAFT. Je remercie de manière générale tous les membres de l'équipe recherche de SAFT qui m'ont toujours très bien accueilli lors de mes venues sur place et pour les échanges que j'ai pu avoir avec eux lors de mes présentations de résultats.

Je remercie Philippe Legros, Pascale Garreta et Sonia Buffiere de la Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT, CNRS, UAR 3626, Pessac, France) et Marielle Huvé et Pascal Roussel de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, CNRS, UMR 8181, Villeneuve d'Ascq, France) pour la collaboration sur les analyses en microscopie électronique. Je remercie Marie-Anne Dourges de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM, CNRS, UMR 5255, Talence, France) pour la collaboration sur les mesures de surface spécifique ainsi qu'Emmanuelle Suard de l'Institut Laue-Langevin (ILL, Grenoble, France) avec qui j'ai eu la chance d'effectuer des analyses de diffraction des neutrons sur mes matériaux.

Je remercie tous les doctorants et les stagiaires du groupe qui m'auront aidé durant ma thèse au cours d'une manipulation ou au détour d'une discussion au laboratoire. Merci tout particulièrement à Bilal Chahhou qui, dans le cadre de son stage de master, a activement participé aux synthèses et aux analyses de matériaux lors des premiers mois de la thèse. Merci à tous ceux avec qui j'aurais passé de bons moments au cours de ces trois années, que ce soit lors des pauses café, le midi ou pendant nos soirées. La bonne ambiance et la cohésion régnant dans ce groupe entre les étudiants sont une vraie force. Elles permettent de surmonter les difficultés inhérentes à la thèse et ont fait que ces trois années se sont bien passées et sont passées très vite. Je garderai un très bon souvenir de mon passage dans le groupe 2 grâce à eux tous.

Il me reste enfin à remercier ma famille sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. Je remercie tout particulièrement mes parents qui ont toujours été un soutien infailible depuis que j'ai entrepris mes études et qui m'ont permis de démarrer dans la vie dans les meilleures conditions possibles. Je remercie enfin Camille pour le bonheur et la sérénité qu'elle a apporté dans ma vie et pour son soutien ces trois dernières années malgré les 700 km de distance et nos deux thèses respectives.

Table des matières

REMERCIEMENTS	5
INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE I - GENERALITES ET ETAT DE L'ART	19
I.1. INTRODUCTION	19
I.2. ACCUMULATEURS LI-ION.....	19
<i>I.2.1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur.....</i>	<i>19</i>
<i>I.2.2. Intérêt du lithium.....</i>	<i>20</i>
<i>I.2.3. Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion</i>	<i>22</i>
I.3. LES OXYDES LAMELLAIRES COMME MATERIAUX D'ELECTRODE POSITIVE DE BATTERIES LI-ION	24
<i>I.3.1. Matériaux d'électrode positive de batteries Li-ion</i>	<i>24</i>
<i>I.3.2. Structure lamellaire</i>	<i>26</i>
<i>I.3.3. LiCoO₂</i>	<i>27</i>
<i>I.3.4. LiNiO₂.....</i>	<i>28</i>
<i>I.3.5. Oxydes lamellaires à base de nickel, manganèse et cobalt : LiMO₂ avec M=Ni, Mn, Co</i>	<i>30</i>
I.4. MORPHOLOGIES DES OXYDES LAMELLAIRES NMC LiMO ₂ (M=Ni, Mn, Co).....	32
<i>I.4.1. Morphologie polycristalline</i>	<i>33</i>
<i>I.4.2. Morphologie monocristalline ou « single-crystal ».....</i>	<i>34</i>
<i>I.4.3. Particules à croissance orientée</i>	<i>36</i>
I.5. LES INTERFACES ELECTRODE POSITIVE/ELECTROLYTE.....	42
<i>I.5.1. Généralités.....</i>	<i>42</i>
<i>I.5.2. Dégradation du sel de lithium.....</i>	<i>43</i>
<i>I.5.3. Dégradation des solvants</i>	<i>44</i>
I.6. DEFIS TECHNOLOGIQUES ET LIMITATIONS DES BATTERIES LI-ION	48
<i>I.6.1. Emballage thermique et incendie.....</i>	<i>48</i>
<i>I.6.2. Instabilité de l'électrolyte liquide à l'interface avec l'électrode positive</i>	<i>50</i>
I.7. BATTERIES TOUT-SOLIDE	53
<i>I.7.1. Electrolytes solides.....</i>	<i>53</i>
<i>I.7.2. Défis technologiques.....</i>	<i>55</i>
I.8. CONCLUSION ET OBJECTIFS	62
CHAPITRE II - SYNTHESE ET CARACTERISATION D'OXYDES LAMELLAIRES NMC622 AVEC DIFFERENTES TAILLES DE PARTICULES PRIMAIRES - ETUDE DE L'EFFET DE LA TAILLE DE PARTICULES PRIMAIRES SUR LES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES EN BATTERIES LI-ION	65
II.1. INTRODUCTION	65

II.2. EXPERIMENTAL SECTION	66
II.3. RESULTS AND DISCUSSION	68
<i>II.3.1. Structural and physico-chemical characterizations</i>	68
<i>II.3.2. Surface analyses</i>	79
<i>II.3.3. Electrochemical analyses</i>	83
<i>II.3.4. Electrode/Electrolyte interface analysis</i>	89
<i>II.3.5. Discussion</i>	99
II.4. CONCLUSION	103
II.5. SUPPORTING INFORMATION	104
CHAPITRE III - REACTIVITE AUX INTERFACES ELECTRODE/ELECTROLYTE EN BATTERIES LI-ION ET EN BATTERIES TOUT-SOLIDE POUR DES OXYDES $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ AVEC DIFFERENTES TAILLES DE PARTICULES PRIMAIRES	107
III.1. INTRODUCTION	107
III.2. EXPERIMENTAL SECTION	108
III.3. RESULTS AND DISCUSSION	110
<i>III.3.1. Structural and physico-chemical characterizations</i>	110
<i>III.3.2. Surface analyses</i>	114
<i>III.3.3. Electrochemical analyses</i>	116
<i>III.3.4. Electrodes morphology analysis after cycling</i>	121
<i>III.3.5. XPS analysis of the positive electrode/electrolyte interface after cycling</i>	124
III.4. CONCLUSION	136
CHAPITRE IV - DEVOILER LA DEPENDANCE DE LA MORPHOLOGIE SUR LA REACTIVITE DE L'OXYDE LAMELLAIRE $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ EN BATTERIES LI-ION	137
IV.1. INTRODUCTION	137
IV.2. EXPERIMENTAL SECTION	138
IV.3. RESULTS AND DISCUSSION	141
<i>IV.3.1. Structural and physico-chemical characterizations</i>	141
<i>IV.3.2. Surface analyses</i>	147
<i>IV.3.3. Electrochemical analyses</i>	149
<i>IV.3.4. Electrode/electrolyte interface analyses</i>	156
<i>IV.3.5. Structural analysis after cycling</i>	165
<i>IV.3.6. Discussion</i>	170
IV.4. CONCLUSION	175
IV.5. SUPPORTING INFORMATION	176
CHAPITRE V - ETUDE DE LA REACTIVITE DES OXYDES LAMELLAIRES $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ VIS-A-VIS DE L'EAU	179

V.1. INTRODUCTION	179
V.2. ETAT DE L'ART SUR LE LAVAGE A L'EAU DES NMC.....	180
V.3. CHOIX ET PREPARATION DES ECHANTILLONS	186
V.4. EFFET DU LAVAGE ET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES	187
V.5. CARACTERISATION DES MATERIAUX	189
<i>V.5.1. Caractérisations structurales et physico-chimiques</i>	<i>189</i>
<i>V.5.2. Analyses de surface</i>	<i>197</i>
<i>V.5.3. Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse (ATG-MS)</i>	<i>203</i>
<i>V.5.4. Analyses en spectroscopie infra-rouge.....</i>	<i>207</i>
<i>V.5.5. Microscopie électronique en transmission et diffraction des électrons</i>	<i>209</i>
V.6. DISCUSSION DES MECANISMES	213
<i>V.6.1. Effet du lavage sur la structure</i>	<i>213</i>
<i>V.6.2. Effet du traitement thermique sur la structure</i>	<i>216</i>
V.7. PERSPECTIVES.....	217
<i>V.7.1. Identification des défauts structuraux et qualité de la structure du matériau.....</i>	<i>217</i>
<i>V.7.2. Nature du solvant de lavage.....</i>	<i>218</i>
<i>V.7.3. Conditions du traitement thermique</i>	<i>218</i>
V.8. CONCLUSION	219
CONCLUSION GENERALE	221
REFERENCES	227

Introduction générale

La COP21 organisée par la France en 2015 s'est conclue par l'adoption des Accords de Paris. Par cet accord, les pays membres de la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) se sont engagés à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre et à maintenir le réchauffement climatique sous la barre des 2°C d'ici à 2100.¹

Pour atteindre cet objectif, le transport est un secteur clé sur lequel il est nécessaire d'agir, il a en effet été responsable de 31% des émissions de gaz à effet de serre en 2019 en France.² L'utilisation des véhicules particuliers a représenté la majorité (51%) des émissions de ce secteur en 2019. Malgré le développement de véhicules moins consommateurs de carburants (diminution de 6% de la consommation moyenne de carburant par voyageur et par kilomètre entre 1990 et 2018) et de carburants moins polluants (diminution de 7% du contenu en CO₂ moyen des carburants entre 1990 et 2018), ceci n'est pas suffisant pour compenser les émissions dues à la plus grande utilisation des véhicules, induite par l'augmentation de la population (+15% entre 1990 et 2018) et des distances moyennes parcourues par personne (+7% entre 1990 et 2018). La résultante est une augmentation de 8% des émissions de CO₂ des véhicules des ménages entre 1990 et 2018 (voir Figure 1a).² 97% des émissions de gaz à effet de serre des transports sont des émissions de CO₂ dues à la combustion des carburants, ce qui explique en partie l'augmentation de 9% des émissions de gaz à effet de serre du secteur des transports entre 1990 et 2019 (voir Figure 1b).² Il est donc indispensable de réduire l'utilisation de ces carburants et la solution passe par le développement des véhicules hybrides et électriques.

Cette révolution progressive du secteur des transports, ajouté au développement d'un grand nombre d'appareils électroniques portatifs (ordinateurs portables, smartphones, tablettes, ...) a fait exploser la demande en systèmes de stockage de l'énergie. Les batteries sont des systèmes de stockage électrochimique prometteurs et fiables qui permettent de répondre à cette demande. Différentes technologies de batteries ont été développées au cours des années :

- les batteries Plomb-acide (Pb-acide). Développées à la fin du XIX^{ème} siècle, elles servent principalement au démarrage des véhicules et c'est la technologie la plus répandue dans le monde. Limitée par sa faible densité d'énergie ($\approx 20-30$ Wh/kg) et sa durée de vie relativement réduite, cette batterie reste la moins chère et a l'avantage d'être recyclable à plus de 95%.³⁻⁵

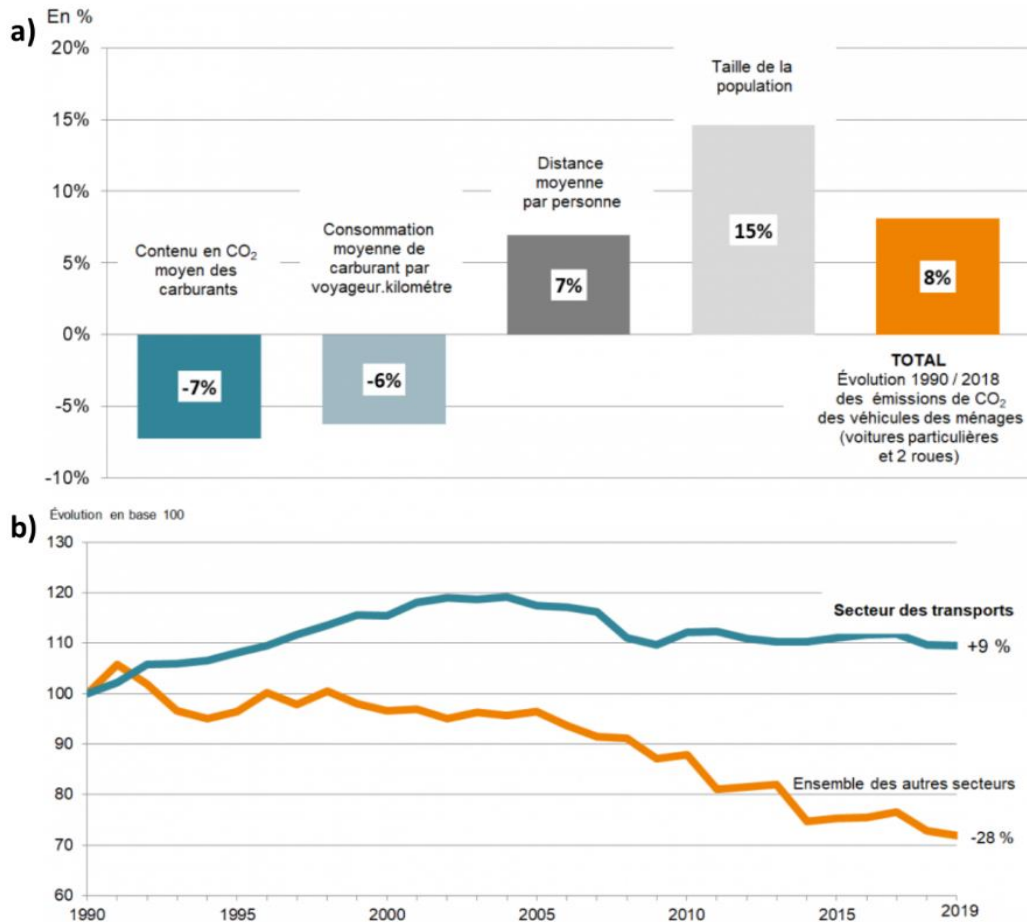


Figure 1 : a) Facteurs explicatifs de l'évolution des émissions de CO₂ des véhicules des ménages en France entre 1990 et 2018. b) Evolution des émissions de gaz à effet de serre du secteur des transports en France entre 1990 et 2019.²

- les batteries nickel-cadmium (Ni-Cd). Ces batteries présentent des densités d'énergie ($\approx 40-50$ Wh/kg) et de puissance (≈ 1000 W/kg) supérieures à celles des batteries Pb-acide. Cependant, les coûts de production de ces batteries et les contraintes environnementales imposées par l'utilisation du cadmium ont été les principaux freins au développement de cette technologie.^{3,5} Un accord pris au Parlement Européen le 10 octobre 2013 et entré en vigueur le 31 décembre 2016 a par ailleurs interdit l'utilisation du cadmium dans les batteries rechargeables des outils portables sans fil (perceuses, visseuses, scies ...) pour procéder à son remplacement progressif par des technologies moins toxiques et dangereuses pour l'environnement. Depuis cette date, leur utilisation n'est plus permise que dans les systèmes d'urgence (alarmes) et les équipements médicaux.⁶

- les batteries nickel-métal-hydrure (Ni-MH). Issue d'une évolution de la technologie Ni-Cd, elle représente une réelle progression en terme de densité d'énergie ($\approx 70-80$ Wh/kg) et de puissance (>1000 W/kg). Elle est une technologie fiable et relativement peu coûteuse. Ses performances et sa durée de vie suffisamment élevées ont permis son incorporation dans des véhicules hybrides, notamment chez Toyota, Honda, Lexus ou Peugeot. L'arrivée de la technologie Li-ion sur le marché, avec ses densités d'énergie largement supérieures, ont cependant empêché son utilisation dans les véhicules électriques et hybrides « plug-in ». ^{3,5}

-les batteries Li-ion. C'est la technologie qui offre les densités d'énergie les plus élevées ($\approx 160-200$ Wh/kg) et qui s'est donc imposée sur le marché de l'électronique portable et des véhicules électriques. Ces batteries offrent une grande durée de vie, fonctionnent sur une large gamme de température et sont une technologie fiable. Le large choix de matériaux d'électrodes permet également d'atteindre des densités de puissance élevées (>5000 W/kg) permettant leur utilisation dans un large spectre d'applications. ^{3,5}

La Figure 2 illustre les performances de différentes technologies de batteries et on constate que la technologie Li-ion surpasse les technologies Pb-acide, Ni-Cd et Ni-MH en terme de densité gravimétrique de puissance et d'énergie. ³

De toutes ces technologies, les batteries Li-ion sont celles qui se sont développées le plus rapidement avec une avancée significative en terme de densité d'énergie, de fiabilité et de durée de vie. Depuis leur mise sur le marché en 1990, les batteries Li-ion sont utilisées dans de nombreux domaines, principalement l'électronique portable et, depuis plus récemment, le stockage stationnaire et les véhicules électriques. ^{5,7} La démocratisation de ces derniers depuis le début des années 2010 a fait exploser la demande de batteries Li-ion. La Figure 3 illustre l'évolution des ventes de batteries Li-ion entre 2010 et 2017 et l'impact qu'a eu le développement du secteur des véhicules électriques sur la demande en batteries Li-ion depuis 2010. Les ventes de batteries Li-ion sont passées de 20 GWh/an en 2010 à plus de 120 GWh/an en 2017 et la demande va continuer à augmenter de façon exponentielle dans les prochaines années essentiellement grâce à ce secteur. ^{7,8}

La Figure 4 illustre les projections de l'évolution de la demande de batteries Li-ion d'ici à 2030, uniquement pour le secteur des véhicules électriques. Datées de 2017, ces projections prévoient que la demande de batteries Li-ion s'élèvera à 408 GWh en 2025 et jusqu'à 1293 GWh en 2030 rien que pour ce secteur, l'essentiel de la demande se situant en Chine, aux USA et en Europe. ⁸

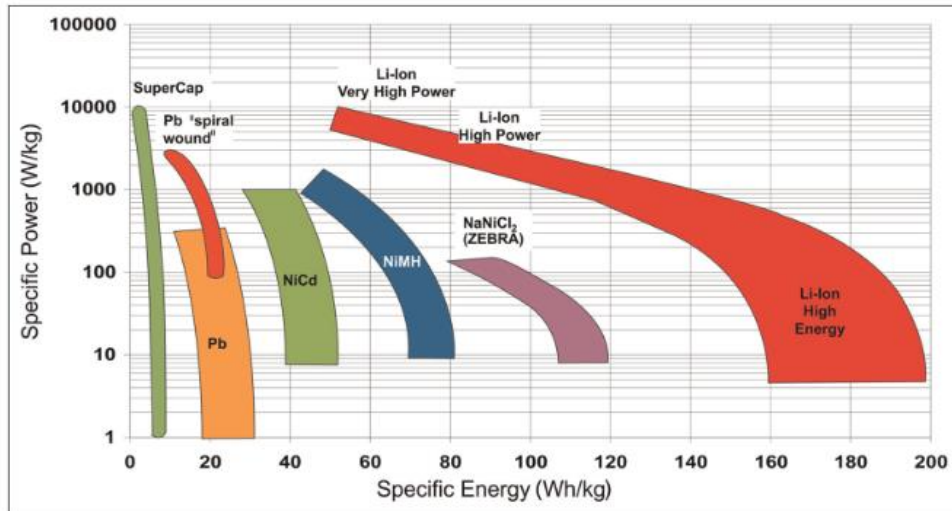


Figure 2 : Diagramme de Ragone de différentes technologies de batteries dont Pb-acide, Ni-Cd, Ni-MH et Li-ion³

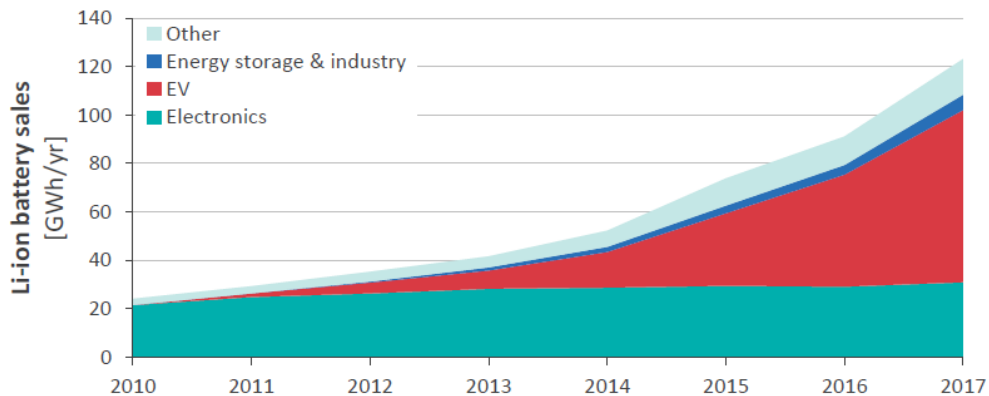


Figure 3 : Evolution des ventes de batteries Li-ion entre 2010 et 2017 pour différents secteurs : l'électronique portable (vert), les véhicules électriques (rouge) et le stockage stationnaire et l'industrie (bleu)⁷

Cette augmentation exponentielle de la demande en batteries Li-ion crée une demande croissante en matériaux pour concevoir ces batteries. Une batterie Li-ion est constituée d'une électrode positive, d'un électrolyte et d'une électrode négative. La première batterie Li-ion commercialisée par Sony en 1990 possédait une électrode négative de graphite et une électrode positive de LiCoO_2 .⁹ Depuis, la croissance et la diversification du marché ont imposé de nouvelles contraintes en terme de densité d'énergie et de puissance, de réduction des coûts et de l'impact environnemental.

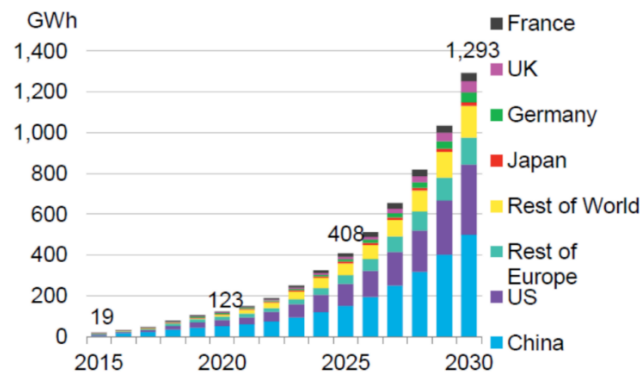


Figure 4 : Projection de l'évolution de la demande en batteries Li-ion pour les véhicules électriques d'ici à 2030 (Bloomberg Energy Finance, 2017)⁸

Ces exigences ont amené les scientifiques à développer de nouveaux matériaux d'électrode positive moins onéreux et plus adaptés aux nouvelles applications visées. De nouvelles familles de matériaux telles que les oxydes lamellaires lithiés de nickel, manganèse et cobalt (LiMO_2 avec $M=\text{Ni, Mn, Co}$, dit NMC) et les oxydes lamellaires lithiés de nickel, cobalt et aluminium (LiMO_2 avec $M=\text{Ni, Co, Al}$, dit NCA) ont alors été développées et sont aujourd'hui toutes deux utilisées essentiellement pour les véhicules électriques et le stockage stationnaire.^{5,7,10} Les matériaux NMC sont notamment utilisés dans la batterie de la Renault Zoe, de la Nissan Leaf ou encore de la BMW i3 (NMC333 ou $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$) tandis que Tesla utilise les matériaux NCA pour ses véhicules (NCA801505 ou $\text{Li}(\text{Ni}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$).^{5,11} On trouve aussi les oxydes de lithium et de manganèse de structure spinelle (LiMn_2O_4 , dit LMO) qui bénéficient d'une grande stabilité thermique à l'état chargé de la batterie et sont surtout utilisés dans les applications de puissance, telles que les vélos électriques ainsi que les appareils médicaux.⁵ On trouve également les phosphates de fer et de lithium de structure olivine (LiFePO_4 , dit LFP) utilisés dans les batteries pour les véhicules électriques et le stockage stationnaire. Le matériau LFP se retrouve très fréquemment (88% en 2018) dans les batteries de bus électriques, principalement en Chine.^{7,12} Les oxydes de cobalt LiCoO_2 (dit LCO) se retrouvent principalement dans les appareils électroniques portables mais ils sont progressivement remplacés par des composés moins riches en Co.^{5,7} En effet, la difficulté d'approvisionnement du cobalt et son coût élevé ont poussé les scientifiques à trouver une chimie alternative.¹³ Si ce composé était utilisé dans 82% des batteries Li-ion en 2007, son utilisation est progressivement réduite et il est remplacé par des oxydes NMC et NCA riches en Ni de type NMC622 ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$), NMC811 ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$), NCA851505 ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$), dans une logique de diminution progressive de la quantité de cobalt

dans les matériaux et avec l'objectif d'atteindre des densités d'énergie plus élevées.^{14,15} La Figure 5 résume quelques caractéristiques de ces cinq grandes catégories de matériaux de batteries Li-ion. Les composés NMC et NCA font partie de ceux offrant le meilleur compromis en termes de performances, de durabilité et de coût.

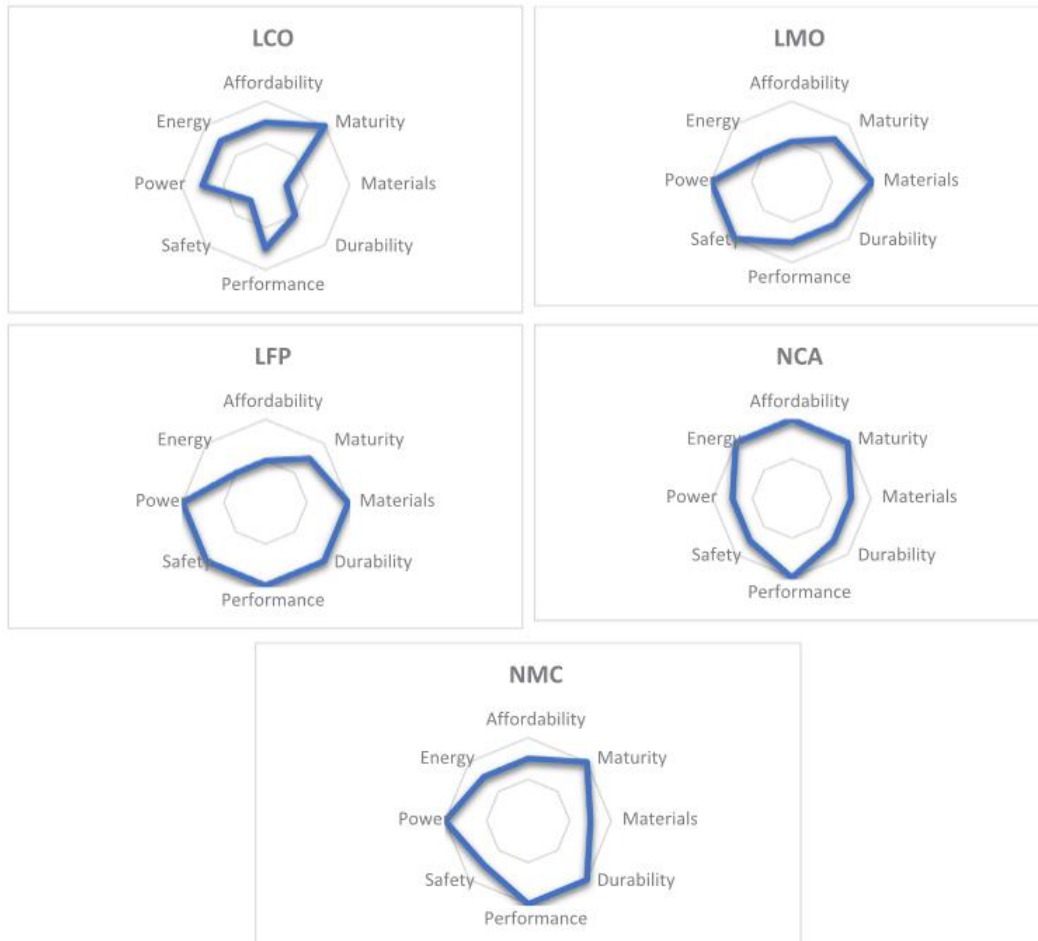


Figure 5 : Caractéristiques de 5 grandes catégories de matériaux de batteries Li-ion : LCO, LMO, LFP, NCA et NMC⁵

Même si les matériaux NMC sont étudiés depuis plusieurs dizaines d'années et que leurs propriétés sont déjà bien connues, leurs performances en batteries Li-ion peuvent encore être augmentées en améliorant la compréhension des mécanismes de vieillissement au cours du cyclage. En effet, les performances des batteries Li-ion sont principalement limitées par les réactions de dégradation au niveau des interfaces entre les électrodes et l'électrolyte. Cette question est d'autant plus cruciale pour les matériaux riches en Ni, qui sont les plus prometteurs en terme de densité d'énergie, mais qui font preuve d'une plus grande réactivité. Une meilleure

compréhension des mécanismes mis en jeu au niveau de ces interfaces permettra d'adapter et d'optimiser les batteries contenant ces matériaux, d'augmenter leur durabilité et de permettre leur commercialisation à grande échelle.¹⁶ Toujours avec l'objectif d'améliorer les performances de ces matériaux, les chercheurs se sont attachés à synthétiser les oxydes lamellaires sous différentes morphologies afin d'analyser les impacts de cette morphologie sur la structure et sur les propriétés en batterie. Cependant, il manque, de notre point de vue, des études concernant l'impact de la morphologie de ces oxydes sur la réactivité en batteries.

Nous avons donc décidé de focaliser notre travail sur la synthèse de NMC622 $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, un des oxydes lamellaires riches en Ni faisant partie des plus prometteurs en tant que matériau d'électrode positive, et d'étudier sa réactivité en batteries Li-ion, face à un électrolyte liquide organique ou un électrolyte solide de type polymère gel. Nous nous sommes fixés comme objectif de synthétiser ce composé sous différentes morphologies, avec différentes tailles et formes de particules, d'étudier les réactions de dégradation en batteries Li-ion et de comprendre l'influence de la morphologie sur la réactivité.

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

Le chapitre I se propose de présenter une revue bibliographique dans le but de faciliter la compréhension du sujet et de ses enjeux. Après un bref rappel du fonctionnement d'un accumulateur Li-ion, nous détaillerons les propriétés de quelques oxydes lamellaires de référence avant de nous concentrer sur les oxydes lamellaires NMC. Nous nous intéresserons ensuite aux spécificités de trois morphologies d'intérêt pour notre travail avant de nous orienter vers la réactivité aux interfaces électrode positive/électrolyte et de donner quelques exemples de réactions de dégradation attendues compte tenu des composés utilisés dans notre étude. Enfin, nous effectuerons ces tests dans deux systèmes différents : les batteries Li-ion traditionnelles (en électrolyte liquide) et les batteries tout-solide (en électrolyte gel), la technologie émergente qui sera probablement commercialisée dans un futur proche. Nous détaillerons les spécificités de chacun de ces systèmes, les limitations des batteries Li-ion traditionnelles et les avantages de la technologie tout-solide, tout en précisant les défis technologiques restant à relever pour permettre la commercialisation de ces systèmes.

Le chapitre II portera sur la synthèse et la caractérisation d'oxydes lamellaires NMC622 avec différentes tailles de particules primaires. Nous étudierons l'effet de cette taille de particules primaires sur la structure, la composition et les performances électrochimiques en batteries Li-ion dans différentes conditions de cyclage.

Le chapitre III portera sur l'étude de la réactivité des matériaux identifiés comme étant les plus prometteurs dans le chapitre II en batteries Li-ion et en batteries tout-solide. Nous étudierons les performances électrochimiques, les réactions de dégradation aux interfaces avec les électrolytes utilisés et tenterons d'améliorer la compréhension de ces mécanismes dans les deux systèmes.

Le chapitre IV portera sur la synthèse et la caractérisation d'oxydes lamellaires NMC622 avec des particules sous forme de plaquettes. Cette morphologie est considérée comme très prometteuse pour obtenir de meilleures performances électrochimiques, notamment à régime de cyclage élevé. Nous évaluerons l'influence de cette morphologie sur la structure, la composition, les performances électrochimiques du matériau et sur sa réactivité en batteries Li-ion. Nous essayerons de comprendre l'impact de cette morphologie sur les mécanismes de vieillissement aux interfaces électrode/électrolyte.

La chapitre V portera sur l'étude de la réactivité des oxydes lamellaires NMC622 vis-à-vis de l'eau. Il a en effet été établi que le lavage à l'eau permettait d'éliminer les impuretés résiduelles, telles que Li_2CO_3 , présentes à la surface des particules de matériau actif et pouvant entraîner une perte de capacité au cours du cyclage et une diminution de la durée de vie de la batterie. Mais ce lavage à l'eau est responsable d'une dégradation irréversible des performances électrochimiques du matériau. Il a été montré qu'un traitement thermique pouvait permettre de récupérer une partie significative des performances perdues suite au lavage. Si ces effets sont clairs et bien démontrés dans la littérature, les mécanismes mis en jeu lors de ces traitements sont cependant beaucoup moins bien établis de notre point de vue. Il paraissait donc intéressant d'étudier l'effet de ces traitements sur nos matériaux afin d'améliorer la compréhension de ces mécanismes intervenant sur la structure lamellaire. Des résultats préliminaires ont été obtenus et ces recherches seront poursuivies au-delà de cette thèse.

Ces travaux sont le fruit d'une étroite collaboration entre l'ICMCB (CNRS, UMR 5026, Bordeaux, France), l'IPREM (UPPA, CNRS, UMR 5254, Pau, France) et SAFT (Bordeaux, France). Les synthèses et les caractérisations structurales des matériaux ont été effectuées à l'ICMCB. Les caractérisations électrochimiques ont été effectuées à l'ICMCB, mais également à SAFT pour quelques matériaux de choix, afin de travailler dans les conditions mises au point par les ingénieurs de l'équipe recherche pour caractériser ce type de matériaux en batteries tout solide. Enfin, les caractérisations de surface des matériaux synthétisés et les études de réactivité et des réactions de dégradation aux interfaces ont été effectuées à l'IPREM.

Chapitre I - Généralités et état de l'art

I.1. Introduction

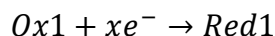
Ce chapitre a pour but de présenter le contexte scientifique dans lequel s'inscrit cette thèse et de donner les éléments clés de l'état de l'art permettant de saisir les problématiques traitées par le sujet. Dans un premier temps, le fonctionnement des accumulateurs Li-ion sera décrit. Nous nous focaliserons ensuite sur le type de matériau étudié au cours de cette thèse : les oxydes lamellaires. Nous en détaillerons les spécificités, la structure ainsi que les propriétés à travers deux matériaux de référence : LiCoO_2 et LiNiO_2 . Nous nous intéresserons ensuite aux matériaux NMC $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y)\text{O}_2$, qui sont les oxydes lamellaires avec une combinaison de nickel, manganèse et cobalt, et plus spécifiquement au matériau NMC622 $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ étudié lors de ces travaux. Au cours de cette thèse, nous avons étudié l'influence de la morphologie de ce matériau sur les performances électrochimiques et sur la réactivité. Les trois morphologies étudiées lors de nos travaux seront présentées : la morphologie polycristalline, la morphologie monocristalline et la morphologie plaquettaire. En lien avec l'étude de la réactivité de ces matériaux, nous ferons un état de l'art des réactions de dégradation qui peuvent être observées à l'interface entre les matériaux d'électrode positive et l'électrolyte. Nous détaillerons ensuite les verrous restant à lever pour les batteries Li-ion et expliquerons en quoi l'utilisation d'un électrolyte solide dans une batterie tout-solide peut s'inscrire dans cette démarche. Nous nous intéresserons aux différents types d'électrolytes solides élaborés jusqu'alors, et tout particulièrement aux propriétés des électrolytes polymères gélifiés que nous utiliserons dans nos travaux. De la même manière que pour les batteries Li-ion, nous détaillerons les principaux défis restant à relever afin de permettre le développement des batteries tout-solide à grande échelle.

I.2. Accumulateurs Li-ion

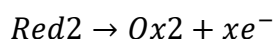
I.2.1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur

Un accumulateur permet le stockage et la restitution d'énergie électrique sous la forme d'énergie chimique. La conversion entre les deux formes d'énergie s'effectue grâce à une réaction d'oxydoréduction spontanée et réversible entre deux couples redox Ox1/Red1 et

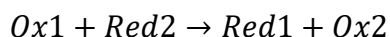
Ox2/Red2. Les réactions associées aux deux couples redox ont lieu au sein de deux électrodes connectées au circuit extérieur. Un séparateur (membrane polymérique) est utilisé entre les deux électrodes afin d'éviter leur contact direct qui entraînerait un court-circuit. Les deux électrodes et le séparateur sont plongés dans un électrolyte assurant la conductivité ionique.¹⁷ Lorsque l'accumulateur fournit le courant dans le circuit extérieur (en décharge), l'électrode positive est la cathode et est le siège d'une réaction de réduction :



L'électrode négative est l'anode et est le siège d'une réaction d'oxydation telle que :



Ainsi, la réaction spontanée globale du système est la suivante :



La réaction se fait spontanément dès lors que les potentiels des deux couples redox E1 et E2, calculés par la formule de Nernst, sont tels que E1 > E2.

On distingue les accumulateurs primaires des accumulateurs secondaires. Dans un accumulateur primaire, les réactions redox ne sont pas réversibles, il ne peut donc pas être rechargé. A l'inverse, dans les accumulateurs secondaires, les réactions sont réversibles, et le système peut être rechargé. Pour cela, il faut inverser les réactions électrochimiques aux électrodes en imposant une différence de potentiel à ses bornes qui soit supérieure à la force électromotrice (f.e.m.).¹⁸ Pour obtenir une force électromotrice élevée, il faut que les potentiels de Nernst des deux couples redox soient éloignés, que les transferts de charge aux électrodes et les transferts de masse entre l'électrolyte et les électrodes soient élevés et que la résistance interne, essentiellement due à l'électrolyte, soit faible.^{19,20} L'utilisation du lithium dans les accumulateurs permet d'augmenter cette f.e.m.

I.2.2. Intérêt du lithium

Le lithium est très électropositif. Le couple Li⁺/Li⁰ possède un potentiel standard E° de -3,04 V vs. ESH (Electrode Standard à Hydrogène), il est donc très réducteur et permet d'atteindre des différences de potentiel élevées, autour de 4,1-4,2V dans les systèmes électrochimiques dans

lesquels il est utilisé. Sa grande capacité spécifique théorique (3860 mAh/g) et sa faible densité ($0,59 \text{ g/cm}^3$) en font un matériau d'électrode négative idéal pour les batteries rechargeables.²¹⁻²⁶ Le premier accumulateur au lithium fut réalisé et commercialisé par Exxon via l'élaboration d'une électrode positive de TiS_2 .²⁷ L'utilisation de lithium métallique en tant qu'électrode négative dans ces systèmes entraîne cependant un inconvénient majeur : la formation de dendrites de lithium et la formation continue de lithium inactif.^{28,29} La Figure 6a représente un accumulateur au lithium avec une électrode négative en lithium métallique et la formation d'une dendrite de lithium. La Figure 6b montre une dendrite de Li observée au microscope optique. La formation continue de lithium inactif entraîne une perte de la réversibilité des réactions électrochimiques et une chute rapide des performances électrochimiques ce qui limite la durée d'utilisation de l'accumulateur. Les dendrites représentent, quant à elles, un réel problème de sécurité. Elles sont susceptibles de traverser le séparateur, de créer des courts-circuits et un emballement thermique. S'il n'est pas rapidement stoppé, l'emballement thermique peut générer des dégagements gazeux pouvant entraîner un gonflement et une explosion de la batterie. La haute réactivité du lithium métallique peut alors générer un incendie et un dégagement de fumées toxiques.³⁰⁻³²

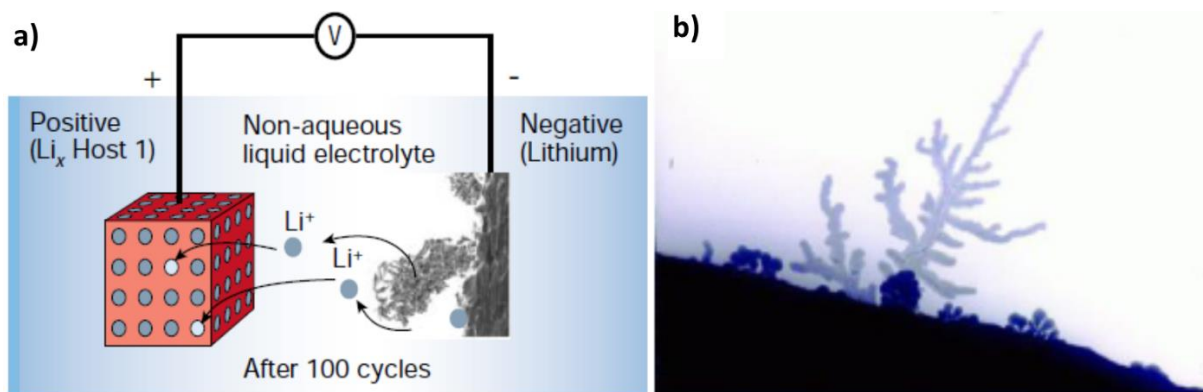


Figure 6 : Schéma d'un accumulateur au lithium avec une électrode négative en Li métallique et la formation d'une dendrite de lithium (a)³³; dendrite de Li observée au microscope optique (b)²⁵

La nécessité d'étudier d'autres systèmes pour éviter l'utilisation de ces électrodes négatives de lithium métallique a abouti à l'émergence de la technologie Li-ion. On vient ici remplacer le lithium métallique par un matériau hôte. L'ion Li^+ étant petit avec une charge très localisée, il est idéal pour être utilisé dans des batteries fonctionnant par échange d'ions entre les deux électrodes. Comme le montre la Figure 7, l'utilisation de la technologie Li-ion permet d'atteindre des densités d'énergie massique et volumique d'environ 160 Wh/kg et 400 Wh/L respectivement, plus élevées que celles obtenues pour les batteries traditionnelles au plomb, au nickel-cadmium (Ni-Cd) ou au Nickel-metal-hydrure (Ni-MH).³³ C'est pourquoi cette

technologie s'est rapidement imposée sur le marché de l'électronique portable et plus récemment pour le transport et le stockage stationnaire.^{5,7}

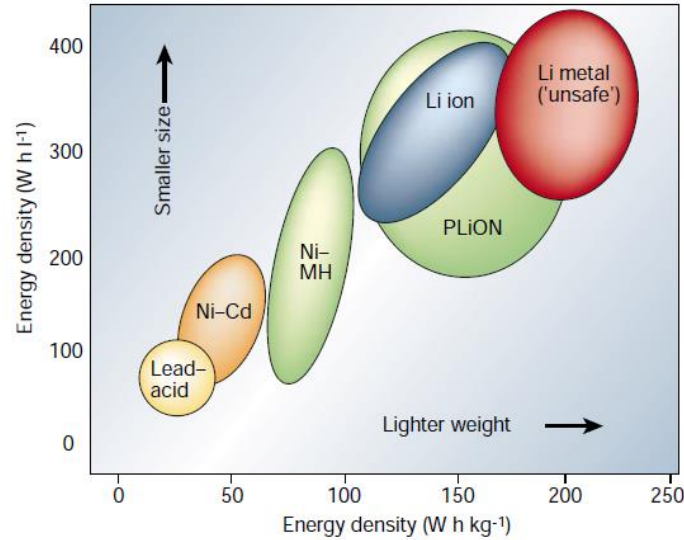
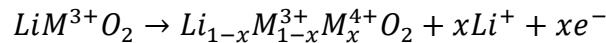


Figure 7 : Densité d'énergie massique et volumique des accumulateurs Li-ion comparativement aux autres technologies³³

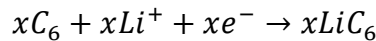
I.2.3. Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion

Les accumulateurs Li-ion fonctionnent selon un procédé d'échange d'ions Li^+ entre les deux électrodes. Les matériaux d'électrode utilisés sont des matériaux d'intercalation qui permettent l'insertion et la désinsertion des ions Li^+ au sein de leur structure et qui s'oxydent et se réduisent au cours de la charge et de la décharge. On évite ainsi la présence de lithium métallique dans ces systèmes et on s'affranchit des soucis de cyclabilité et de sécurité précédemment évoqués. Les propriétés d'intercalation du graphite ont été révélées pour la première fois par Besenhard, qui a montré que le graphite pouvait intercaler des ions alcalins, dont les ions Li^+ , dans des électrolytes organiques.³⁴ Par la suite, les travaux de Yazami et al. ont permis d'évaluer les propriétés électrochimiques du graphite en tant qu'électrode négative de batteries.³⁵ Il a été montré que le graphite pouvait constituer un matériau hôte pour les ions Li^+ à bas potentiel (0,2V vs Li^+/Li) lors de la charge de la batterie, tout en évitant les problèmes causés par la formation de dendrites.³⁵ Dans le même temps, Yoshino avait montré que le coke de pétrole pouvait intercaler réversiblement des ions Li^+ à un potentiel de 0,5V vs Li^+/Li ,³⁶ et que la présence de quelques zones amorphes permettait une plus grande stabilisation de la structure par rapport au graphite et améliorait grandement la stabilité en cyclage du matériau, avec

néanmoins une capacité très limitée (186 mAh/g grâce à la formation de $\approx\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$ contre 372 mAh/g pour la formation de LiC_6 dans le cas du graphite).³⁷ Ces travaux sur les carbones couplés à ceux Goodenough et al. sur le matériau LiCoO_2 ³⁸ ont permis au Professeur Yoshino et à la compagnie Asahi Kasei de breveter la première batterie Li-ion en 1987³⁶ et ensuite la commercialisation du premier accumulateur Li-ion par Sony en 1990 avec une électrode positive de LiCoO_2 et une électrode négative de graphite.⁹ L'année suivante, Dahn et al. ont associé l'électrode négative de graphite à une électrode positive de LiNiO_2 et ont montré qu'elle permettait d'atteindre de bonnes performances sur plus de 300 cycles avec une bonne réversibilité des réactions électrochimiques.³⁹ La durée de vie des batteries est donc sensiblement améliorée par rapport aux batteries au lithium métallique. L'utilisation d'oxydes de métaux de transition, en tant que matériau d'électrode positive, associés au graphite permettent de concevoir des accumulateurs avec une f.e.m. importante grâce au potentiel standard élevé des couples redox impliqués ($E^\circ(\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+})=1,4\text{V}$ vs ESH, $E^\circ(\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+})=1,3\text{V}$ vs ESH, $E^\circ(\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+})=2,3\text{V}$ vs ESH). La Figure 8 illustre le principe de fonctionnement d'une batterie avec ces matériaux. Au cours de la charge, les ions Li^+ se désintercalent du matériau d'électrode positive et le métal M s'oxyde pour la compensation de charge selon l'équation :

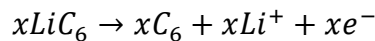


Les ions Li^+ migrent à travers l'électrolyte et s'intercalent alors entre les feuillets de graphite :

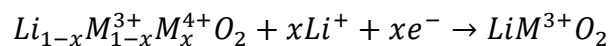


La circulation des électrons est assurée par un générateur.

A l'inverse, au cours de la décharge, les ions Li^+ se désintercalent des feuillets de graphite :



Pour un ion Li^+ désintercalé du matériau d'électrode négative, un électron est émis dans le circuit externe et un courant est généré. Les ions Li^+ se ré-intercalent ensuite au sein de la structure du matériau d'électrode positive et le métal se réduit pour la compensation de charge selon l'équation :



Dans la suite, nous nous intéressons aux propriétés de ces oxydes de métaux de transition de structure lamellaire.

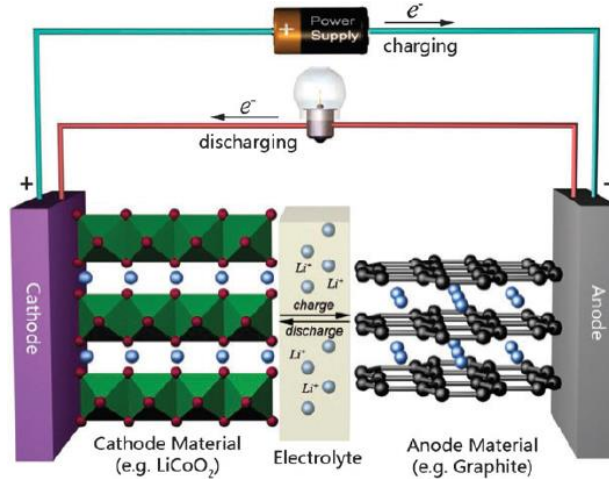


Figure 8 : Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-ion en charge et en décharge avec une électrode positive de LiCoO_2 et une électrode négative de graphite⁴⁰

I.3. Les oxydes lamellaires comme matériaux d'électrode positive de batteries Li-ion

I.3.1. Matériaux d'électrode positive de batteries Li-ion

Les recherches ont permis de mettre au point une grande diversité de matériaux d'électrode pour atteindre de grandes densités d'énergie dans ces systèmes. Ces matériaux doivent avoir une bonne capacité d'intercalation des ions Li^+ , un potentiel de travail élevé afin d'obtenir des f.e.m élevées, une bonne conductivité ionique et électronique et une bonne stabilité thermique et structurale. Après plusieurs dizaines d'années de recherche, quelques grandes catégories de matériaux se sont révélées être des candidats prometteurs pour offrir les meilleures performances en batteries Li-ion.

Parmi ces matériaux, pour l'électrode positive, on trouve principalement :

- les oxydes lamellaires tels que LiCoO_2 ou LiNiO_2 et leurs dérivés $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y)\text{O}_2$ (NMC) et $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y)\text{O}_2$ (NCA)^{38,41-44}

- les oxydes de structure spinelle de type LiMn_2O_4 (LMO) ou $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO)⁴⁵⁻⁴⁷

- les phosphates de structure olivine de type LiFePO_4 (LFP)⁴⁸

Pour les matériaux d'électrode négative, on trouve principalement :

- Les matériaux d'intercalation comme le graphite ou l'oxyde de structure spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)^{35,49}
- Les matériaux d'alliage comme le silicium, qui peut former l'alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ avec le lithium⁵⁰
- Les matériaux de conversion, souvent des oxydes de métaux de transition (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Co...) à partir desquels se forment des phases intermédiaires Li-MX avec X=O, S, N, P, F, H⁵¹

La Figure 9 présente les gammes de potentiel et de capacités de différentes catégories de matériaux d'électrodes positive et négative de batteries Li-ion. On constate que les oxydes lamellaires LiMO_2 (M=Ni, Mn, Co, Al, ...) font partie des matériaux d'électrode positive les plus prometteurs de par leur potentiel de travail élevé d'environ 4V vs Li^+/Li . Ce sont sur ces oxydes, et plus particulièrement sur les oxydes $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y)\text{O}_2$ (NMC), que porte le travail de cette thèse.

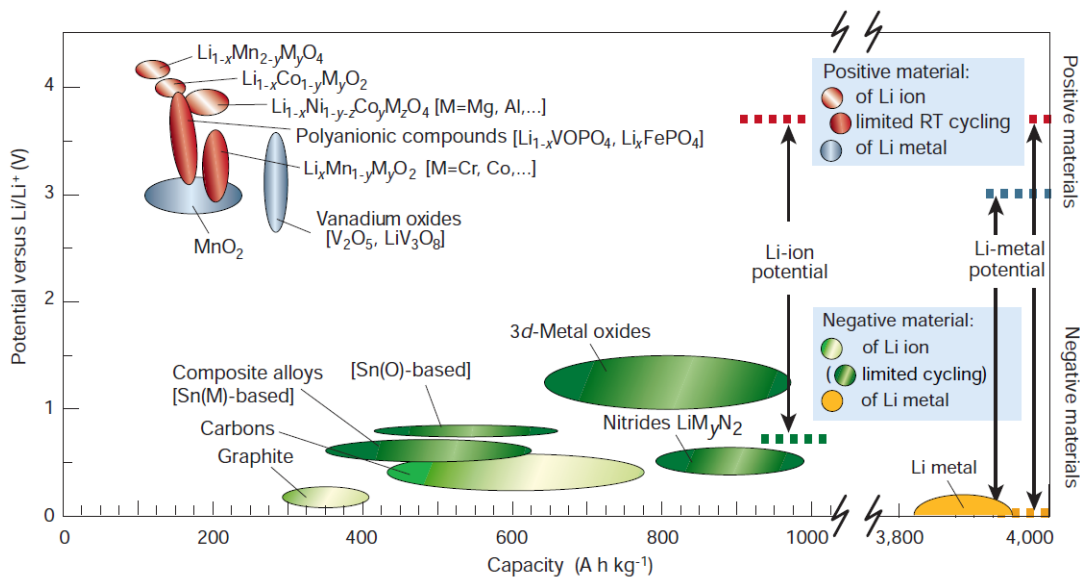


Figure 9 : Gammes de potentiel de travail et de capacités atteintes par différentes catégories de matériaux d'électrodes positive et négative de batteries Li-ion³³

Dans la partie suivante, on s'intéresse à la structure lamellaire de ces oxydes LiMO_2 .

I.3.2. Structure lamellaire

Les oxydes lamellaires LiMO_2 ont une structure cristalline caractérisée par un empilement de feuillets, elle est représentée Figure 10.

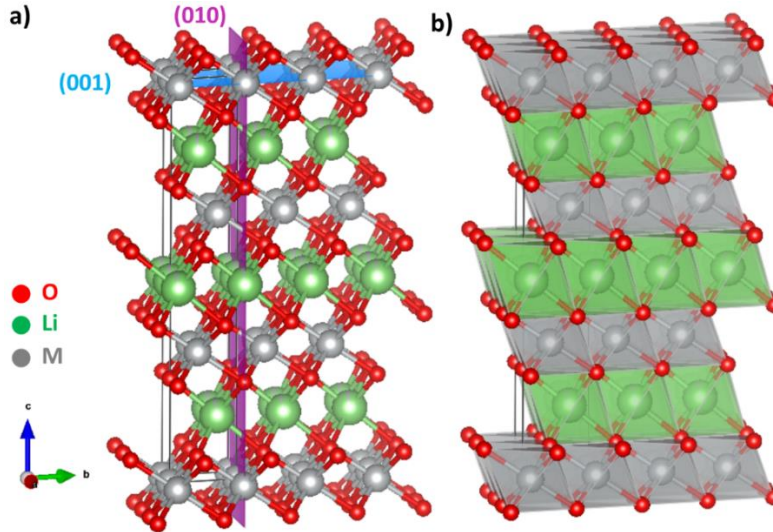


Figure 10 : a) Structure cristalline d'un oxyde LiMO_2 avec M un métal de transition. La maille élémentaire est représentée par le rectangle noir. Représentation des plans cristallographiques (001) (en bleu) et (010) (en violet) b) Représentation des feuillets constitués des octaèdres MO_6 (en gris) partageant leurs arêtes et des espaces interfeuillets où se situent les ions Li^+ (en vert).

Ces composés cristallisent selon une structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ avec des paramètres cristallins exprimés selon une maille hexagonale $a_{\text{hex}} (=b_{\text{hex}})$ et c_{hex} qui sont respectivement de l'ordre de 2.8 \AA et 14 \AA .⁵²⁻⁵⁴ Cette structure peut être décrite comme un empilement selon c_{hex} de 3 feuillets MO_2 par maille, feuillets constitués d'octaèdres MO_6 partageant des arêtes. Entre ces feuillets, les ions Li^+ se positionnent également dans des sites octaédriques (Figure 10). Cette structure résulte donc d'un empilement AB CA BC des plans d'atomes d'oxygène, A, B et C étant les positions caractéristiques d'un réseau triangulaire. Elle est couramment désignée par la notation O3 instaurée par Delmas et al. car il faut trois feuillets MO_2 pour décrire la maille et que les atomes de lithium sont dans des sites octaédriques.⁵⁵

Dans cette thèse, nous travaillons sur un composé NMC $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y)\text{O}_2$, i.e. un oxyde lamellaire LiMO_2 avec M un mélange de Ni, Mn et Co. Nous allons en premier lieu détailler les propriétés des oxydes LiCoO_2 et LiNiO_2 avant de s'attarder sur celles des NMC constitués du mélange des trois métaux de transition Ni, Co, et Mn. Nous ne détaillerons pas le composé LiMnO_2 car il ne peut pas être obtenu par une synthèse directe à haute température dans une

structure lamellaire. En effet, LiMnO_2 est obtenu par un échange ionique de Na^+ par Li^+ dans l'oxyde lamellaire NaMnO_2 (synthétisé à haute température), mais sa structure est de symétrie monoclinique et est décrite dans le groupe d'espace C2/m .⁵⁶⁻⁵⁸ Cette distorsion est attribuée à l'effet Jahn-Teller des ions Mn^{3+} qui induit une élongation des octaèdres MnO_6 .^{52,56-58} De plus, quelle que soit la structure du polymorphe LiMnO_2 , il s'est révélé être métastable car sa structure se convertit en une structure de type spinelle LiMn_2O_4 plus stable lorsque le matériau est désintercalé lors de la charge de la batterie.^{57,59} Cette transformation est facilitée par le fait que les deux composés ont le même réseau d'oxygènes selon l'empilement AB CA BC (O3), les cations diffusent donc facilement dans la structure.⁶⁰ Afin d'éviter cette transformation de phase au cours du cyclage, il est possible de synthétiser un oxyde lithié lamellaire $\text{Li}_{2/3}(\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6})\text{O}_2$ d'empilement AB CB (O2) par échange ionique de Na^+ par Li^+ à partir de composés $\text{Na}_{2/3}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ d'empilement AB BA de structure P2.⁶⁰ En effet, la structure O2 ne peut pas se changer en spinelle sans la rupture des liaisons Mn-O. Mais ce type de composés, de par sa structure O2, s'éloigne des composés de structure O3 auxquels nous nous intéressons dans ces travaux.

I.3.3. LiCoO_2

LiCoO_2 fut le matériau d'électrode positive de la première batterie Li-ion commercialisée par Sony en 1990.⁹ Grâce à la grande différence de rayon ionique entre ses cations (0,74 Å pour Li^+ et 0,53 Å pour Co^{3+}), il n'y a pas d'échange entre les sites du Co^{3+} et du Li^+ .⁶¹ Les ions Li^+ peuvent donc être désinsérés et réinsérés réversiblement de la structure de LiCoO_2 lors du fonctionnement en batteries. Des capacités réversibles de l'ordre de 140-150 mAh/g sont ainsi obtenues, correspondant à l'échange de 0,5 Li^+ par unité formulaire.^{62,63} Ce matériau présente cependant des problèmes de stabilité à l'état chargé ou à un fort taux de désintercalation ($x < 0,5$ dans Li_xCoO_2).^{53,62-66} La délithiation de LiCoO_2 entraîne dans un premier temps une augmentation des répulsions électrostatiques entre les plans d'oxygène situés de part et d'autre de l'espace interfeuillelet due au moindre taux d'ions Li^+ pour faire écran. Ceci conduit donc à une augmentation du paramètre c au début de la charge. Une distorsion monoclinique a été mise en évidence à $x \approx 0,5$ dans Li_xCoO_2 , du fait d'un ordre de charges dans les feuillettes et d'ions Li^+ /lacunes dans les espaces interfeuillelets.^{53,65} Dans un second temps, à un taux de désintercalation plus élevé, l'oxydation des ions Co^{3+} en Co^{4+} augmente la covalence de la liaison métal-oxygène et entraîne la diminution de celle-ci et de l'épaisseur du feuillet. La charge négative portée par les anions oxygène diminue, ainsi que la répulsion électrostatique entre les plans d'oxygène, l'épaisseur des espaces interfeuillelets et le paramètre c .^{53,65} La phase CoO_2 (à l'état totalement délithié) est aussi très instable.^{63,64} En atteignant la désintercalation

maximale, on observe un glissement de feuillets avec une transition de type AB CA BC → AB AB et la formation d'une phase de structure O1-CoO₂, dans laquelle les octaèdres □O₆ des espaces interfeuillets partagent des faces avec les octaèdres CoO₆ du feuillet. On retrouve l'empilement O3 dès que le lithium se réinsère.⁶⁴ De nombreux travaux ont été réalisés pour obtenir des composés plus stables à taux de délithiation élevés ($x < 0,5$ dans Li_xMO₂) et atteindre des capacités plus élevées. L'objectif est aussi de substituer le cobalt par des éléments plus abondants et donc moins coûteux.

I.3.4. LiNiO₂

Découvert par Dyer et al. en 1954, LiNiO₂ est apparu comme une bonne alternative à LiCoO₂ après 1990.⁶⁷ En effet, le coût du nickel étant inférieur à celui du cobalt, son risque d'approvisionnement est, encore aujourd'hui, moins critique, comme l'a évalué le World Materials Forum en 2018 (voir Figure 11).¹³

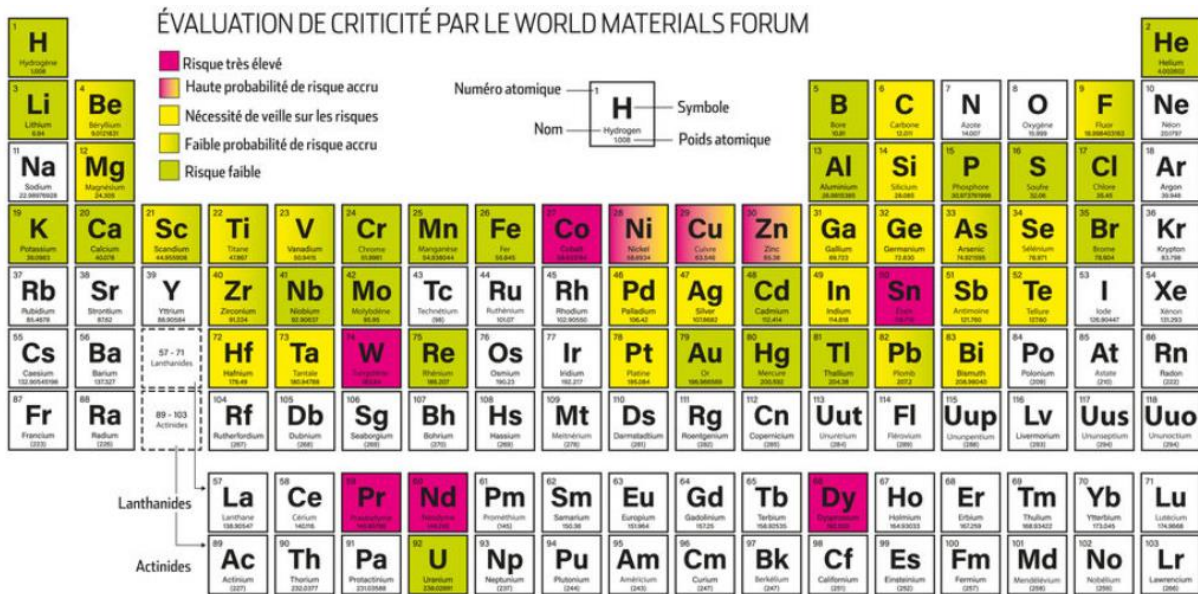


Figure 11 : Evaluation de la criticité de matériaux indispensables à l'industrie présentée lors du World Materials Forum en 2018⁶⁸ (inspiré de ⁶⁹)

LiNiO₂ permet de délivrer de plus grandes capacités réversibles (200 mAh/g) que LiCoO₂ grâce à un cyclage stable sur un nombre plus élevé de lithium (0,7 Li au lieu de 0,5 pour le LiCoO₂).^{39,70-72} Cependant, il est difficile de synthétiser le composé LiNiO₂ stœchiométrique (Li/Ni = 1) et strictement lamellaire. Dans le cas idéal, le nickel est intégralement au degré d'oxydation +III dans le composé et s'oxyde en Ni⁴⁺ lors de la désintercalation des ions Li⁺.

Mais à cause de la réduction facile de Ni^{3+} en Ni^{2+} , les synthèses aboutissent quasi-systématiquement à des compositions $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$.⁷⁰⁻⁷⁶ Les rayons ioniques des ions Ni^{2+} (0,70 Å) et des ions Li^+ (0,74 Å) étant très proches⁶¹, les ions Ni^{2+} se stabilisent facilement dans les sites des ions Li^+ de l'espace interfeuillet. On obtient alors une structure avec une certaine fraction z d'ions Ni^{2+} en site du Li et une distribution cationique telle que $(\text{Li}^{1-z}\text{Ni}^{2+z})(\text{Ni}^{2+z}\text{Ni}^{3+}_{1-z})\text{O}_2$, par opposition à la structure lamellaire idéale 2D LiNiO_2 pour laquelle il n'y a pas d'ions Ni^{2+} dans les sites de l'espace interfeuillet.^{71,74,76} La Figure 12 compare la structure lamellaire avec une fraction z d'ions Ni^{2+} en excès sur le site du Li et la structure lamellaire idéale 2D. Si pour les composés quasi-stœchiométriques, une distorsion monoclinique est observée pour $x \approx 0,5$ dans Li_xNiO_2 , comme pour $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$, la présence d'ions Ni^{2+} dans les espaces interfeuillets permet de stabiliser la structure par « effet pilier » et d'empêcher cette distorsion.^{71,74} La présence d'ions Ni^{2+} dans les espaces interfeuillets va aussi limiter la diffusion des ions Li^+ . En effet, en plus des répulsions électrostatiques qu'ils génèrent avec les ions Li^+ , les ions Ni^{2+} entraînent une diminution de l'épaisseur de l'espace interfeuillet du fait d'une attraction électrostatique avec les couches d'oxygène. Cette diminution est accentuée à l'état chargé lorsque les ions Ni^{2+} s'oxydent en Ni^{3+} , ce qui rend encore plus difficile la réinsertion des ions Li^+ et entraîne une forte irréversibilité de la capacité, comme illustré à la Figure 13. Ainsi, si ce taux d'ions Ni^{2+} en site interfeuillet est trop important, il vient rapidement limiter les performances du matériau en cyclage.^{71,76-78} Si une faible quantité d'ions Ni^{2+} en site du Li peut être bénéfique pour la stabilité structurale du composé, le défi pour ces matériaux est d'obtenir des structures qui restent proches de la structure lamellaire idéale 2D, avec une faible fraction d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet, afin d'optimiser leurs performances électrochimiques.

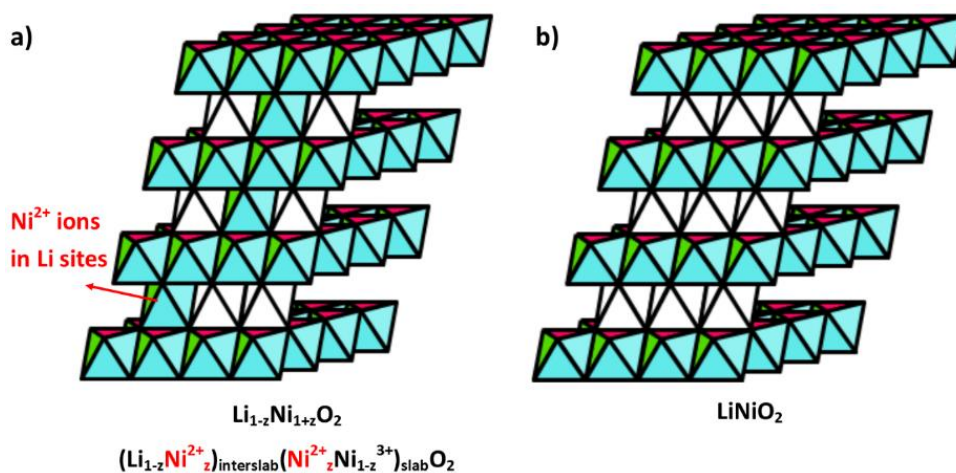


Figure 12 : Structure lamellaire de « LiNiO_2 » avec une fraction z d'ions Ni^{2+} en site du Li (a) et structure lamellaire idéale 2D sans ions Ni^{2+} en site du Li (b) (inspiré de la référence ⁷⁹)

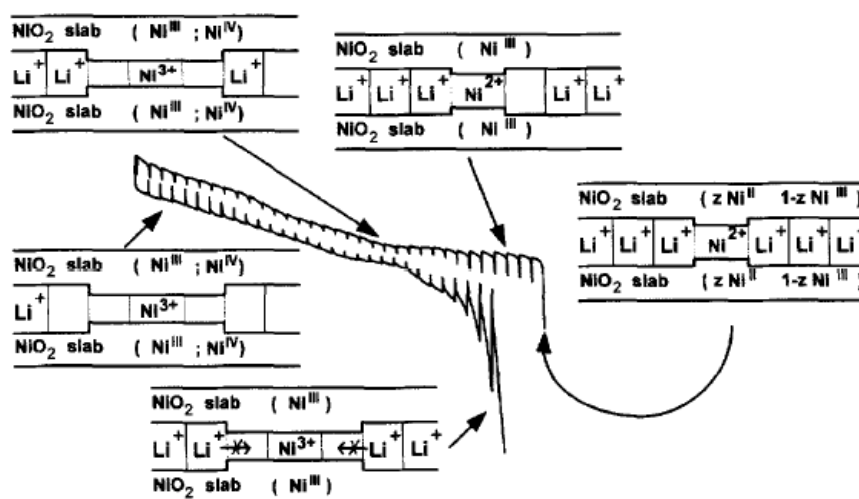


Figure 13 : Diminution de l'épaisseur de l'espace interfeuillet due à la présence d'ions Ni²⁺ et Ni³⁺ dans l'espace interfeuillet lors de la charge, rendant difficile la réinsertion des ions Li⁺ lors de la décharge suivante⁷⁸

I.3.5. Oxydes lamellaires à base de nickel, manganèse et cobalt : LiMO₂ avec M=Ni, Mn, Co

Par la suite, les oxydes lithiés à base de nickel, manganèse et cobalt LiMO₂ (avec M = Ni, Mn, Co) (NMC) ont été beaucoup étudiés avec l'espoir de pouvoir combiner les avantages des trois métaux de transition : la bonne capacité délivrée grâce au Ni (couples Ni²⁺/Ni³⁺ et principalement Ni³⁺/Ni⁴⁺), la bonne cyclabilité apportée par le Co (couple Co³⁺/Co⁴⁺) et la bonne stabilité thermique et structurale apportée par le Mn.⁴²

Pour concevoir des matériaux NMC avec des densités d'énergies plus élevées, des compositions riches en Ni ont été synthétisées. Des matériaux tels que Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O₂ ont été préparés et ont permis d'atteindre des capacités réversibles de 200 mAh/g.^{80,81} Ces composés riches en nickel ont cependant d'importants problèmes d'instabilités. En effet, après plusieurs cycles, ces matériaux connaissent une expansion de volume plus importante que les composés moins riches en Ni, à l'origine d'une perte de cyclabilité.⁴² En effet, lors de la délithiation, une partie des ions Ni³⁺ s'oxydent en ions Ni⁴⁺ très instables.^{80,82} Ces ions Ni⁴⁺ ont tendance à se réduire en ions Ni²⁺ plus stables ce qui entraîne la libération d'oxygène et la formation progressive d'une phase de type rock-salt NiO à la surface des particules. Cette phase augmente la résistance de transfert de charge et entraîne une diminution des performances électrochimiques.⁸³ Cette émission d'oxygène peut avoir lieu massivement au sein du matériau lors d'une élévation de

température à l'état chargé de la batterie, et aboutir à des réactions d'emballlement thermique avec les solvants organiques des électrolytes.⁸⁴ Plus le matériau est à l'état délithié et de composition riche en nickel (cad. plus le taux d'ions Ni^{4+} est élevé dans le matériau), plus cet emballlement thermique est intense (la quantité de chaleur émise est plus élevée) et se déclenche à basse température, et plus la dégradation de la batterie est sévère.^{31,85,86}

Augmenter le taux de Mn dans le composé NMC permet de contrer cette instabilité. Plus le Mn est présent en grande quantité dans le composé, plus on a d'ions Mn^{4+} stables et électrochimiquement inactifs dans la structure ce qui permet sa stabilisation à l'état fortement délithié.⁸⁰ En effet, une plus grande quantité d'ions Mn^{4+} dans la structure implique la diminution du degré d'oxydation moyen du nickel de +III à +II.⁸⁰ Ceci conduit à une plus faible quantité d'ions Ni^{4+} hautement instables dans la structure à l'état délithié. Ainsi, une plus grande quantité de Mn dans la structure permet de cycliser la batterie à plus haut potentiel. Jung et al ont ainsi montré que les réactions parasites responsables de l'augmentation de l'impédance de la batterie intervenaient à plus haut potentiel pour des compositions plus riches en Mn. Ces réactions ont lieu à 4,7V vs Li^+/Li pour les composés $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (NMC333) et $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (NMC622) contre 4,3V vs Li^+/Li pour $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$ (NMC811).⁸⁴ Cette augmentation de la stabilité structurale permet également une amélioration de la stabilité thermique : température de dégradation plus élevée et moindre quantité de chaleur émise.^{42,80} On améliore ainsi grandement la sécurité des batteries contenant ces composés. Le composé $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ a montré de bonnes performances électrochimiques avec des capacités réversibles de 150 mAh/g lorsqu'il est cyclé entre 3,5 et 4,2V vs Li^+/Li et une bonne cyclabilité.⁸⁷

Dès lors, de nombreux oxydes lithiés de type NMC de différentes compositions ont été synthétisés afin d'étudier l'influence de chacun des métaux de transition sur les propriétés finales du matériau. La Figure 14 résume l'influence de la composition sur les trois propriétés critiques pour le développement d'un matériau à l'électrode positive de batteries Li-ion : la capacité réversible de décharge, la rétention de capacité et la stabilité thermique à l'état chargé de la batterie, qui sont améliorées respectivement par une teneur croissante en Ni, en Co et en Mn.⁴² Les matériaux représentés de couleur rouge ont une capacité de décharge importante, les matériaux représentés de couleur bleue ont une stabilité thermique et structurale importante. Les flèches indiquent pour chaque composition quel paramètre doit être amélioré pour se rapprocher de l'optimum. Les résultats montrent qu'il est nécessaire de faire un compromis entre la densité d'énergie améliorée par le Ni, la cyclabilité améliorée par le Co et la stabilité structurale et thermique améliorée par le Mn. La Figure 14 montre que parmi toutes les

compositions possibles de NMC, la composition $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (NMC622) est l'une des meilleures options pour optimiser toutes ces performances.

Dans cette thèse, nous nous intéresserons uniquement à cette composition NMC622 et nous étudierons l'influence que peut avoir la morphologie de ce composé sur les performances électrochimiques et sur la réactivité en batteries Li-ion. Dans la partie suivante, nous allons donc détailler les spécificités de trois morphologies d'intérêt pour nos travaux.

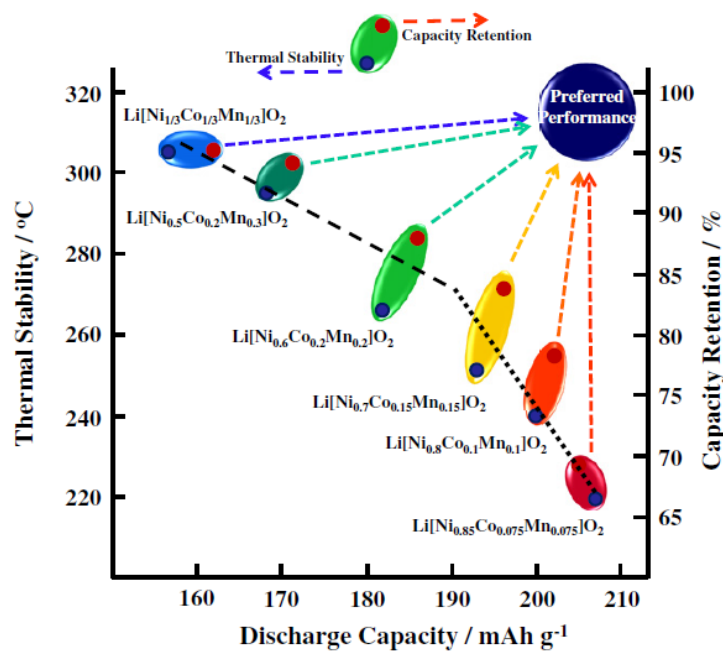


Figure 14 : Evolution des propriétés des oxydes lamellaires de type NMC (LiMO_2 avec $M=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) en fonction de leur composition en Ni, Co et Mn pour les matériaux riches en nickel. Le matériau $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ fait partie des meilleurs compromis pour combiner les propriétés des trois métaux de transition et obtenir une grande capacité de décharge, une grande rétention de capacité et une grande stabilité thermique⁴²

I.4. Morphologies des oxydes lamellaires NMC LiMO_2 ($M=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$)

Les oxydes lamellaires NMC LiMO_2 ($M=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) étant des candidats prometteurs pour l'élaboration d'électrodes positives de batteries Li-ion, beaucoup d'études ont été effectuées ces dernières années pour contrôler la synthèse et les propriétés de ces matériaux.^{41,79,88-99} Afin d'améliorer leurs performances électrochimiques, de nombreux travaux se sont orientés plus précisément sur la synthèse de matériaux NMC622 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ avec différentes morphologies, différentes tailles ou formes de particules.^{91-95,97-99} Dans cette thèse, nous nous

focalisons sur trois morphologies : la morphologie polycristalline, la morphologie monocristalline (ou single-crystal) et la morphologie plaquettaire (croissance orientée).

I.4.1. Morphologie polycristalline

La première morphologie d'intérêt pour nous est la morphologie dite polycristalline. C'est la morphologie la plus largement rapportée dans la littérature.^{88-90,92,94,95,100,101} Dans ce cas, les matériaux sont constitués de particules primaires de quelques centaines de nanomètres de diamètre et ces particules primaires sont elles-mêmes organisées dans des agglomérats idéalement sphériques de plusieurs micromètres de diamètre. Cette morphologie est illustrée Figure 15. La voie de synthèse essentiellement utilisée pour obtenir ces composés consiste en une première étape de coprécipitation à partir de sulfates ou de nitrates de nickel, manganèse et cobalt dans les proportions souhaitées pour obtenir un précurseur hydroxyde ou carbonate mixte de métaux de transition. L'étape de coprécipitation est suivie d'une seconde étape de calcination à haute température de ce précurseur mixte de métaux de transition avec du carbonate ou de l'hydroxyde de lithium.^{88,89,95,100,102} Faire varier la température de calcination ainsi que la quantité de précurseur de lithium utilisée lors de cette étape permet de modifier la taille des particules primaires constituant les agglomérats. À température plus élevée et à quantité de précurseur de lithium plus importante, on augmente la taille des particules primaires constituant les agglomérats.^{92,94,95,102} Plus on augmente la taille des particules primaires, plus on tend à obtenir des particules de tailles micrométriques et plus on tend vers la morphologie monocristalline.

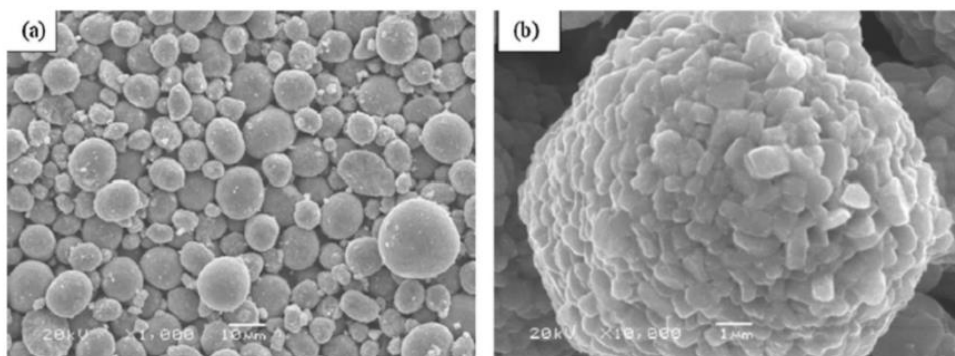


Figure 15 : Clichés MEB d'un échantillon de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ de morphologie polycristalline. a) Vue de plusieurs agglomérats. b) Vue des particules primaires constituant un agglomérat⁸⁸

I.4.2. Morphologie monocristalline ou « single-crystal »

Dans le cas de la morphologie monocristalline ou « single-crystal », les particules primaires ont des tailles pouvant atteindre plusieurs micromètres de diamètre et peuvent être l'équivalent en taille des agglomérats de la morphologie précédente.^{93,95,101,102} Ces particules peuvent être obtenues par la même voie de synthèse que les particules polycristallines avec des températures de calcination plus élevées et des quantités plus importantes de précurseur de lithium.^{95,101,102} Des particules de morphologie monocristallines sont présentées sur les clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (A,a) de la Figure 16. Des particules primaires d'environ 3 μm y sont représentées et comparées à des particules polycristallines composées d'agglomérats d'une dizaine de micromètres, eux-mêmes constitués de particules primaires d'environ 250 nm.

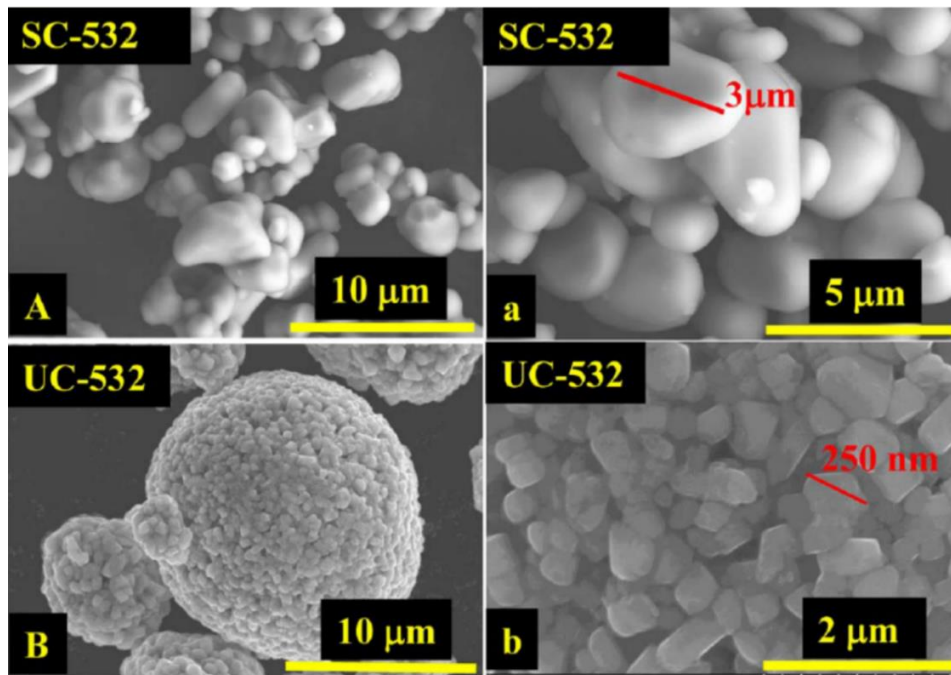


Figure 16 : Clichés MEB de particules de composition $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (NMC532) de morphologie monocristalline avec des tailles de particules primaires d'environ 3 μm (A,a) par comparaison avec la morphologie polycristalline avec des agglomérats d'environ 10 μm constitués de particules primaires d'environ 250 nm (B,b)¹⁰¹

Il a été montré que la morphologie monocristalline permettait à l'électrode de conserver une meilleure intégrité lors du cyclage par rapport à la morphologie polycristalline. Un matériau polycristallin subit en effet de nombreuses variations de volume anisotropes des différentes particules qui composent chaque agglomérat lors du cyclage. Ces variations de volume entraînent l'apparition de fractures aux joints de grain qui favorisent la déconnection des particules entre elles, la perte de percolation électrique et la formation continue de SEI due à

l'exposition de nouvelles surfaces. Ceci entraîne la chute de la cyclabilité et des performances électrochimiques du matériau à haut régime, surtout à haute température.^{103,104} En ayant des particules primaires plus grosses, on diminue le nombre de particules et de joints de grain dans un volume donné et on limite l'apparition de ces fractures.¹⁰³ Les particules monocristallines permettraient donc de conserver des électrodes avec une plus grande cohésion et une meilleure intégrité pendant un nombre de cycles plus important, ce qui offre une meilleure cyclabilité et la possibilité de cycliser à des potentiels plus élevés et à des régimes plus rapides.¹⁰³ Cette morphologie monocristalline permet de réduire le risque d'emballement thermique. Liu et al. ont montré par des mesures de DSC (Differential Scanning Calorimetry) que, si les particules de NMC622 single-crystal se dégradent chimiquement à température légèrement plus basse que les particules de morphologie polycristalline, la quantité de chaleur dégagée lors de cette décomposition était réduite dans le cas des particules single-crystal.¹⁰³ Li et al. ont également constaté par des mesures de flux de chaleur pendant le cyclage, que les particules monocristallines de NMC532 émettaient une quantité de chaleur plus faible que les particules polycristallines, quelle que soit la fenêtre de potentiel utilisée.¹⁰¹ Grâce à la mesure d'émission d'oxygène couplée à des mesures d'ATG effectuées sur des matériaux chargés à 4,2, 4,4 et 4,6V, ils ont aussi établi que la libération d'oxygène due à la dégradation chimique de particules monocristallines de NMC532 à l'état chargé intervenait à une température légèrement plus élevée que pour les particules polycristallines, ce qui témoigne d'une plus grande stabilité des particules monocristallines.¹⁰¹ La plus grande taille, et donc la plus faible surface spécifique des particules primaires monocristallines permet de diminuer la surface de contact entre les particules et l'électrolyte. On limite ainsi la perte d'oxygène et donc l'oxydation de l'électrolyte et on réduit finalement les risques d'emballement thermique de la batterie.¹⁰³ S'il a été montré que les NMC monocristallins ont une meilleure cyclabilité que les matériaux polycristallins à 45°C, de plus faibles capacités de première décharge, de plus grands taux de capacité irréversible (IRC) et de plus grandes polarisations sont obtenus pour les particules single-crystal par rapport aux particules polycristallines à 30°C et 45°C.¹⁰¹⁻¹⁰³ Liu et al. ont montré que les particules de NMC622 monocristallines avaient une capacité de 1^{ère} décharge de 159 mAh/g contre 167 et 166 mAh/g pour deux autres échantillons polycristallins. Malgré cela, les particules single-crystal ont montré une rétention de capacité de 97,3% après 300 cycles à 1C entre 3,0 et 4,15V à 45°C, supérieure aux 82,1% et 90,4% pour les deux autres échantillons polycristallins (Figure 17a).¹⁰³ Li et al. ont montré que les particules polycristallines de NMC532 d'environ 600 nm avaient une capacité de 1^{ère} décharge de 167 mAh/g et un taux de capacité irréversible de 12% contre 154 mAh/g et 16% respectivement pour des particules monocristallines de 5-10 µm après un cyclage à C/20 entre 3,0 et 4,3V (Figure 17b-c).¹⁰² Les particules primaires monocristallines étant plus grandes, la longueur de diffusion des ions Li⁺

est plus grande ce qui limite la diffusion dans le solide. Une plus grande partie de la matière active devient électrochimiquement inactive ce qui limite les performances électrochimiques.

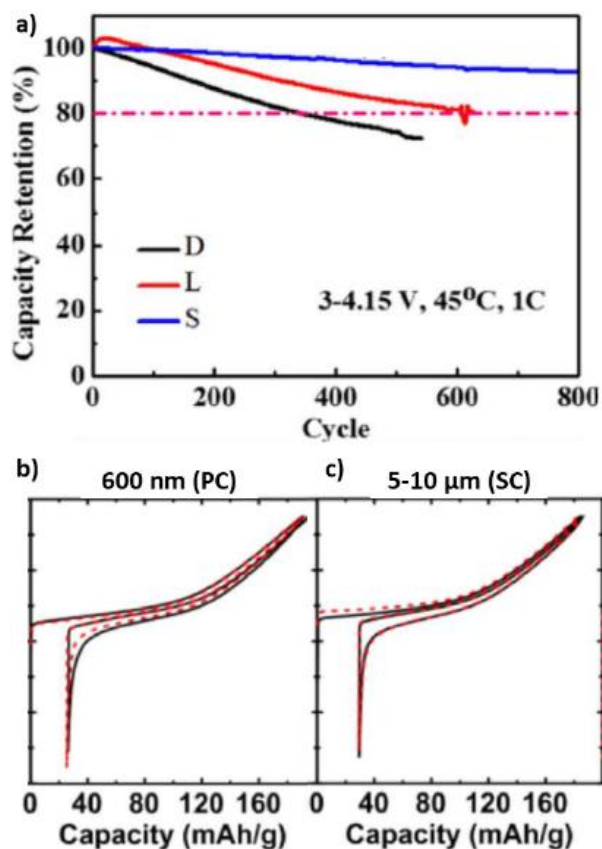


Figure 17 : a) Rétention de capacité de particules single-crystal (S) et de particules polycristallines (L et D) de NMC622 cyclées entre 3,0 et 4,15V à 1C à 45°C.¹⁰³ Courbes de cyclage de particules polycristallines de 600 nm (b) et single-crystal de 5-10 µm (c) de NMC532 cyclées à C/20 à 30°C entre 3,0 et 4,3V¹⁰²

I.4.3. Particules à croissance orientée

Un nombre conséquent de recherches ont été effectuées pour tenter d'obtenir des particules de NMC orientées.^{91,97,98,105-112} Pour la morphologie à croissance orientée, les particules primaires sont sous forme de plaquettes et sont organisées dans des agglomérats qui, eux, restent de forme sphérique. Ce type de particules peut s'obtenir par coprecipitation^{91,106-108,111} ou synthèse hydrothermale^{97,98,105} suivie d'un traitement thermique à haute température. Un exemple de particules orientées synthétisées par voie hydrothermale est représenté Figure 18a. Pour synthétiser ce type de particules et permettre leur croissance sous forme de plaquettes, il est nécessaire d'utiliser un surfactant, souvent le polyvinylpyrrolidone (PVP)¹¹⁰⁻¹¹², le sodium-

dodecyl-sulphate (SDS)^{97,105} ou le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)⁹⁸. Il est également possible d'utiliser une grande quantité d'hydroxyde d'ammonium NH_4OH , un réactif souvent utilisé lors des coprécipitations.^{91,106-108} Il joue initialement le rôle de complexant mais lorsqu'il est utilisé en grande quantité, il joue également le rôle de surfactant.¹⁰⁸ Hua et al. ont établi le mécanisme permettant la croissance de particules orientées grâce à l'utilisation de NH_4OH , il est représenté Figure 19. Lors de la synthèse de l'hydroxyde mixte de métaux de transition par coprécipitation, les ions métalliques réagissent avec les ions hydroxyde en solution pour former des particules d'hydroxyde. Les ions NH_4^+ apportés par l'hydroxyde d'ammonium viennent s'adsorber à la surface des plans $\{001\}$ chargés négativement à cause des ions hydroxydes.¹¹²⁻¹¹⁴ La croissance des particules est ainsi bloquée le long de l'axe c et les particules se développent sous forme de plaquettes dans le plan (a,b) (voir Figure 19).^{108,112,115,116}

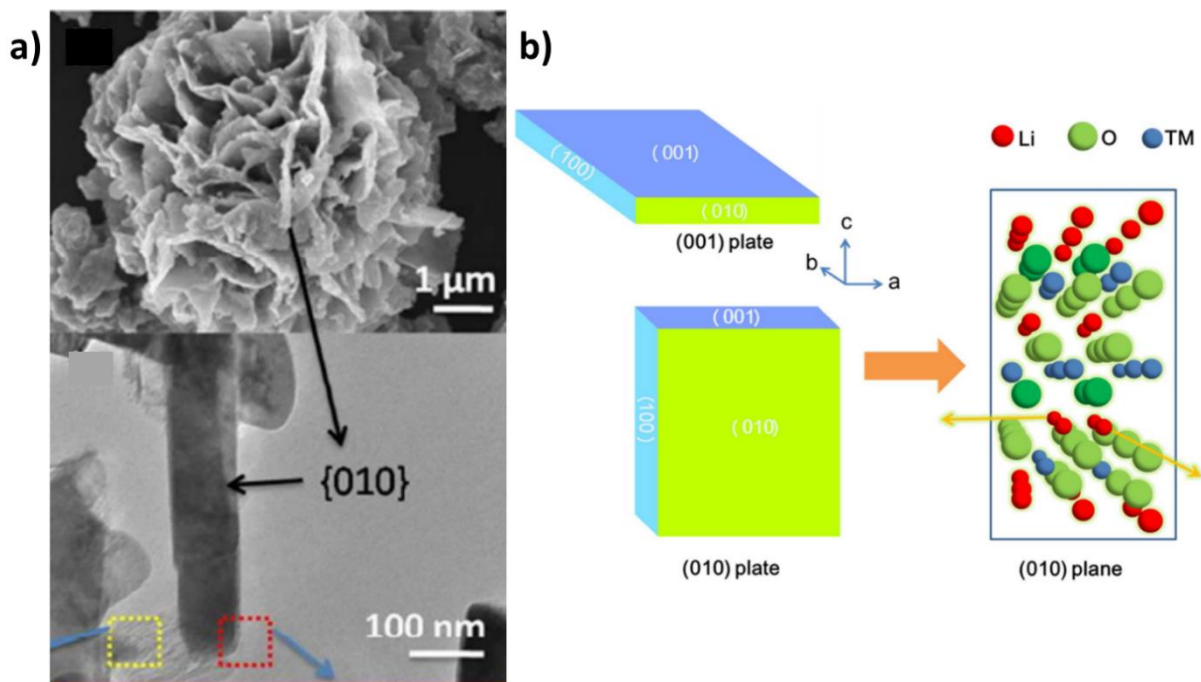


Figure 18 : a) Clichés MEB des particules primaires orientées de composition $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (NMC622) et organisées dans des agglomérats sphériques. Ces particules ont été synthétisées par voie hydrothermale avec du sodium-dodecyl-sulphate (SDS)⁹⁷ ; b) Illustration des facettes latérales $\{010\}$, qui sont des canaux de diffusion pour les ions Li^+ , et dont l'exposition est favorisée grâce à la morphologie plaquette¹¹⁰

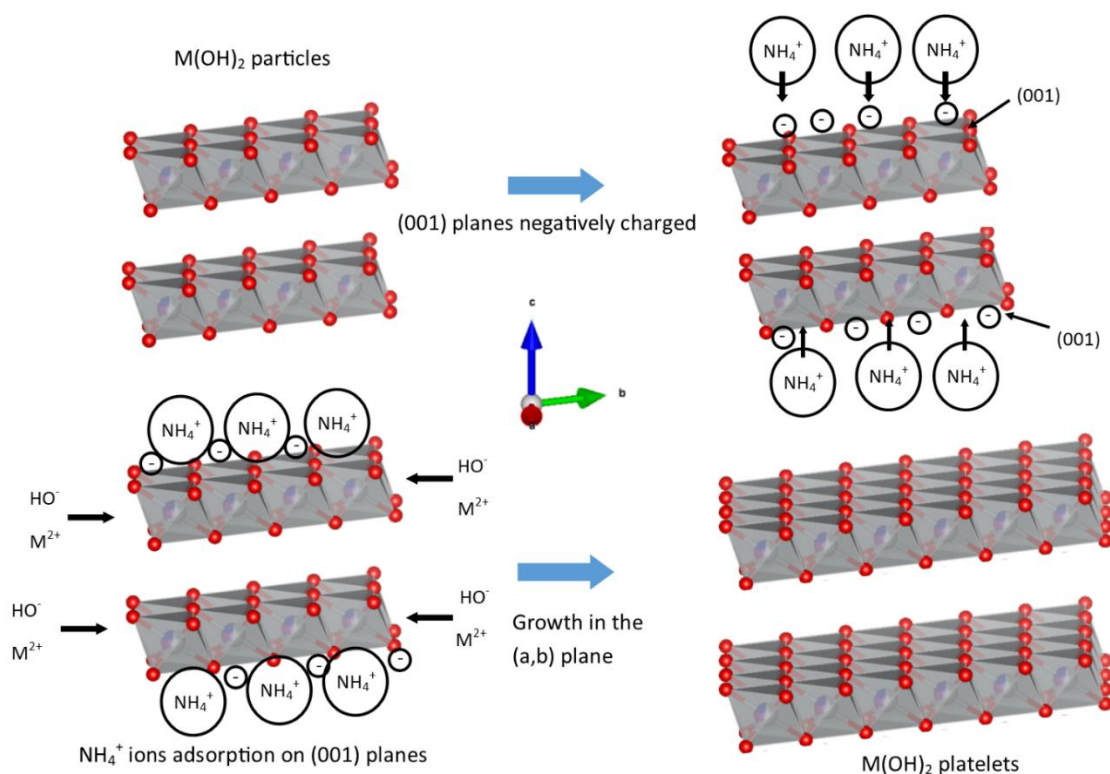


Figure 19 : Mécanisme de croissance de particules orientées avec l'effet de NH_4OH utilisé à une concentration élevée lors de la coprécipitation du précurseur hydroxyde mixte de métaux de transition (inspiré de la ref ¹⁰⁸)

Plus généralement, le surfactant vient s'adsorber sur les plans $\{001\}$, qui sont les surfaces d'énergie de formation la plus faible et donc majoritairement présentes par défaut dans les particules, pour permettre la croissance des particules sous forme de plaquettes dans le plan (a,b) . La morphologie plaquettaire permet une meilleure exposition des plans (010) , $(0-10)$, (100) , (-100) , (110) et $(1-10)$ ou facettes latérales $\{010\}$. Ces facettes étant les canaux de diffusion des ions Li^+ dans la structure lamellaire, de meilleures performances électrochimiques sont obtenues par rapport à des particules de morphologie conventionnelle, en particulier à haut régime de cyclage.^{97,98} Ces plans et facettes cristallographiques d'intérêt sont représentés Figure 18b. Ju et al. sont parvenus à synthétiser des particules de NMC622 orientées (représentées Figure 18a) et à comparer les performances électrochimiques obtenues par ces particules avec celles de particules de morphologie conventionnelle. La Figure 20 montre la très nette amélioration de la cyclabilité et des performances à un régime de 1C, et surtout à plus haut régime de cyclage, de ces particules orientées par rapport aux particules de morphologie conventionnelle.⁹⁷ Si les capacités de 1^{ère} décharge délivrées sont très similaires, les particules orientées ont montré une rétention de capacité de 92% après 100 cycles, bien supérieure à celle des particules de morphologie conventionnelle de 42%.

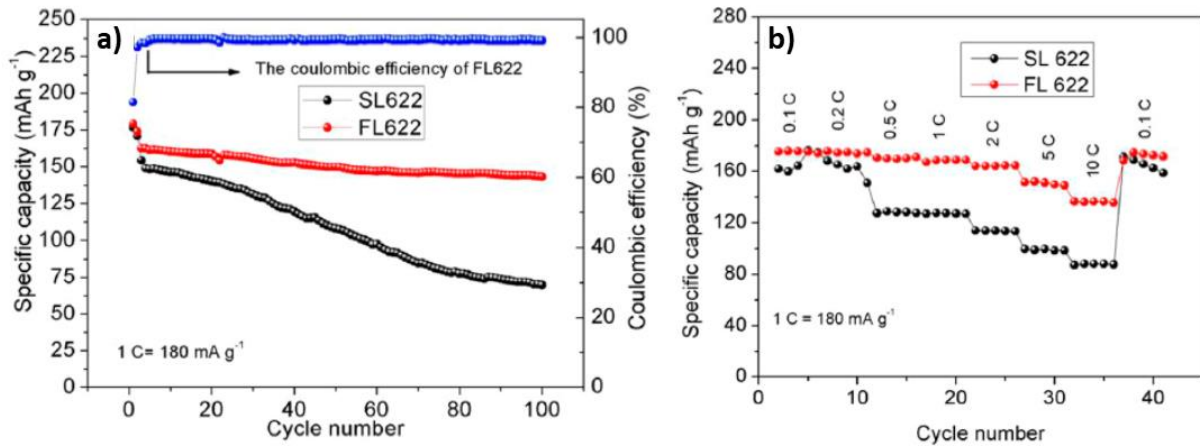


Figure 20 : a) Evolution de la capacité délivrée en fonction du nombre de cycles pour un matériau NMC622 de morphologie conventionnelle (SL622) et de morphologie plaquettaire (FL622). Cyclage à 1C entre 2,8 et 4,3V vs Li⁺/Li. b) : Cyclage de ces mêmes échantillons à différents régimes entre 0,1C et 10C entre 2,8 et 4,3V vs Li⁺/Li⁹⁷

L'orientation de ces plaquettes est également d'une grande importance pour l'amélioration des performances électrochimiques. Du et al. ont montré qu'avoir les plaquettes orientées radialement à l'intérieur des particules secondaires pouvait être bénéfique pour améliorer les performances électrochimiques, ces dernières étant orientées idéalement pour faciliter l'intercalation et la désintercalation des ions au sein de la structure durant le cyclage.¹⁰⁶ Cette organisation des plaquettes au sein des agglomérats permet également de minimiser les variations de volume lors du cyclage et d'atteindre des rétentions de capacité plus élevées. Elle permet également d'obtenir une meilleure stabilité structurale et de garder de bonnes rétentions de capacité même en cyclant à haut potentiel, en retardant les changements structuraux intervenant à haut état de charge.¹⁰⁶ Lors d'un cyclage à 1C entre 2,8 et 4,4V, les plaquettes de NMC811 ont montré des performances très similaires à celles des particules conventionnelles, avec des capacités de décharge de l'ordre de 180 mAh/g et des rétentions de capacité supérieures à 85% après 200 cycles (voir Figure 21a). L'amélioration des performances est légèrement plus marquée lors de cyclages à plus haut potentiel. Lors d'un cyclage à 0,2C entre 2,8 et 4,6V, les particules orientées ont montré des performances légèrement supérieures à celles des particules conventionnelles, avec des capacités de 1^{ère} décharge de 222 mAh/g contre 213 mAh/g et des rétentions de capacité supérieures à 80% après 150 cycles (voir Figure 21b). En augmentant le régime de cyclage à 1C dans la même fenêtre de potentiel, l'effet bénéfique de la morphologie plaquettaire est encore plus marqué avec une rétention de capacité de 76% pour les particules orientées contre 70% pour les particules conventionnelles après 200 cycles (voir Figure 21c).¹⁰⁶

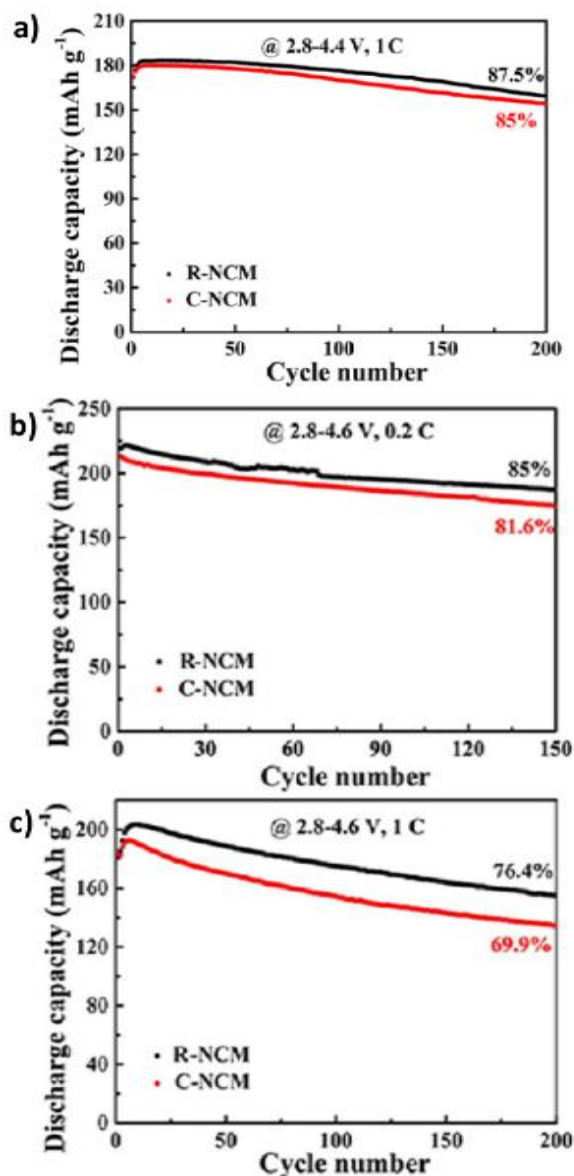


Figure 21 : Performances électrochimiques de particules de NMC811 sous forme de plaquettes radialement orientées dans les agglomérats (R-NCM) comparées à celles de particules conventionnelles (C-NCM). Cyclage à 1C entre 2,8 et 4,4V (a), entre 2,8 et 4,6V à 0,2C (b) et entre 2,8 et 4,6V à 1C (c)¹⁰⁶

Il est également possible de jouer sur les conditions de synthèse pour faire varier l'épaisseur des plaquettes et donc l'épaisseur des facettes {010}. Fu et al. sont parvenus à faire varier l'épaisseur des plaquettes $\text{Li}(\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,3})\text{O}_2$ (NMC333) en jouant sur la température de calcination lors de l'étape de lithiation.¹⁰⁰ Ils ont constaté que plus la température de calcination était élevée, plus leurs plaquettes étaient épaisses. Comme le montre la Figure 22, ils ont obtenu des plaquettes de 67 nm d'épaisseur pour celles synthétisées à 800°C à 141 nm d'épaisseur en moyenne pour celles synthétisées à 900°C. Ils ont également constaté que si l'épaisseur des plaquettes (hauteur des facettes {010}) augmentait avec la température, la longueur des côtés des facettes augmentait également légèrement, de 184 nm à 800°C à 200 nm à 900°C.¹¹² Ils

augmentent ainsi de manière remarquable la surface des facettes {010} et donc la surface des canaux de diffusion pour les ions Li^+ . Après avoir comparé les performances électrochimiques de leurs plaquettes, ils ont constaté que les plus épaisses présentaient de meilleures performances électrochimiques à haut régime. Les plaquettes de 141 nm ont en effet délivré des capacités supérieures d'environ 30 mAh/g par rapport aux plaquettes de 67 nm lors d'un cyclage à différents régimes entre 1C et 15C entre 2,5 et 4,6V (voir Figure 23).¹¹²

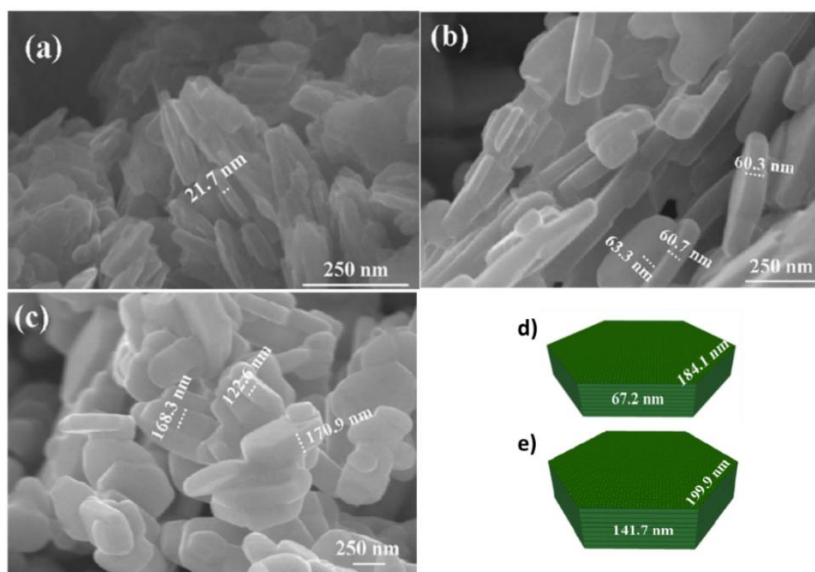


Figure 22 : (a-c) : Clichés MEB de particules primaires de composition $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (NMC333 ou 111) sous forme de plaquettes d'épaisseurs différentes. (a) Plaquettes d'environ 21 nm d'épaisseur en moyenne synthétisées à 450°C ; (b) Plaquettes d'environ 67 nm d'épaisseur en moyenne synthétisées à 800°C ; (c) Plaquettes d'environ 141 nm d'épaisseur en moyenne synthétisées à 900°C. Représentations schématiques des plaquettes synthétisées à 800°C (d) et à 900°C (e) après des mesures de hauteur et de longueur des facettes {010}¹¹²

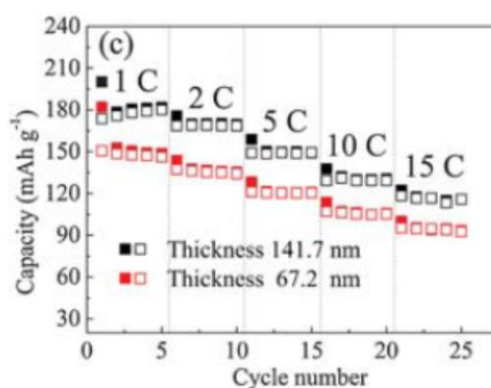


Figure 23 : Cyclage à différents régimes (de 1C à 15C) entre 2,5 et 4,6V vs Li^+/Li des plaquettes de NMC333 de 67 nm d'épaisseur en moyenne synthétisées à 800°C (rouge) et de 141 nm d'épaisseur en moyenne synthétisées à 900°C (noir)¹¹²

Après avoir détaillé les propriétés de particules de NMC présentant trois morphologies distinctes, nous allons nous intéresser à la nature des produits formés aux interfaces entre l'électrode positive et l'électrolyte.

I.5. Les interfaces électrode positive/électrolyte

I.5.1. Généralités

Ces interfaces étant la zone d'entrée et de sortie des ions Li^+ dans la structure lamellaire, les propriétés de ces interfaces et la nature des produits qui s'y trouvent influencent grandement la diffusion de ces ions et les performances électrochimiques de la batterie in fine. Il est donc essentiel d'étudier les mécanismes mis en jeu aux interfaces solide-liquide dans les batteries Li-ion ou solide-solide dans les batteries tout solide. Ces interfaces vont être la zone de dépôt de composés chimiques variés issus de la dégradation de l'électrolyte. L'identification de la nature de ces produits de dégradation va permettre d'analyser la réactivité du matériau actif vis-à-vis de l'électrolyte, de comprendre comment celle-ci influence les performances électrochimiques du matériau en batterie et de concevoir des systèmes offrant de meilleures performances sur le long terme.

Dans le cadre de nos travaux, les tests électrochimiques ont été effectués dans des électrolytes à base d'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) dans des solvants carbonatés, le diméthyl carbonate (DMC) et le fluoro éthylène carbonate (FEC). Ces espèces sont sujettes à des réactions de dégradation durant le cyclage. Des produits de dégradation sont alors générés et viennent se déposer à la surface de l'électrode positive pour constituer la CEI (Cathode Electrolyte Interphase), appelée abusivement SEI (Solid Electrolyte Interphase) dans la suite du manuscrit, terme défini et utilisé initialement pour l'électrode négative.

Dans la suite, nous faisons le point sur les produits de dégradation attendus à l'interface électrode positive/électrolyte, compte tenu du sel de lithium et des solvants utilisés. Cette étude nous permettra de prévoir quels types de produits de dégradation sont potentiellement attendus à la surface de l'électrode positive dans les travaux que nous avons menés.

I.5.2. Dégradation du sel de lithium

La forte réactivité de LiPF_6 avec les traces d'eau entraîne la formation d'acide fluorhydrique HF et de LiF ¹¹⁷⁻¹¹⁹ :



Le HF réagit ensuite avec les composés lithiés présents à la surface du matériau actif tels que Li_2CO_3 et LiOH pour former plus de LiF ¹²⁰⁻¹²³ :



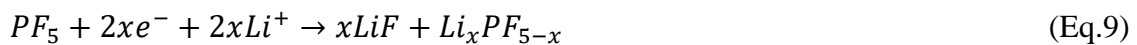
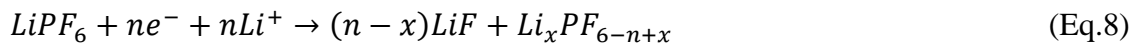
LiPF_6 peut aussi se dissocier partiellement en LiF et PF_5 ^{119,124,125} :



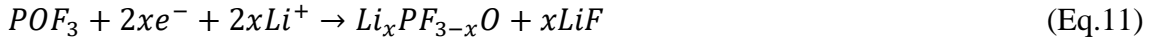
Le pentafluorure de phosphore PF_5 peut alors réagir avec les traces d'eau pour reformer du HF et favoriser les réactions précédentes^{120,122,123} :



Le PF_5 et le LiPF_6 peuvent aussi réagir avec le Li_2CO_3 en surface des particules pour former du LiF ou se dissocier pour former des fluorophosphates selon les réactions^{119-123,126} :



Le POF_3 formé suite aux réactions avec Li_2CO_3 peut ensuite générer d'autres phosphates et fluorophosphates ainsi que du LiF suite à plusieurs réactions secondaires telles que^{120,122,123,126} :



Il peut aussi réagir avec les traces d'eau pour former à nouveau du HF selon la réaction¹²⁷ :

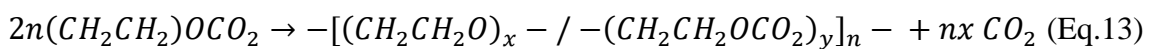


La dégradation du $LiPF_6$ va donc engendrer la formation de LiF et de composés phosphatés $PO(RO)_3$ et fluorophosphatés $Li_xPF_yO_z$.

I.5.3. Dégradation des solvants

Les solvants carbonatés peuvent également se dégrader et générer des produits de dégradation qui vont se déposer à la surface de l'électrode positive. Les solvants contenus dans les électrolytes utilisés pour nos tests électrochimiques sont le diméthyl carbonate DMC et le fluoroéthyl carbonate FEC et d'autres solvants carbonatés restés confidentiels. Nous avons donc décidé de comparer les mécanismes de dégradation de ces deux solvants ainsi que ceux de l'éthyl carbonate EC, le solvant carbonaté de référence couramment utilisé dans les électrolytes. Le DMC peut se dégrader par oxydation lorsque des potentiels élevés sont atteints lors du cyclage. Moshkovich et al. ont proposé les mécanismes de dégradation du DMC et de l'EC, ce dernier se dégradant prioritairement par rapport au DMC à des potentiels supérieurs à 4,2V vs Li^+/Li .¹²⁸ Le mécanisme de dégradation du DMC est présenté Figure 24, celui de l'EC Figure 25. Différentes techniques ont été utilisées pour identifier la nature des produits de dégradation : la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, la spectrométrie de masse, la chromatographie en phase gaz couplée spectrométrie de masse et la spectroscopie infrarouge (FT-IR). La formation d'espèces carbonées avec des groupements carbonyles, CO_2 et CO, et des oligomères d'alkyl carbonates a été identifiée.

Il a été montré que l'acide de Lewis PF_5 formé suite à la décomposition du $LiPF_6$ favorisait la polymérisation de l'EC¹²⁹⁻¹³¹ :



Il a également été montré que l'EC et le DMC pouvaient réagir avec des ions Li^+ désintercalés pour former des alkyl carbonates $ROCO_2Li$ selon les réactions^{120-123,126,132} :

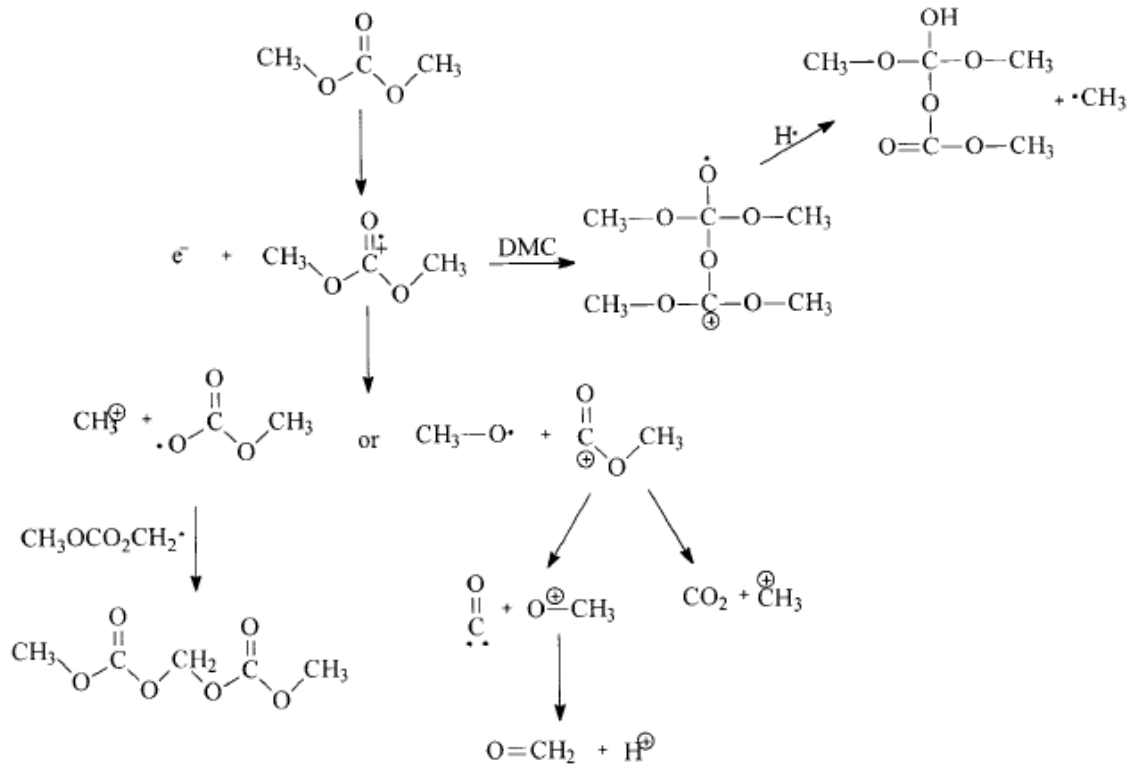
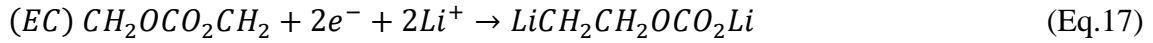
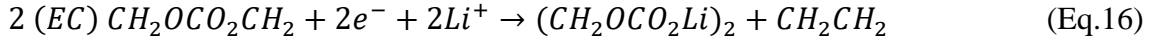
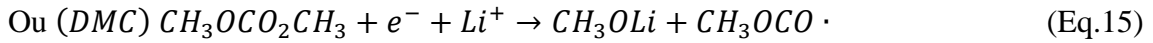
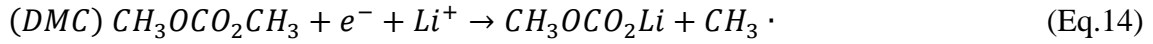


Figure 24 : Mécanisme de dégradation du DMC proposé par Moshkovich et al.¹²⁸

Les alkyl-carbonates ROCO_2Li formés peuvent aussi réagir avec le HF issu de la décomposition du LiPF_6 pour former du LiF ¹²⁰⁻¹²³:



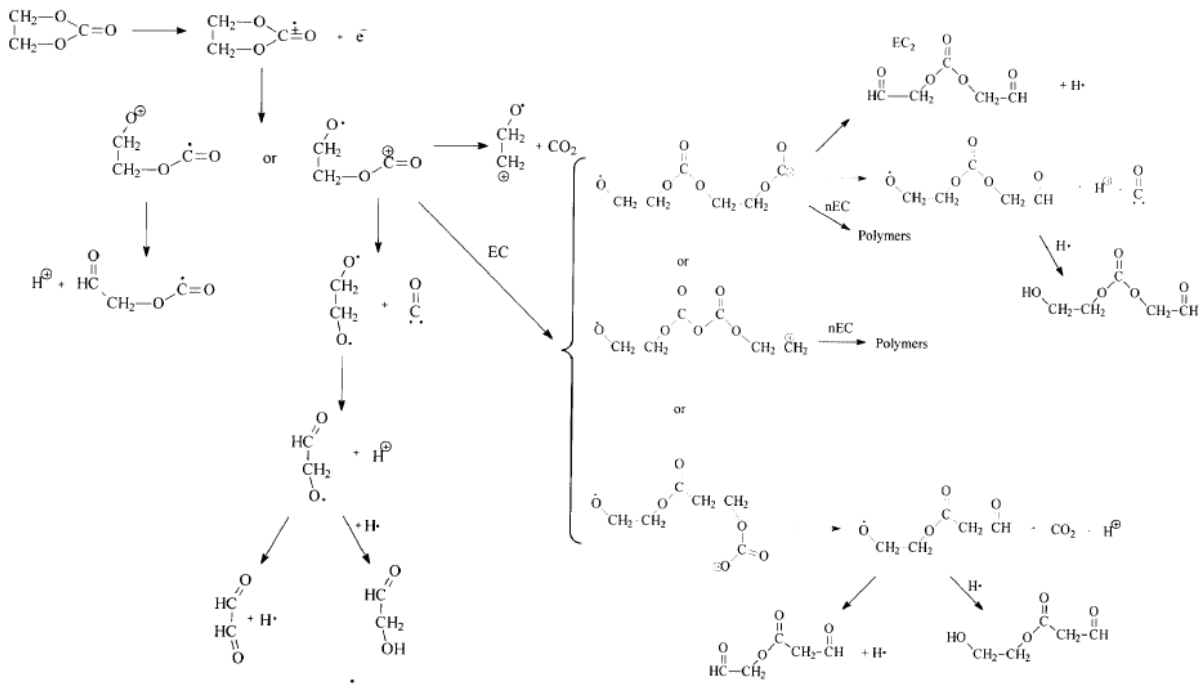


Figure 25 : Mécanisme de dégradation de l'EC proposé par Moshkovich et al.¹²⁸

Il a été montré que le FEC pouvait être instable dans des électrolytes à base de LiPF_6 , surtout à haute température ($T > 45^\circ\text{C}$).^{133,134} Comme détaillé précédemment, l'hydrolyse du LiPF_6 peut générer du LiF et du PF_5 .^{119,124,125} PF_5 est un acide de Lewis fort qui peut déclencher deux réactions différentes avec FEC : la déhydrofluorination et des réactions par ouverture de cycle, ces réactions sont représentées Figure 26. La déhydrofluorination génère du vinylène carbonate (VC) et du HF (Figure 26a) et cette réaction est catalysée par la présence de PF_5 issu de la dissociation de LiPF_6 .^{133,134} Cette réaction stimule la décomposition des anions PF_6^- et génère des composés acides variés, tels que HF ainsi que du PF_5 qui vont accélérer à la fois la décomposition du solvant par de nouvelles réactions de déhydrofluorination (Figure 26a) et la formation de LiF d'après les réactions présentées précédemment. La génération de composés acides favorise la dissolution des métaux de transition et dégrade les performances électrochimiques à cause de la formation d'une épaisse couche résistive en surface.^{133,134} Le FEC peut également se dégrader par des réactions par ouverture de cycle, des réactions très semblables à celles que peut subir l'EC dans des électrolytes à base de LiPF_6 et qui génèrent des espèces polymères de type PEO.¹³⁵ Ces réactions, dans le cas du FEC, entraînent la formation d'espèces polymères avec une structure partiellement fluorée et des motifs oléfines (Figure 26b).¹³³ Ces réactions sont également catalysées par la présence de PF_5 et favorisent la décomposition des anions PF_6^- . Les réactions de dégradation du FEC par déhydrofluorination ou ouverture de cycle favorisant la décomposition des anions PF_6^- , elles vont donc également participer à la dégradation du sel de lithium LiPF_6 .

La dégradation des solvants de l'électrolyte va donc essentiellement générer des produits de dégradation carbonés et oxygénés ainsi que du LiF due à la formation de HF lors de la dégradation du FEC par déhydrofluorination.

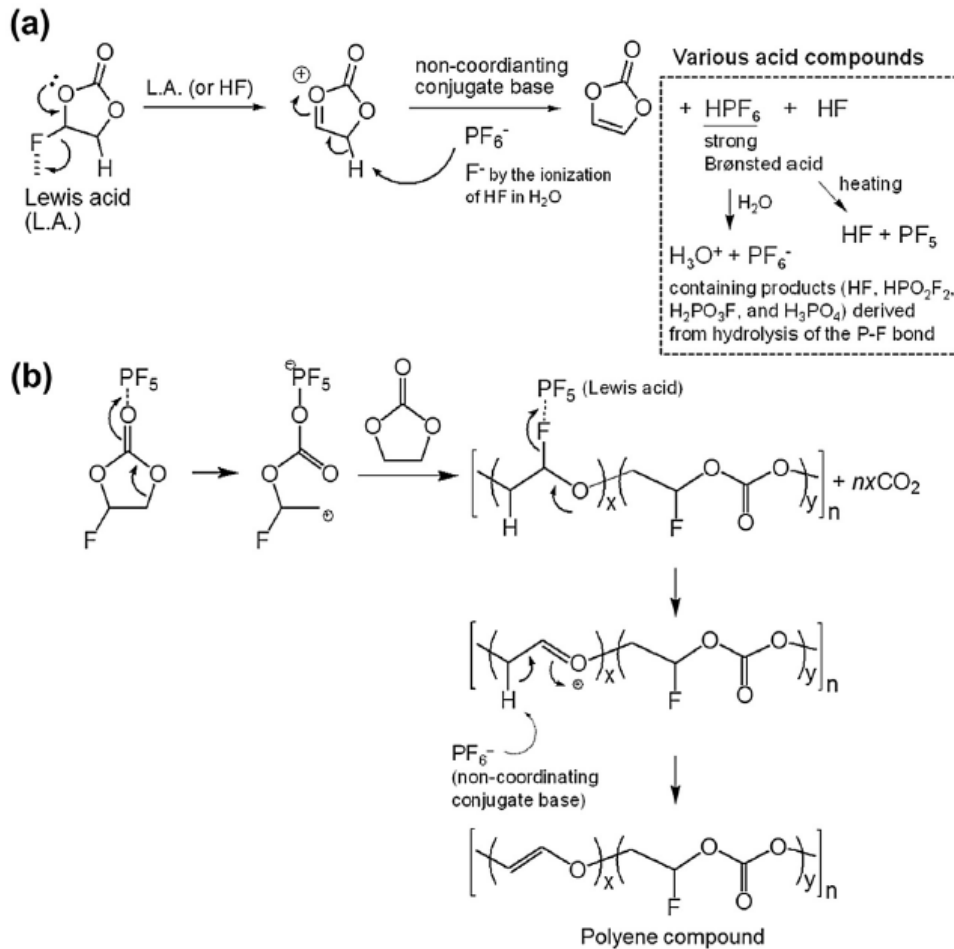


Figure 26 : Mécanisme des réactions de déhydrofluorination du FEC par un acide de Lewis (PF_5) ou HF entraînant la formation de VC et d'espèces acides (a). Mécanisme des réactions d'ouverture de cycle du FEC entraînant la formation d'espèces polymères (b)¹³³

En conclusion, au niveau des interfaces entre l'électrode positive et l'électrolyte, on s'attend à trouver du LiF et des espèces phosphates et fluorophosphates de type $Li_xPF_yO_z$ dues à la dégradation du $LiPF_6$ ainsi que des espèces carbonées et oxygénées suite à la décomposition des solvants de l'électrolyte, le DMC et le FEC. Si une certaine quantité de LiF est formée due à la dégradation du FEC par déhydrofluorination, on considèrera dans la suite que le LiF à la surface de nos matériaux après cyclage est uniquement dû à la dégradation du $LiPF_6$. En effet, la dégradation du FEC intervient essentiellement à haute température ($T > 45^\circ C$) alors que nos tests électrochimiques ont été systématiquement effectués à $25^\circ C$.^{133,134}

Après avoir détaillé les propriétés des matériaux NMC LiMO_2 ($M=\text{Ni, Mn, Co}$) et les réactions attendues aux interfaces électrode positive/électrolyte que nous allons étudier dans ces travaux, nous allons nous intéresser aux limitations des batteries Li-ion et aux défis auxquels sont confrontés actuellement les chercheurs dans ce domaine.

I.6. Défis technologiques et limitations des batteries Li-ion

Les batteries Li-ion sont désormais une technologie mature utilisée dans de nombreuses applications telles que l'électronique portable, les véhicules électriques ou encore le stockage stationnaire.^{5,7} L'élaboration d'une grande diversité de matériaux actifs d'électrode ont permis d'atteindre de grandes densités d'énergie et de puissance. Cependant, ces systèmes ont quelques limitations qui posent toujours problème à la communauté scientifique.

I.6.1. Emballement thermique et incendie

Un de ces principaux inconvénients est un problème de sécurité causés par l'utilisation d'un électrolyte liquide organique. En effet, une sollicitation trop importante de la batterie (surcharge ou « surdécharge », cyclage à très haut régime), un court-circuit ou bien l'exposition à une source de chaleur extérieure trop importante peut causer un dégagement de chaleur à l'intérieur de la batterie. Celui-ci va accélérer les réactions de décomposition de l'électrolyte. Un nombre important de ces réactions génère des dégagements gazeux qui peuvent entraîner une surpression et un gonflement de la batterie.

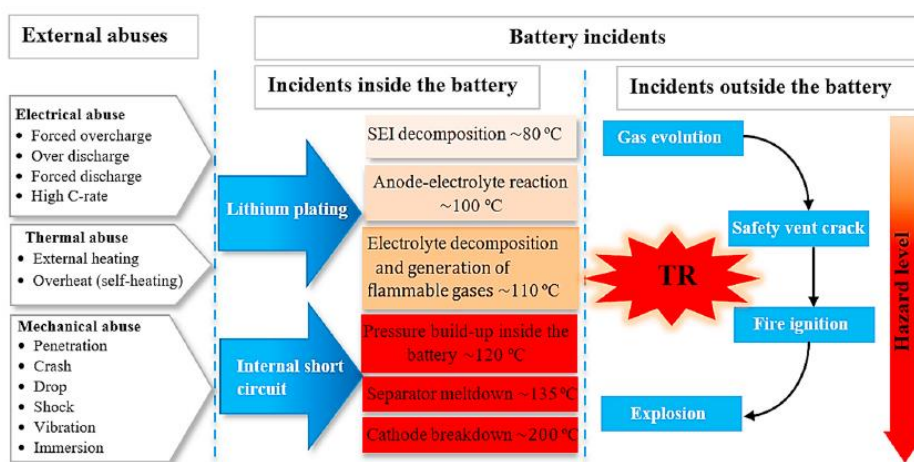


Figure 27 : Série de réactions en chaîne pouvant engendrer une surchauffe, un emballement thermique et un incendie de la batterie Li-ion¹³⁶

Cette surpression accentue l'augmentation de la température à l'intérieur du système qui, si elle est trop importante ($T > 150-200^{\circ}\text{C}$), peut entraîner la rupture du séparateur entre les deux électrodes et créer un court-circuit. Si rien ne stoppe l'emballement thermique de la batterie, elle peut s'ouvrir et la forte réactivité des composants vis-à-vis de l'oxygène et de l'humidité peut entraîner des réactions très exothermiques et un incendie.^{32,136} La Figure 27 schématise une série de réactions en chaîne pouvant entraîner un emballement thermique et un incendie de la batterie. Lorsque la batterie est à un état de charge élevé et contient un matériau d'électrode positive riche en nickel, il a été montré que cet emballement thermique se déclenchait à plus basse température, que la quantité de chaleur émise était plus importante et donc que la dégradation de la batterie était plus sévère.^{31,85,86} Wang et al. ont étudié les emballements thermiques de batteries 18650 2,9 Ah commerciales à l'état chargé, avec du NMC811 et du NMC532 comme matériau d'électrode positive.⁸⁵ Ils ont constaté que l'emballement thermique de la batterie contenant le NMC811 débutait à 158°C soit à une température plus basse de 21°C par rapport au NMC532. Ils ont aussi vu que la température moyenne maximale atteinte lors de l'emballement thermique était de 858°C dans le cas du NMC811, soit 213°C de plus que pour le NMC532 en moyenne.⁸⁵ Xie et al. ont étudié l'effet de l'état de charge de la batterie sur l'intensité de l'emballement thermique.³¹ Des batteries 18650 avec du NMC, du LiCoO_2 et du LiFePO_4 comme matériaux d'électrode positive ont été testées (la composition du NMC n'était pas précisée). En chauffant les batteries à 170°C , ils ont constaté que les batteries à un état de charge plus avancé explosait ou prenait feu plus rapidement. Si les batteries avec le NMC comme matériau d'électrode positive sont chargées à 30 et 50% seule une petite quantité d'électrolyte et de fumée est libérée après 5 minutes, celles chargées à 100% prennent feu en 8 min.³¹ Ils ont également procédé à l'identification des produits gazeux émis lors de la dégradation thermique de la batterie par chromatographie en phase gaz couplée spectrométrie de masse (GC-MS), soit une douzaine de produits toxiques, dont 6 hautement toxiques.³¹ Geng et al. ont étudié la stabilité thermique de composés NMC811 à différents états de délithiation (ou différents état de charge) : $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$, $\text{Li}_{0,75}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$, $\text{Li}_{0,5}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0,3}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$.⁸⁶ Ils ont confirmé, comme démontré précédemment par Guilnard et al.^{137,138}, que la plus grande sensibilité des matériaux chargés lors de l'emballement thermique était due à une réduction des ions Ni^{4+} accompagnée d'une émission d' O_2 lors d'une transition de phase d'une phase de structure lamellaire de composition Li_xMO_2 à une phase désordonnée de type rock-salt de composition MO en passant par une phase de structure spinelle et de composition $\text{Li}_x\text{M}_2\text{O}_4$. Cette perte d'oxygène est d'autant plus importante que la quantité d'ions Ni^{4+} instables est élevée. Or cette émission d' O_2 va favoriser l'oxydation de l'électrolyte et des réactions de dégradation générant des dégagements gazeux (que nous détaillerons dans le paragraphe suivant) et les réactions en chaîne vont provoquer

l'emballlement thermique. Au-delà de la sensibilité intrinsèque des matériaux à cause de leur état de charge, ils ont aussi montré que ce dégagement d'O₂ était grandement accentué en présence d'électrolyte du fait de l'emballlement thermique.⁸⁶

I.6.2. Instabilité de l'électrolyte liquide à l'interface avec l'électrode positive

Les performances des batteries Li-ion sont aujourd'hui principalement limitées par l'instabilité de l'électrolyte liquide organique lorsque le cyclage est effectué à haut potentiel et à haut régime. Comme expliqué dans les paragraphes précédents, cycliser à haut potentiel a tendance à entraîner l'oxydation des solvants de l'électrolyte, notamment l'EC et le DMC à des potentiels supérieurs à 4,2V vs Li⁺/Li, ce qui peut générer la formation d'une grande quantité de produits de dégradation¹²⁸. Au-delà de la sensibilité des solvants à l'oxydation, cycliser à plus haut potentiel permet d'atteindre des états de charge plus élevés, qui, en particulier pour les composés NMC riches en Ni, ont tendance à générer des changements structuraux dans les matériaux accompagnés de dégagement d'O₂. Jung et al. ont étudié le dégagement d'O₂ à haut potentiel de NMC111, 622 et 811 lors de leur cyclage en cellules complètes face à une électrode négative de graphite.⁸⁴ Ils ont observé que le dégagement d'O₂ en fin de charge intervenait à 4,7V vs Li⁺/Li pour le NMC111 et le NMC622 contre 4,3V vs Li⁺/Li pour le NMC811, mettant ainsi en évidence la plus grande instabilité structurale des NMC riches en Ni à haut potentiel. Cette libération d'oxygène entraîne l'oxydation des solvants de l'électrolyte par un processus d'oxydation chimique, par opposition à l'oxydation électrochimique par le seul effet du potentiel.⁸⁴ Le mécanisme de l'oxydation chimique de l'EC est représenté à la Figure 28. On constate que la libération d'oxygène entraîne la dégradation du solvant mais également la génération de produits de dégradation gazeux comme CO₂ et CO qui, s'ils sont émis en grande quantité, peuvent intervenir dans le phénomène d'emballlement thermique décrit dans le paragraphe précédent.

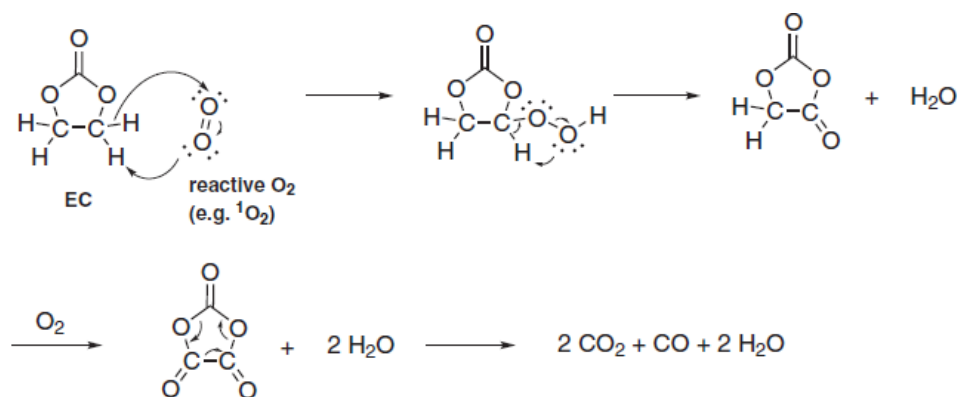


Figure 28 : Mécanisme d'oxydation chimique de l'EC par réaction avec l'O₂ libéré par des composés NMC riches en Ni à haut potentiel. Mécanisme proposé par Jung et al.⁸⁴

Effectuer des cyclages à haut potentiel peut donc fortement accélérer la dégradation de l'électrolyte et limiter la durée de vie et les performances de la batterie sur le long terme. De même, lors de cyclages réalisés à des régimes élevés, la circulation plus rapide des charges peut déstabiliser la structure des matériaux en induisant des changements structuraux irréversibles et dans le même temps accélérer la dégradation de l'électrolyte et la chute des performances du système. De nombreuses études ont été effectuées pour optimiser les électrolytes en trouvant les additifs appropriés pour augmenter leur stabilité, empêcher leur décomposition lors de cyclage à haut potentiel et à haut régime et stabiliser les interfaces entre l'électrode positive et l'électrolyte.¹³⁹⁻¹⁴³ Zheng et al. ont étudié l'effet de l'utilisation de N,O-bis(trimethylsilyl)acetamide (BSA) comme additif d'un électrolyte 1M LiPF₆ dans EC/EMC : 3/7 (m/m) lors du cyclage d'échantillons de NMC811.¹³⁹ Avec 0,5% d'additif, ils ont constaté une amélioration significative des performances électrochimiques avec une rétention de capacité de 86% après 200 cycles à 1C entre 3,0 et 4,3V et de 73% après 400 cycles à 2C contre respectivement 69% et 50% pour l'électrolyte sans additif (voir Figure 29). Le BSA permet la formation d'une couche stable à l'interface NMC/électrolyte lors de son oxydation durant la charge, ainsi que le piégeage du HF et des traces d'eau afin de limiter la dégradation des solvants et du LiPF₆.¹³⁹

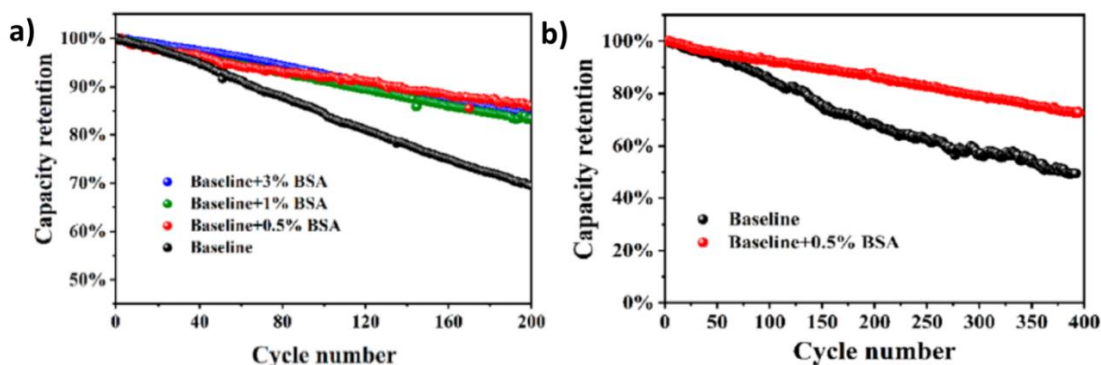


Figure 29 : Performances électrochimiques d'échantillons de NMC811 cyclés dans un électrolyte 1M LiPF₆ dans EC/EMC : 3/7 (m/m) avec un pourcentage de BSA comme additif, comparé à l'électrolyte sans additif (baseline). Cyclage entre 3,0 et 4,3V à 1C (a) et à 2C (b).¹³⁹

Deng et al. ont montré l'efficacité du tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSPi) comme additif pour éliminer les acides formés dans des électrolytes à base de LiPF₆ dans du FEC.¹⁴² Comme on l'a vu précédemment, la dégradation du FEC dans des électrolytes à base de LiPF₆ a tendance à générer différents composés acides qui catalysent à leur tour les réactions de dégradation du solvant et du sel de lithium.^{133,134} Il a été montré que le TMSPi s'oxydait prioritairement sous l'effet de ces acides pour former un film protecteur à la surface du matériau d'électrode positive et ainsi limiter l'oxydation des autres composants de l'électrolyte. Il a ainsi été montré qu'un ajout de 3% de TMSPi dans un électrolyte 1M LiPF₆ dans un mélange EC/EMC/DMC : 1/1/1 (v/v/v) avec 5% de FEC permettait à des cellules complètes NMC622-SiO_x/graphite d'atteindre une rétention de capacité de 99% après 200 cycles à 1C entre 2,8 et 4,25V.¹⁴² Seok et al. ont eux montrés l'intérêt de l'utilisation de LiPO₂F₂ comme additif d'un électrolyte 1,2M LiPF₆ dans un mélange EC/EMC/DMC : 1/1/1 (m/m/m) dans des cellules complètes 18650 NMC622/graphite.¹⁴⁰ Ils ont montré que l'ajout d'1% de LiPO₂F₂ permettait de limiter la décomposition de LiPF₆ et de former une SEI stable à la surface de l'électrode de NMC622. Après un cyclage à 1,5C entre 2,8 et 4,2V, la cellule contenant l'additif avait une rétention de capacité d'environ 90% après 500 cycles contre environ 80% pour la cellule sans l'additif.¹⁴⁰

En plus du défi de trouver des électrolytes pouvant supporter des cyclages à haut régime, le défi est également d'élaborer des matériaux qui aient une stabilité structurale suffisante pour être capables de gérer ces cyclages rapides. L'objectif est de diminuer les temps de charge des batteries, notamment pour permettre l'utilisation des véhicules électriques sur de plus longs trajets et ainsi permettre leur utilisation à plus grande échelle. L'existence de nombreux matériaux d'électrodes et d'électrolytes multiplie le nombre de systèmes et d'associations possibles entre ces matériaux. L'optimisation des systèmes existants nécessite l'étude de la réactivité des matériaux d'électrode et d'électrolyte afin de comprendre les mécanismes de vieillissement aux interfaces entre ces matériaux et de permettre leur optimisation.

Quelques défis technologiques restent encore à relever pour améliorer les performances électrochimiques des batteries Li-ion, améliorer leur durée de vie et permettre leur utilisation dans un spectre encore plus large d'applications. Nous allons voir dans la suite que la conception de batteries tout-solide, avec un électrolyte solide est une réponse possible aux limitations des batteries Li-ion.

I.7. Batteries tout-solide

I.7.1. Electrolytes solides

Une grande partie de la recherche actuelle est désormais axée sur l'élaboration d'électrolytes solides et sur leur intégration dans des batteries tout-solide. En effet, remplacer l'électrolyte liquide organique utilisé dans les batteries Li-ion traditionnelles par un électrolyte solide inorganique est un bon moyen de s'affranchir des problèmes de sécurité énoncés précédemment. L'utilisation d'un électrolyte solide à la place des solvants organiques inflammables élimine le risque de voir un incendie se déclarer suite à une surchauffe et à un emballement thermique du dispositif. On évite également les risques de fuite d'électrolyte ou de solvants en cas d'ouverture de la batterie.^{144,145}

Différents types d'électrolytes solides ont été étudiés dans la littérature, ils peuvent être classés en différentes catégories :

- les électrolytes sulfures (Li_3PS_4 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$...) ¹⁴⁶⁻¹⁴⁹. Ils ont l'avantage d'avoir une conductivité de l'ion Li^+ très élevée proche de celles des électrolytes liquides ($\approx 10^{-2}$ S/cm) à température ambiante¹⁵⁰, mais ils sont instables à l'air et ont une forte réactivité vis-à-vis des matériaux d'électrode positive et du Li métallique ce qui complique leur intégration en batteries.^{151,152} De plus, ils possèdent une fenêtre de stabilité électrochimique relativement faible ce qui empêche leur utilisation dans des batteries à haut potentiel.¹⁵²
- les céramiques grenat ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), $\text{Li}_{6.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.65}\text{W}_{0.35}\text{O}_{12}$ (LLZWO), $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ (LLZTO)...) ¹⁵³⁻¹⁵⁶. Ils possèdent une conductivité plus faible que celles des électrolytes sulfures ($\approx 10^{-4}$ - 10^{-5} S/cm) mais un nombre de transport de l'ion Li proche de 1, une bonne stabilité vis-à-vis des matériaux d'électrode positive et du Li métal et un potentiel de décomposition élevé à température ambiante (jusqu'à 6V vs Li^+/Li).¹⁵⁷⁻¹⁶⁰ Leurs principaux inconvénients sont leur texture rigide entraînant un

mauvais contact aux interfaces avec les électrodes, leur fragilité ainsi que la possible pénétration du Li au sein de l'électrolyte le long des joints de grains.¹⁶¹⁻¹⁶⁴

- les phosphates de structure NASICON (Na ion Super Ionic CONductor) ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP), ...) ¹⁶⁵⁻¹⁶⁹. Ces électrolytes ont une conductivité élevée ($\approx 10^{-3}$ - 10^{-4} S/cm) à température ambiante, une bonne stabilité à l'air et un coût faible.¹⁷⁰⁻¹⁷² Ils peuvent cependant avoir une forte réactivité avec le Li métal, notamment à cause du titane dans le cas du LATP.¹⁵⁹
- les électrolytes polymères (à base de PVDF-HFP (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)), de PEO (poly(ethylene oxide)), de PVDF (poly(vinylidene fluoride))), de liquides ioniques (LiFSI, LiTFSI)).¹⁷³⁻¹⁸⁵ Les électrolytes polymères font partie des électrolytes solides les plus prometteurs pour les futures batteries. Ils ont l'avantage de posséder une conductivité ionique élevée à température ambiante ($\approx 10^{-3}$ - 10^{-4} S/cm), d'être produits et transformés facilement ce qui permettrait leur production à grande échelle et de pouvoir fonctionner dans une large gamme de température. Pour ajuster les propriétés des électrolytes polymères, différents types de composites ont été élaborés dans le but de combiner les propriétés de la matrice polymère et des charges.¹⁸⁶ Ces composites peuvent être conçus en incorporant des charges de différentes natures : des céramiques¹⁸⁷⁻¹⁹⁵, des phosphates^{196,197}, des structures organométalliques¹⁹⁸ ou d'autres charges inorganiques¹⁹⁹⁻²⁰¹. Différents polymères peuvent également être mélangés afin de combiner leurs propriétés.²⁰² Ces composites permettent d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques, une plus faible inflammabilité, une meilleure stabilité électrochimique et une meilleure conductivité ionique à température ambiante. Parmi ces électrolytes polymères, on trouve les gels, constitués d'une matrice polymère piégeant des solvants liquides organiques.¹⁴⁵ Ils constituent un compromis intéressant entre les électrolytes solides et liquides : ils présentent la sécurité offerte par les électrolytes solides, en piégeant les solvants organiques liquides inflammables, tout en offrant une mouillabilité très similaire à celles des électrolytes liquides et une résistance aux interfaces plus faible que les électrolytes solides traditionnels. Ils possèdent une conductivité ionique identique à celle des électrolytes polymères classiques ($\approx 10^{-3}$ - 10^{-4} S/cm), une flexibilité et une résistance mécanique importante.¹⁴⁵

La Figure 30 compare les propriétés de 4 grandes catégories d'électrolyte solide (les gels, les céramiques grenat, les sulfures et les polymères à base de PEO) à celles des électrolytes liquides.

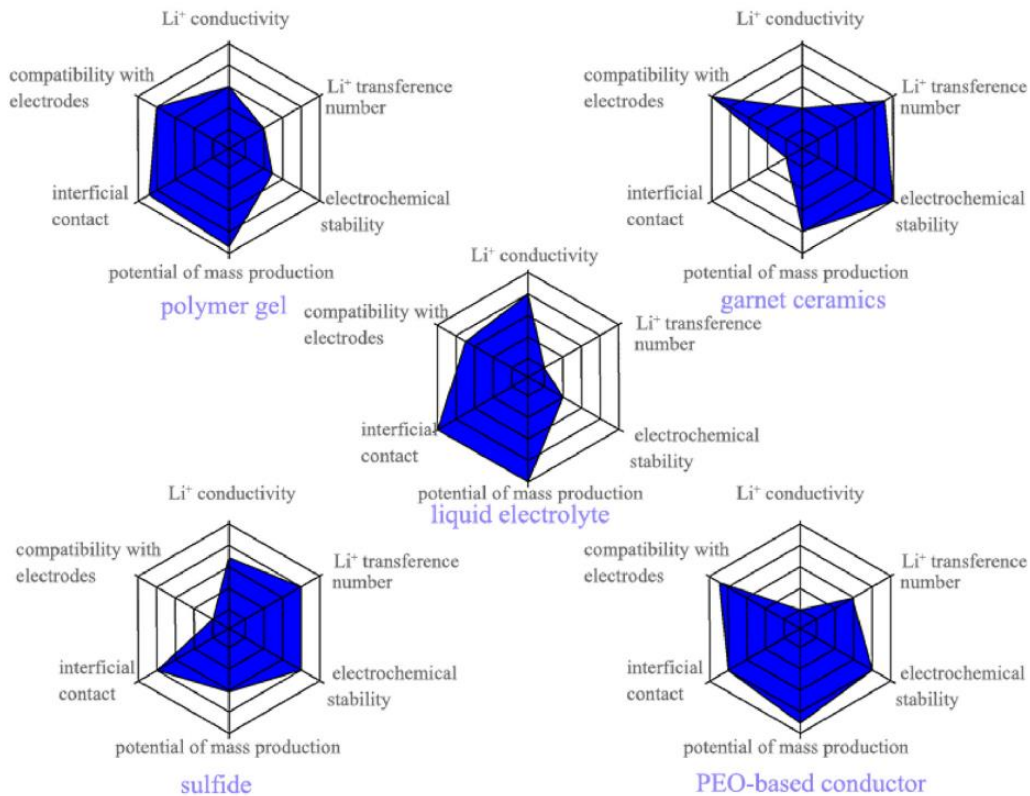


Figure 30 : Comparaison des propriétés de 4 grandes catégories d'électrolyte solide (les gels, les céramiques grenat, les sulfures et les polymères à base de PEO) à celles des électrolytes liquides¹⁴⁵

I.7.2. Défis technologiques

I.7.2.1. Réactivité aux interfaces électrode/électrolyte solide

Les performances des batteries tout-solide ne sont toutefois pas encore comparables à celles des batteries Li-ion. Elles sont principalement limitées par la faible stabilité des interfaces entre les électrodes et l'électrolyte qui se traduit par la formation d'une couche intermédiaire de produits de dégradation de l'électrolyte. Cette couche avec une résistance plus élevée entraîne une augmentation d'impédance et la perte d'ions Li^+ électrochimiquement actifs. Le transport de charge à travers ces interfaces solide-solide est par conséquent plus difficile ce qui limite les performances électrochimiques.^{145,203-205} La synthèse d'un coating isolant électronique et conducteur ionique à la surface du matériau d'électrode positive peut être un moyen de stabiliser les interfaces et de limiter cette augmentation d'impédance.^{146,147,206,207} Strauss et al. ont étudié l'effet d'un coating de Li_2ZrO_3 autour de particules de NMC622 dans un assemblage tout-solide contenant un électrolyte $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et une électrode négative $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO).¹⁴⁷ Ils ont constaté

une nette amélioration des performances électrochimiques grâce au coating qui limite la dégradation de l'électrolyte. Lors d'un cyclage à 45°C à C/5 entre 1,35 et 2,85V vs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ou 2,9 et 4,4V vs Li^+/Li), l'échantillon coaté a atteint une capacité de 1^{ère} décharge de 170 mAh/g proche de celle du matériau non coaté à 162 mAh/g, mais après 60 cycles, le matériau coaté délivrait une capacité de décharge de 116 mAh/g contre 94 mAh/g pour le matériau non coaté.¹⁴⁷ Kim et al. ont étudié l'effet d'un coating de Li_2CO_3 et d'un coating hybride $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-LiNbO}_3$ sur les performances électrochimiques d'un matériau NMC622 face à un électrolyte solide Li_3PS_4 .²⁰⁶ Ils ont mis en évidence l'effet bénéfique du coating hybride sur les performances électrochimiques. A C/10 entre 1,35 et 2,85V vs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ou 2,9 et 4,4V vs Li^+/Li) à 25°C, si le NMC622 non modifié a délivré une capacité de 1^{ère} décharge de 106 mAh/g, celle du matériau modifié à sa surface par Li_2CO_3 et $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-LiNbO}_3$ était respectivement de 124 mAh/g et de 136 mAh/g. Après 100 cycles, le premier a montré une rétention de capacité de 64% contre 79% pour le second et 91% pour le troisième (Figure 31).²⁰⁶ Les capacités délivrées et les rétentions de capacité sont donc significativement améliorées par la protection des interfaces grâce au coating. On évite ainsi l'augmentation d'impédance et la circulation des ions aux interfaces solide-solide est facilitée.

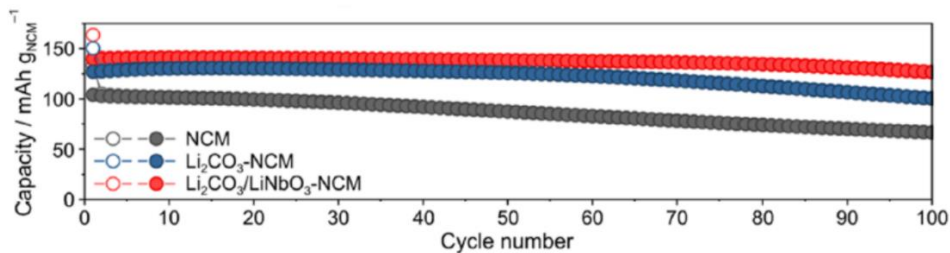


Figure 31 : Performances électrochimiques de matériaux NMC622 coaté Li_2CO_3 , coaté $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-LiNbO}_3$ et non coaté dans des cellules tout-solide constituées d'un électrolyte solide $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ et d'une électrode négative de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) coaté au carbone. Cyclage à C/10 entre 1,35 et 2,85V vs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ou 2,9-4,4V vs Li^+/Li) à 25°C²⁰⁶

I.7.2.2. Mouillabilité et contraintes mécaniques

Au-delà de la protection des interfaces, le défi est de réussir à obtenir un électrolyte solide qui ait la meilleure mouillabilité possible afin de multiplier les points de contact entre les matériaux d'électrode et l'électrolyte et de faciliter la diffusion des ions à travers les interfaces.²⁰⁸ La conception de nano-composites entre les matériaux d'électrode et d'électrolyte, le frittage de l'électrode à la pression appropriée ainsi que la synthèse de coatings peuvent permettre d'optimiser le contact entre le matériau d'électrode et l'électrolyte.²⁰⁸

Il est également nécessaire de trouver des matériaux avec des variations de volume limitées afin d'éviter la création de contraintes mécaniques trop importantes dans l'empilement tout-solide lors du cyclage.^{148,208-211} En effet, des contraintes mécaniques trop importantes peuvent entraîner la formation de fractures entre les particules de matériau actif, ce qui peut causer une diminution de la conductivité électronique et ionique et induire une chute importante des performances électrochimiques.^{148,208-211} Dans ce cas, la chute des performances est encore plus sévère que pour les électrolytes liquides car les électrolytes solides ne peuvent pas remplir les fractures donc les particules de matériau actif se retrouvent isolées du reste des grains et deviennent électrochimiquement inactives.^{212,213} L'objectif n'est pas nécessairement d'avoir des matériaux sans aucune variation de volume au cours du cyclage, c'est surtout de faire en sorte que ces déformations soient réversibles afin d'éviter la formation d'espaces vides et de fractures.²¹¹ Pour ces raisons, l'incorporation de composés NMC riches en Ni dans des batteries tout-solide peut être difficile, ces derniers étant susceptibles de subir des variations de volume importantes, ces variations étant d'autant plus importantes que le matériau est riche en Ni et qu'il est cyclé à haut potentiel.²¹⁴⁻²¹⁷ Kondrakov et al. ont étudié les variations de volume de composés NMC333 (ou NMC111) et 811 lors d'un cyclage entre 3,0 et 4,3V vs Li⁺/Li à 45°C en électrolyte liquide. Comme cela a été observé avec les variations de volume importantes du LiNiO₂ (entre 9 et 13% selon le potentiel de fin de charge)^{54,70,218-221}, ils ont constaté que la maille élémentaire du NMC811 subissait des variations de volume de 5,1%, supérieures aux 1,2% du NMC111, dues à la chute plus importante du paramètre c en fin de charge.²¹⁴ Ces variations de volume plus importantes entraînent la formation d'un plus grand nombre de fractures intergranulaires et une chute plus rapide des performances électrochimiques. En effet, si le NMC811 a montré une capacité de 1^{ère} décharge de 193 mAh/g largement supérieure à celle du NMC111 de 157 mAh/g, néanmoins, au bout de 80 cycles à C/2 la rétention de capacité du NMC111 était de 87% contre seulement 68% pour le NMC811 (voir Figure 32a).²¹⁴ Les variations de volume des particules secondaires au cours du cyclage ont été observées en microscopie optique, elles sont illustrées Figure 32b-c. Les particules secondaires de NMC811 subissent une contraction de volume de $7,8 \pm 1,5\%$ en fin de charge, contre $3,3 \pm 2,4\%$ pour le NMC111.²¹⁴ Strauss et al. sont parvenus à incorporer des matériaux LiNi_{0,3}Mn_{0,1}Co_{0,6}O₂ et LiNi_{0,2}Mn_{0,1}Co_{0,7}O₂ dans des cellules tout-solide avec un électrolyte Li₆PS₅Cl.²⁰⁹ Lors d'un cyclage entre 1,35 et 2,85V vs Li₄Ti₅O₁₂/Li₇Ti₅O₁₂ (ou 2,9-4,4V vs Li⁺/Li) à température ambiante, ces composés ont délivré des capacités de 1^{ère} décharge à C/10 de 140 mAh/g. Après 5 cycles successivement à C/10, C/5, 1C puis 15 nouveaux cycles à C/10, les matériaux délivraient des capacités d'environ 110 mAh/g (voir Figure 33a).²⁰⁹ Ces composés, moins riches en Ni, ne générant que peu de variations de volume donc peu de contraintes au niveau des

cellules tout-solide au cours du cyclage, ont délivré de bonnes performances électrochimiques avec une bonne rétention de capacité, comme illustré Figure 33b-c.

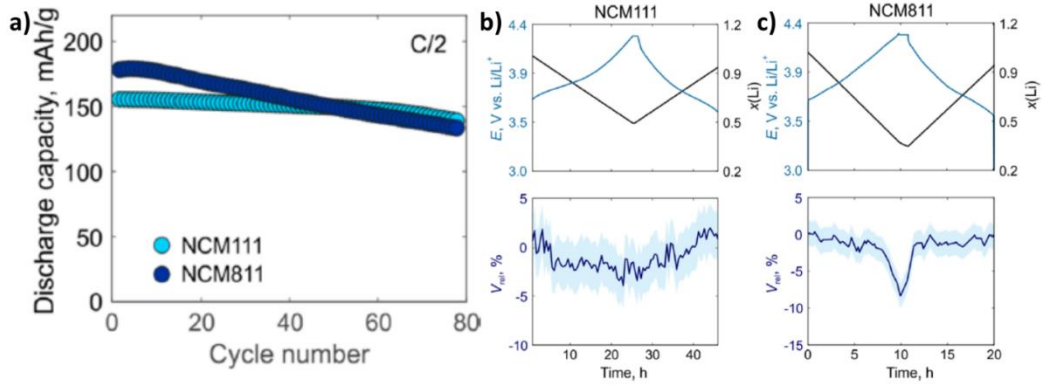


Figure 32 : a) Performances électrochimiques de matériaux NMC111 et 811 cyclés à C/2 entre 3,1 et 4,3V vs Li^+/Li à 45°C dans un électrolyte liquide 1M LiPF_6 dans EC/EMC : 3/7 (m/m). Variations de volume des particules secondaires mesurées en microscopie optique in situ et courbes de potentiel et de composition en Li $x(\text{Li})$ correspondantes pour le NMC111 (b) et le NMC811 (c).²¹⁴

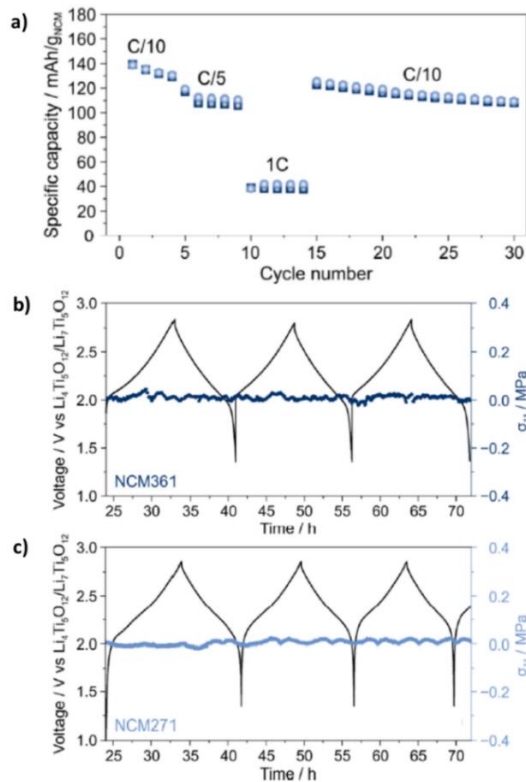


Figure 33 : a) Performances électrochimiques de matériaux NMC316 et NMC271 cyclés entre 1,35 et 2,85V vs $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ou 2,9-4,4V vs Li^+/Li) dans des cellules tout-solide avec un électrolyte $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et une électrode négative de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO). Contraintes mécaniques générées au niveau des cellules tout-solide avec le NMC316 (b) et le NMC217 (c) durant le cyclage²⁰⁹

L'incorporation de NMC dans des cellules tout-solide nécessite donc de faire un compromis entre la haute densité d'énergie apportée par les NMC les plus riches en Ni et les importantes variations de volume de la maille de ces composés qui peuvent générer des contraintes mécaniques importantes et entraîner une chute trop rapide des performances électrochimiques.

I.7.2.3. Dendrites de lithium

I.7.2.3.1. Croissance dans les électrolytes solides

Si l'utilisation d'électrodes de lithium métallique a été proscrite en batteries Li-ion à cause de la croissance de dendrites de lithium et la formation continue de lithium inactif^{28,29}, leur incorporation dans les batteries tout-solide est un peu plus envisageable.²²² Leur utilisation dans ces systèmes permettrait d'augmenter grandement la densité d'énergie des batteries, grâce à la grande capacité spécifique théorique (3860 mAh/g) et la faible densité (0,59 g/cm³) du lithium.²¹⁻²⁶ Toutefois, la croissance de dendrites de Li est également problématique dans les batteries tout-solide. Il a été montré que des dendrites de lithium pouvaient croître à travers des électrolytes solides tels que les électrolytes céramiques de type LLZO ou des électrolytes sulfures comme Li₃PS₄.²²³⁻²²⁵ Différentes stratégies ont été établies dans la littérature afin d'empêcher la croissance de ces dendrites. En élaborant des pastilles d'électrolyte céramique LLZTO de différentes densités entre 93 et 95%, Ren et al. ont constaté que les dendrites de Li avaient tendance à croître, plus facilement pour les pastilles plus poreuses, au niveau des joints de grains et des pores, d'où l'importance de limiter au maximum ces pores et ces joints de grains dans le matériau d'électrolyte.²²³ Porz et al. ont également montré l'importance de la présence de défauts tels que des fractures à l'interface entre le Li métallique et l'électrolyte dans le processus de croissance des dendrites.²²⁵ Ils ont en effet montré qu'au-delà d'un certain courant critique, les dendrites de Li avaient tendance à croître plus facilement au niveau de ces défauts à l'interface entre le Li et l'électrolyte, le lithium s'infiltrant dans les fractures et favorisant leur propagation au sein de l'électrolyte. Au-delà des propriétés mécaniques de l'électrolyte, ils ont donc insisté sur l'importance de minimiser les défauts à l'interface Li métal/électrolyte afin de la stabiliser et de freiner la croissance des dendrites.²²⁵ Han et al. ont, quant à eux, mis en évidence le rôle joué par la conductivité ionique des matériaux d'électrolyte, la haute conductivité ionique favorisant la formation de ces dendrites.²²⁴

I.7.2.3.2. Solutions pour pallier leur croissance dans les électrolytes polymères

Les électrolytes polymères avec de bonnes conductivités ioniques ($\approx 10^{-3}$ - 10^{-4} S/cm) ne sont donc pas épargnés par ce phénomène. C'est pourquoi beaucoup d'efforts sont consacrés à modifier leurs propriétés pour empêcher la croissance de dendrites, en lien avec les stratégies évoquées précédemment. Une des stratégies est de moduler les propriétés mécaniques de l'électrolyte polymère. L'idée est de lui conférer :

- un module d'élasticité (ou module d'Young) pas trop élevé (entre 20-30 GPa comme pour les électrolytes sulfures et 100-200 GPa comme pour les céramiques grenat^{226,227}) afin de pouvoir accommoder les éventuels changements de volume durant le cyclage en se déformant sans créer de fractures.

- une grande dureté (8-9 GPa pour les céramiques grenat, 7 GPa pour le LATP) pour empêcher la pénétration des dendrites dans l'électrolyte.^{204,227}

- une grande ténacité pour freiner la propagation des fractures au sein du matériau lorsqu'elles apparaissent (≈ 1 MPa/m² pour les céramiques grenat et le LATP).^{204,227}

- un module de cisaillement élevé, au moins 2 fois supérieur à celui du Li métal (> 8 GPa) d'après le modèle de Monroe et Newman, afin qu'il soit suffisamment rigide pour éviter d'augmenter la rugosité de surface à l'interface Li métal/électrolyte et qu'il n'amplifie pas la croissance des dendrites à travers l'électrolyte.²²⁸

Moduler les propriétés mécaniques d'un électrolyte polymère peut se faire en synthétisant un composite avec différents types de charges tels que des grains de céramique par exemple.¹⁸⁷⁻¹⁹⁵

Une autre stratégie est d'obtenir un gel avec un réseau 3D réticulé avec une grande dureté, une bonne étirabilité et une bonne conductivité ionique.^{229,230} Wu et al. sont parvenus à synthétiser un double réseau polymérique à base de PVDF-HFP et de PEO avec une bonne conductivité ionique de 0,81 mS/cm à 30°C et de bonnes propriétés mécaniques permettant un fonctionnement stable pendant plus de 400 cycles dans une cellule avec LiFePO₄ à l'électrode positive et du lithium métallique à l'électrode négative, en maintenant une efficacité coulombique de 96,3%.²²⁹ Une autre stratégie possible est de synthétiser une couche de surface pour stabiliser l'interface Li/électrolyte.²³¹⁻²³⁵ Duan et al. ont élaboré une cellule tout-solide constituée d'une électrode positive de NMC622 ou NMC811, d'une électrode négative de Li

métallique et d'un électrolyte solide composite poly(acrylonitrile) (PAN)-Li_{1,4}Al_{0,4}Ge_{1,6}(PO₄)₃ (LAGP) (80%*m*).²³³ Les interfaces électrode/électrolyte ont été protégées par une couche de polyacrylonitrile (PAN) côté positive et une couche de polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA) côté négative (Figure 34c). Ce système a permis d'obtenir de bonnes performances électrochimiques sur un grand nombre de cycles à température ambiante malgré la réactivité accrue des NMC riches en Ni, tout en évitant la croissance de dendrites de lithium. En cyclant à C/10 entre 2,8 et 4,3V vs Li⁺/Li, la cellule avec une électrode positive de NMC622 a délivré une capacité de 1^{ère} décharge de 180 mAh/g et une rétention de capacité de 81,5% après 270 cycles à C/2 (Figure 34a). Une cellule a également été conçue de manière identique avec une électrode positive de NMC811. Cette cellule a délivré des capacités comprises entre 175 et 170 mAh/g pendant 100 cycles à C/2, correspondant à une rétention de capacité de 97,7% après 100 cycles (Figure 34b).²³³

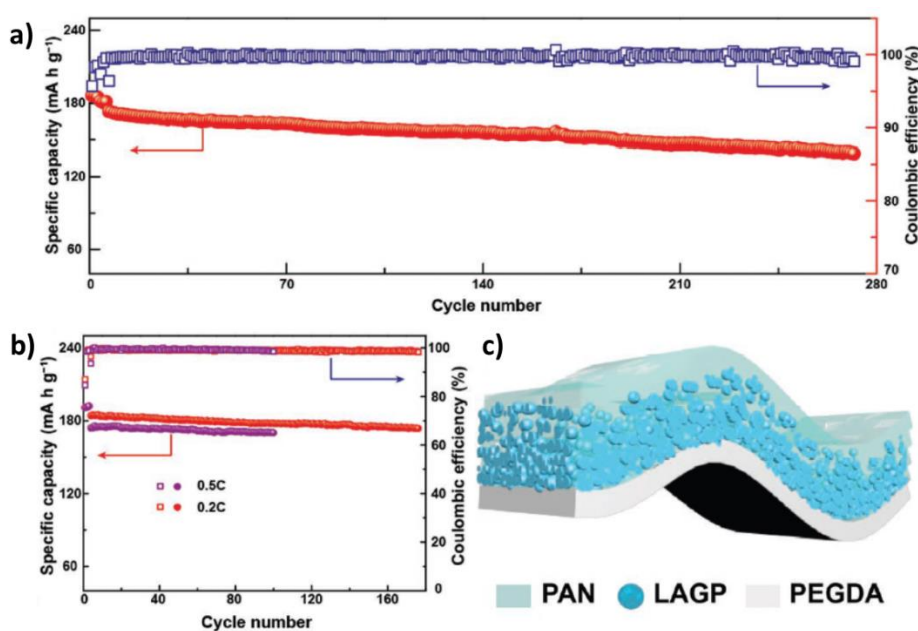


Figure 34 : a) Performances électrochimiques de la cellule tout-solide Li/PEGDA@LAGP@PAN/NMC622 cyclée entre 2,8 et 4,3V à C/2. b) Performances électrochimiques de la cellule tout-solide Li/PEGDA@LAGP@PAN/NMC811 cyclée entre 2,8 et 4,3V à C/2 et C/5. c) Représentation schématique de la couche de PAN à l'interface avec le NMC et de la couche de PEGDA à l'interface avec le Li métal²³³

L'élaboration d'un polymère thermosensible peut également être une solution efficace pour lutter contre la croissance de dendrites de lithium en bloquant la conduction ionique entre les électrodes au-delà d'une certaine température.²³⁶ Zhou et al. ont conçu un électrolyte polymère par la copolymérisation de poly(1,3 dioxolane) (PDOL) et de poly(lithium allyl-sulfide)

(PLAS), qu'ils ont incorporé dans une cellule tout-solide constituée d'une électrode négative de Li et une électrode positive de LiFePO_4 .²³⁶ En plus de constituer une interface stable avec le lithium métal, le polymère subit des changements conformationnels à l'échelle moléculaire lorsque la température atteint 70°C , ce qui entraîne une chute de la conductivité ionique de $2 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ à 30°C à $3 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ à 70°C .²³⁶ La circulation des ions est ainsi ralentie ce qui empêche l'amorce de l'emballement thermique en cas de surchauffe et limite la dégradation des matériaux de la cellule.

Si les batteries tout-solide constituent une réelle avancée en matière de sécurité grâce à l'utilisation d'un électrolyte solide, de nombreux défis technologiques restent à relever afin que ces systèmes atteignent des performances comparables à celles des batteries Li-ion à température ambiante. Trouver le moyen de concevoir une batterie tout-solide stable avec une électrode positive de type NMC riche en Ni et une électrode négative de lithium métal, qui font partie des matériaux les plus prometteurs pour atteindre les densités d'énergie les plus élevées, pourrait permettre la démocratisation de cette technologie dans les années à venir. Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans cette démarche avec l'étude de la réactivité de matériaux NMC622 face à un gel polymère dont la composition restera confidentielle mais dont le procédé de fabrication est inspiré de celui décrit dans la référence²³⁷.

I.8. Conclusion et objectifs

Après avoir rappelé le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion et expliqué les propriétés générales des oxydes lamellaires, nous avons détaillé en quoi le matériau $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (NMC622) était l'un des matériaux les plus prometteurs pour les batteries Li-ion. Dans la littérature, ses propriétés sont déjà bien connues et explorées, avec différentes morphologies. Nous nous sommes intéressés aux spécificités de trois morphologies distinctes : la morphologie polycristalline, la morphologie monocristalline ou single-crystal et la morphologie plaquettaire. Les propriétés électrochimiques du matériau en cyclage dépendent grandement de la réactivité du matériau vis-à-vis de l'électrolyte. L'étude de cette réactivité passe par l'étude des réactions de dégradation ayant lieu aux interfaces électrode/électrolyte. Nous nous sommes donc intéressés ensuite aux différentes réactions de dégradation attendues au niveau de l'interface entre l'électrode positive et l'électrolyte, en tenant compte de la nature du sel de lithium et des solvants contenus dans les électrolytes utilisés lors de nos tests. Nous avons ainsi pu faire le point sur la nature des produits de dégradation attendus à la surface de nos matériaux après cyclage. Si les batteries Li-ion sont une technologie fiable et mature déjà utilisée dans de nombreux domaines, il reste cependant d'importants défis à relever afin

d'améliorer leurs performances électrochimiques. L'une des principales limitations de cette technologie est le problème de sécurité posé par l'utilisation d'un électrolyte liquide organique inflammable. La recherche se penche donc de plus en plus sur l'étude et la synthèse d'électrolytes solides pour concevoir des batteries tout-solide, plus sûres que les précédentes. Bien que les batteries tout-solide n'en soient encore qu'à leurs débuts, elles pourraient substituer les batteries Li-ion traditionnelles dans les années à venir. Nous avons donc fait le point sur les challenges actuels concernant les batteries Li-ion et les limitations auxquelles ces systèmes sont actuellement confrontés. Nous avons ainsi pu mettre en exergue les spécificités et les apports de l'utilisation d'un électrolyte solide tout en soulignant les défis restants à relever concernant ces systèmes. Nous nous sommes tout particulièrement intéressés aux spécificités des électrolytes polymères et des gels qui font preuve d'une certaine facilité de mise en œuvre et dont les propriétés peuvent être facilement ajustées par l'élaboration de composites. Les performances des batteries Li-ion et des batteries tout-solide sont principalement limitées par la réactivité entre les matériaux d'électrode et d'électrolyte. L'amélioration des performances électrochimiques de ces batteries nécessite une amélioration de la compréhension des mécanismes de dégradation et de vieillissement intervenant aux interfaces entre ces matériaux. Si les oxydes lamellaires $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ sont déjà bien étudiés dans la littérature, il reste à améliorer notre compréhension des relations entre leur composition et structure, leur morphologie, leurs performances électrochimiques et leur réactivité en batteries Li-ion et en batteries tout-solide. Nos travaux s'inscrivent avec l'objectif de permettre l'amélioration des performances des batteries Li-ion avec ces matériaux à l'électrode positive, ainsi que leur possible intégration dans les batteries tout-solide dans un futur proche.

L'objectif de ces travaux est donc de synthétiser des matériaux $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ sous différentes morphologies au moyen d'une unique voie de synthèse, de caractériser leurs propriétés chimiques et structurales, d'évaluer leurs performances électrochimiques et d'étudier leur réactivité en batteries Li-ion et en batteries tout-solide. Les matériaux seront synthétisés en deux étapes, à l'aide d'une coprécipitation en voie liquide suivie d'une réaction solide-solide à haute température. La structure et la composition des matériaux synthétisés sera systématiquement évaluée par DRX et par ICP-OES. Les matériaux seront caractérisés électrochimiquement en batteries Li-ion et une sélection d'entre eux le sera également en batteries tout-solide. Enfin, des analyses de surface par XPS seront effectuées sur les matériaux bruts et sur les matériaux après cyclage afin de caractériser leur extrême surface et la nature des produits de dégradation qui s'y trouvent. L'objectif ultime est d'établir des relations entre la morphologie, la structure cristallographique, les propriétés électrochimiques du matériau et leur réactivité de surface vis à vis de l'électrolyte.

Chapitre II - Synthèse et caractérisation d'oxydes lamellaires NMC622 avec différentes tailles de particules primaires - Etude de l'effet de la taille de particules primaires sur les performances électrochimiques en batteries Li-ion

II.1. Introduction

The rapid development of the electric and hybrid vehicles industry is increasing the demand for Li-ion batteries with high energy densities and low cost. The best candidates at their positive electrodes are layered oxides LiMO_2 ($M = \text{Ni, Mn, Co}$).⁴² Among all the possible compositions, the layered oxide $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) was shown to be one of the best compromise to combine the beneficial effects of Ni, Mn and Co for achieving good energy density together with structural and thermal stability as well as good cyclability.⁴² Indeed, NMC materials with higher Ni contents show higher reversible capacities up to 200 mAh/g for $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811),^{80,81} but also higher volume expansion⁴² and higher instabilities in the charged state due to the presence of a large amount of Ni^{4+} ions⁸⁰. Inversely, at lower Ni contents, lower reversible capacities are obtained (for instance, 150 mAh/g for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111)⁸⁷). In the meantime, as the Co and Mn contents increase, the proportion of Ni^{2+} increases versus that of Ni^{3+} in the pristine material, leading thus to a lower amount of unstable Ni^{4+} ions in the charge state of the battery and to higher cyclability and thermal stability.^{80,82,87} Many efforts have been made in the past twenty years to control the synthesis and properties of these materials.^{41,79,88-96} In order to optimize their electrochemical properties, different studies have been also focused on preparing them with different morphologies (i.e. particle size or shape).^{91-93,95,97-99} Among many others, these layered oxides can be found in two well-known morphologies: the polycrystalline morphology with primary particles of several tens of nanometres organized in spherical aggregates^{88,95} and the single-crystal morphology with primary particles of several micrometres.^{93,95} The polycrystalline morphology is the most studied and reported in the literature.^{88,90,94,95,100,101} However, it was shown that polycrystalline materials undergo anisotropic volume variations during cycling at the particle level, resulting in cracks within the spherical agglomerates that modify the grain boundaries and disconnect the primary particles between them. This leads to continuous formation of Solid Electrolyte Interphase (SEI) due to the formation of fresh surfaces and to loss of cyclability and performance at high rates, especially when cycled in temperature.^{103,104} Compared to the polycrystalline morphology, the single-crystal morphology enables to limit the risk of thermal

runaway by decreasing the amount of heat released during the NMC thermal decomposition.¹⁰³ It was also shown that single-crystal particles had better performances at high rates at 45°C compared to polycrystalline particles, which performances are mainly affected by their large secondary particles and their larger charge-transfer resistance due to the grain boundaries between the primary particles.¹⁰³ However, despite that single-crystal particles show better cyclability than polycrystalline particles when cycled at 45°C, smaller first discharge capacity and higher irreversible capacity (IRC) are obtained when cycled at 30 and 45°C.^{101–103}

In this study, a series of NMC622 samples was synthesized with various primary particle sizes, going from nanometric primary particles as for the polycrystalline morphology to micrometric primary particles as for the single-crystal morphology. The aim of this work is thus, for NMC622 samples with precisely controlled stoichiometry and 2D structure, to get a better insight into the relationship between the powder morphology, electrochemical performance and reactivity versus the organic liquid electrolyte.

II.2. Experimental section

$\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ hydroxide was made by coprecipitation using similar synthesis protocol to that described by Pajot et al.²³⁸ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) were used as precursors to prepare an aqueous mixed solution of $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.6:0.2:0.2 in molar ratio) with a total transition metal (TM) ion concentration of 2 mol/L. This solution was pumped slowly into a continuously stirred tank reactor (CSTR). At the same time, a 4 mol/L aqueous solution of NaOH (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), used as precipitant, and a NH_4OH (Sigma-Aldrich, 28-30%) aqueous solution used as chelating agent, were separately fed into the reactor in order to maintain the pH value at 11 to avoid the formation of oxy-hydroxides. The CSTR was maintained at 60°C and under stirring at 300 rpm during the overall reaction and the final suspension was aged for 7 hrs. Afterwards, the mixed transition metal hydroxide is washed several times by centrifugation, with hot water to remove residual sodium and sulfate species until the pH of the solution becomes neutral. The hydroxide is then recovered by filtration and dried in an oven at 80°C overnight. To synthesize $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ layered oxides, the hydroxide is intimately mixed with lithium carbonate Li_2CO_3 (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$). A thermal treatment is performed at high temperature, between 780 and 930°C, with different Li_2CO_3 excesses (1 or 5 wt.% vs. the Li/TM ratio of 1.05) and under air or O_2 flow. This slight overlithiation (i.e. $\text{Li}/\text{TM} \geq 1.05$) is required to obtain a layered structure with the smallest amount of Ni^{2+} ions in the Li sites. The samples are named according

to the synthesis conditions used for their preparation: lithiation temperature (°C) - weight percentage of Li_2CO_3 excess - atmosphere.

The cationic composition of the lithiated layered oxides was determined by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) (Varian ICP/OES 720 ES) after their complete dissolution into a mixture of hydrochloric acid and nitric acid (HCl/HNO_3 : 2/1 in volume ratio). Each sample was dissolved twice and each solution is measured 5 times, meaning the ICP values given hereafter are averages of 10 measurements. The carbon content of the powders was also determined using a CHNS elemental Thermo Fischer Scientific analyser equipped with an automatic sampler. Powder X-Ray diffraction (XRD) patterns were recorded using a PANalytical X'Pert MPD Pro diffractometer equipped with a Cu radiation X-ray tube, to determine the purity and structure of the synthesized materials. The XRD patterns were collected in the angular range of $10\text{-}80^\circ(2\theta)$ with 0.008° intervals, for a total acquisition time of around 35 hrs. Neutron Powder Diffraction (NPD) was performed using the high-resolution powder diffractometer D2B at Institut Laue Langevin (ILL, Grenoble, France). The samples were contained in a vanadium tube with a diameter of 8 mm. The NPD patterns were collected at room temperature with a wavelength $\lambda = 1.5947(1) \text{ \AA}$, in the angular range of $0\text{-}160^\circ(2\theta)$ with 0.05° intervals for a total acquisition time of around 5 hrs. The collected XRD and NPD patterns were refined by the Rietveld method using FullProf software.²³⁹ The peaks profiles were described by a Pseudo-Voigt function, with η the proportion between Lorentzian and Gaussian contributions, and with U, V and W the parameters of the full width at half maximum Caglioti function. For the NPD patterns, due to the geometry of the diffractometer (transmission mode), a correction factor μ_R of 0.79 was applied to take into account the absorption of the signal by the powder and thus the decrease of diffracted intensities.²⁴⁰ The particles morphology and size were observed by scanning electron microscopy (JEOL 6700F & Hitachi S4500 FEG), after being metallized by gold deposition. Average primary particle sizes were determined by measuring 100 particles using the software ImageJ. Granulometry measurements were performed using a Malvern Mastersizer 2000. The powders were previously dispersed in distilled water and sonicated for 1 min. Each sample was measured 3 times with 10 seconds apart. The results given in that paper are thus an average of those 3 measurements. BET surface areas were determined using a Micromeritics 3FLEX analyser. The powders were previously degassed under vacuum at 90°C for 1 hr and then at 150°C for 10 hrs.

The surface composition of the pristine powders, pristine electrodes and corresponding cycled electrodes was determined by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) using an ESCALAB 250 Xi spectrometer and a Kratos Axis Ultra DLD spectrometer with a monochromatized Al-

K α X-Ray source ($h\nu = 1486.6$ eV). In both cases, a neutraliser gun was used to minimize surface charging. For the pristine powders, the spectral calibration was carried out using the C-C/C-H component (285 eV) originated from the usual surface carbon contamination in C1s core peaks. For the cycled electrodes, it was carried out using the CF₂ component (291 eV) originated from the PVDF polymeric binder in C1s core peaks. The peak fitting process was carried out using a non-linear Shirley-type background. The peak positions and areas were optimized by weighted least-squares calculation method using 70% Gaussian and 30% Lorentzian line shapes. The quantification of surface composition was performed using basis of Scofield's relative sensitivity factors corrected by specific values depending on the apparatus.²⁴¹ The quantification and spectra fitting were carried out using CASA XPS software.

The samples were electrochemically tested in CR2032-type coin cells consisting of a positive electrode and a lithium foil as negative electrode, separated by 2 Celgard 2400 separators. The positive electrodes were prepared by coating a slurry on an aluminium foil as current collector. The slurry was prepared by mixing the active material with the carbon black and the polyvinylidene fluoride (PVDF, Sigma, average Mw ≈ 534000 g/mol by Gel Permeation Chromatography (GPC)) binder (92:4:4 wt.%) in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (Sigma Aldrich, 99%). The electrolyte was 1 mol/L LiPF₆ dissolved in a mixture of dimethyl carbonate (DMC) and fluoro ethylene carbonate (FEC) in a 70/30 volume ratio. The coin cells were assembled in an argon-filled glovebox and were cycled using a VMP (Biologic) in galvanostatic mode. Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) experiments were performed at a constant current pulse of C/100 for 30 min and then rest for 15 hrs to stabilize the cell voltage between 2.5 and 4.6V. The electrodes were recovered after cycling for analyses. Coin cells were dismantled after cycling in an Ar-filled glovebox. Electrodes were washed 3 times with dimethyl carbonate (DMC) and dried under vacuum.

II.3. Results and discussion

II.3.1. Structural and physico-chemical characterizations

Starting from a mixed transition metal hydroxide precursor synthesized by coprecipitation (see Figure 35 for more information on its composition, structure and morphology), lithiations were performed in different conditions. First, lithiations were performed at different temperatures with a 5 wt.% excess of Li₂CO₃ under air in order to determine the impact of the thermal treatment temperature. Figure 36 depicts the XRD patterns collected for the samples synthesized in air with a 5 wt.% excess of Li₂CO₃. As expected from previous works,^{92–95,242}

the temperature has a significant impact on the structure of the NMC-type materials. The optimum temperature range, in which the structure is the closer to an ideal 2D packing, with very few divalent nickel ions in the lithium site, was found to be 810 - 930°C. Indeed, if all materials crystallize in an α -NaFeO₂-type layered structure described in the $R\bar{3}m$ space group, those obtained in that temperature range show XRD patterns with the more separated (018) and (110) diffraction lines, the higher (003)/(104) intensity ratios (> 1.2) (see Figure 36a) and the smaller lattice parameters (see Figure 36b) giving the higher c/a ratios (> 4.95) (see Figure 36c).^{41,79,94,243} These factors allow to perform a first evaluation of how far from the ideal cationic distribution the structure of the synthesized sample is. Then, other lithiations were performed with a lower amount of Li₂CO₃ excess (1 wt.%) and under O₂ atmosphere to study their respective effect on the composition and structure of the layered oxide phase, compared with the materials synthesized with 5 wt.% excess of Li₂CO₃ under air. For the two amounts of Li₂CO₃ excess (1 or 5 wt.%) and the two atmospheres (air or O₂) chosen to perform lithiations, the effect of the thermal treatment temperature on the purity and structure of the layered oxide was explored in the selected temperature range of 780°C to 930°C. Among all these materials, 11 were selected to be studied in more details. Their XRD patterns are given in Figure 37. The 11 samples can be sorted into 3 different series: the materials made with 5 wt.% excess of Li₂CO₃ in air (“5-air” samples), those made with 1 wt.% excess of Li₂CO₃ in air (“1-air” samples) and those made with 5 wt.% excess of Li₂CO₃ under O₂ flow (“5-O₂” samples). Tiny amounts of impurities were detected in the 5-air samples, as shown by the low intensity peaks in the 22-23° region in the inset. Those peaks were tentatively attributed to one Mn-rich and one Co-rich oxides but their identification remains uncertain because only the main peaks of their XRD patterns could be observed.

As shown by the chemical analyses gathered in Table 1, all the selected samples show compositions in transition metals close to the expected one, i.e. the stoichiometry Ni:Mn:Co of 6:2:2. A slight overlithiation is observed with Li/TM ratios larger than 1 for all the samples, with traces of carbon estimated by gas phase chromatography analyses to be smaller than 1 wt.%. This was attributed to the presence of Li₂CO₃ in the powders. This carbonate can be, either a residue of the Li precursor used in excess during the synthesis, or formed by reaction of the lithiated layered oxide with ambient air after the synthesis.²⁴⁴⁻²⁴⁶

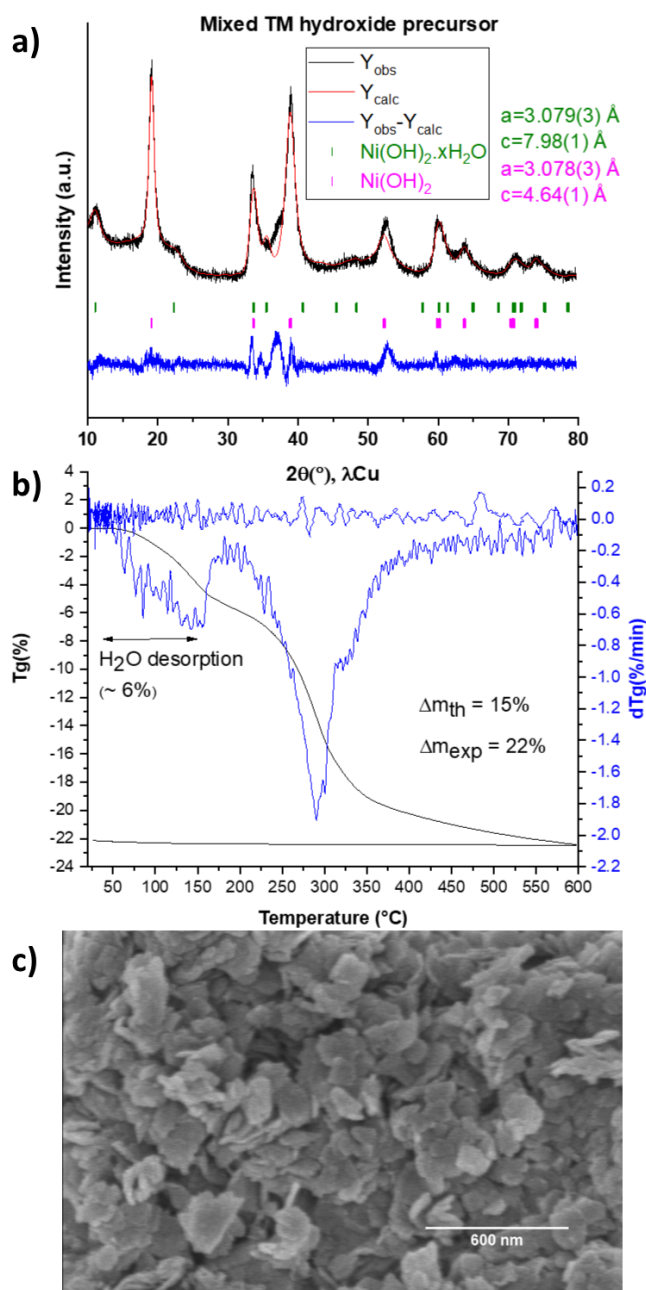


Figure 35 : Mixed transition metal hydroxide precursor $Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}(OH)_2$ characterization. a) XRD pattern and the corresponding Le Bail refinement. The obtained material is a mixture of $Ni(OH)_2$ type phases with a small amount of $Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$. Both phases crystallize in the P-3m1 hexagonal space group. b) Thermogravimetric analysis. The experimental mass loss observed upon heating the hydroxide under air at $10^\circ\text{C}/\text{min}$ is around 22 wt.% in total, with first the desorption of H_2O between 50 and 175°C (ca. 6 wt.%) and then the formation of a mixture of transition metal oxides M_xO_y between 200°C and 600°C (ca. 16 wt.%). The experimental mass loss of 16 wt.% is in good agreement with the theoretical one calculated according to the chemical reaction $Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}(OH)_2 + 0.13 O_2 \rightarrow 0.6 NiO + 0.2 MnO_2 + 0.2/3 Co_3O_4 + H_2O$ (i.e. 15 wt.%). c) Morphology of the hydroxide observed by SEM. The precursor particles are small platelets of 170 nm of length and 27 nm of thickness in average.

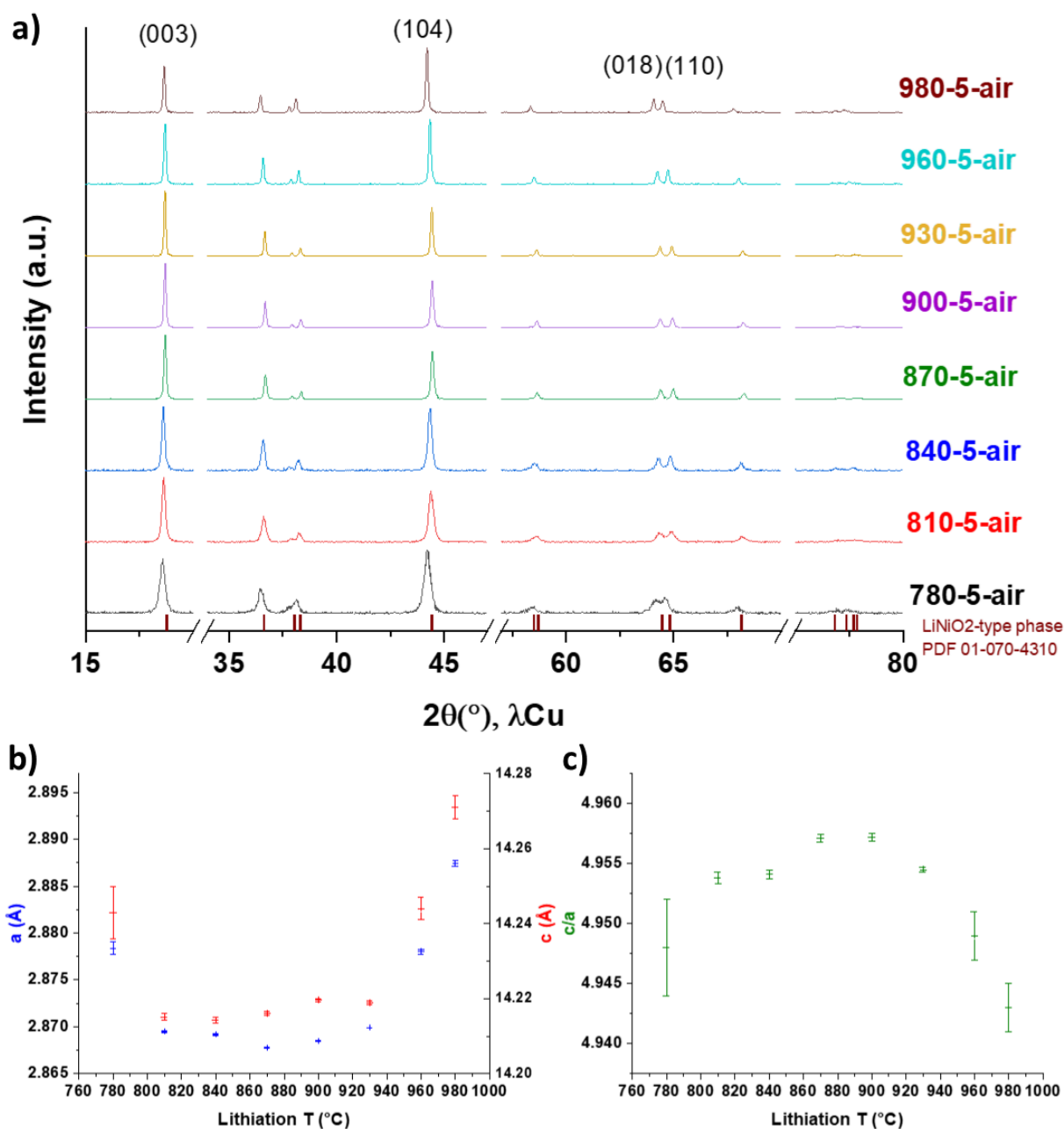


Figure 36 : a) XRD patterns obtained after lithiations carried out in the temperature range 780-980°C.

The samples are named according to the synthesis conditions used for their preparation: Lithiation temperature (°C) - weight percentage of Li₂CO₃ excess - atmosphere. For instance, 930-5-air is the name of the NMC622 sample obtained after a thermal treatment at 930°C, with a 5 wt.% excess of Li₂CO₃, and under air. b-c) Evolution of lattice parameters and c/a ratios depending on the synthesis temperature. They were determined by Rietveld refinement of those patterns. In the temperature range of 810-930°C the materials show structures closer to the ideal 2D layered structure, with the smaller lattice parameters and the higher c/a ratios. Differences in the standard deviations are observed in b) and c) due to the fact that 35h diffraction analyses were performed for the samples synthesized between 810°C and 930°C while only 35 min analyses were done for the others.

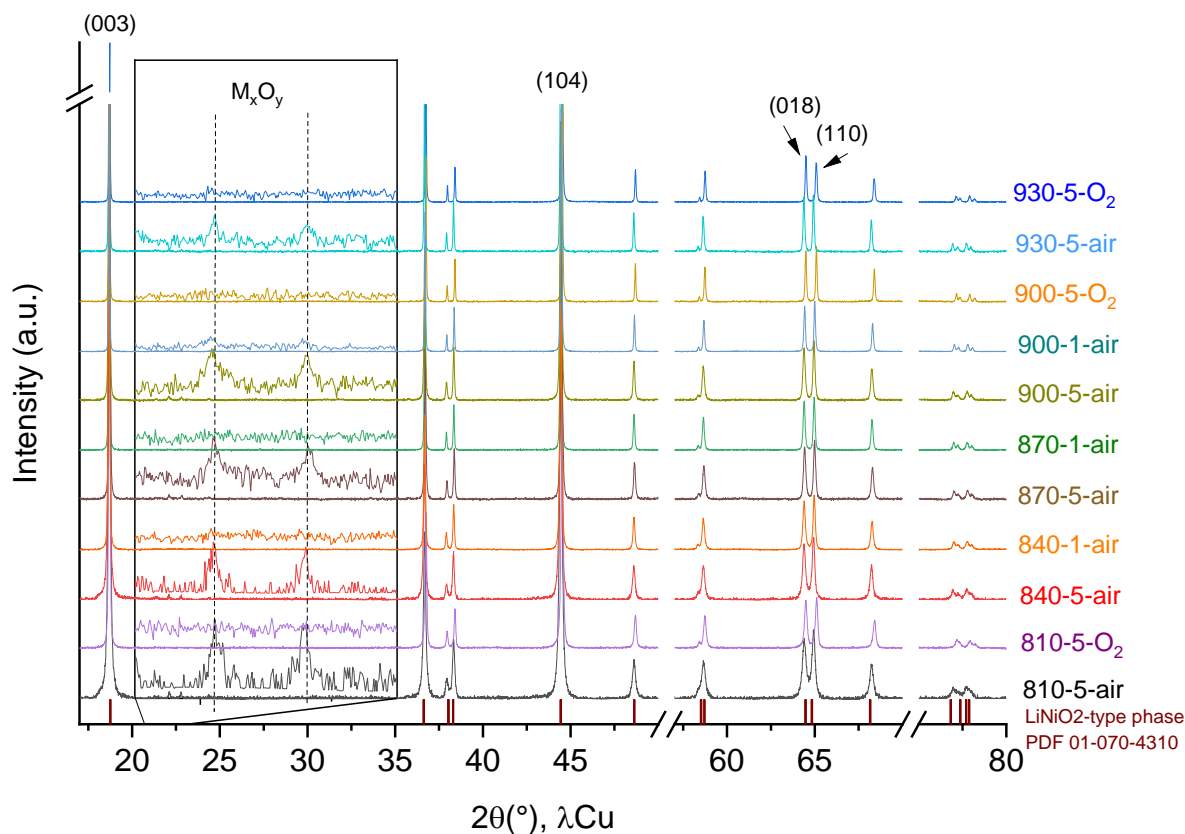


Figure 37 : X-ray diffraction patterns obtained for the synthesized samples. The samples are named as follows: Lithiation temperature (°C) - excess of Li_2CO_3 (wt.%) - atmosphere. TM oxides M_xO_y were detected as impurities in very small amounts in the 5-air samples (in inset, the intensity is multiplied by a factor of ca. 10).

Table 1 : Chemical analyses of the synthesized samples performed by ICP-OES.

Samples	ICP-OES analyses			
	Ni/ Σ TM	Mn/ Σ TM	Co/ Σ TM	Li/ Σ TM
930-5- O_2	0.60(3)	0.20(1)	0.20(1)	1.07(8)
930-5-air	0.62(4)	0.19(1)	0.19(1)	1.00(7)
900-5- O_2	0.60(3)	0.20(1)	0.20(1)	1.06(7)
900-1-air	0.58(5)	0.21(2)	0.21(1)	1.06(7)
900-5-air	0.6(1)	0.20(2)	0.20(2)	1.1(1)
870-1-air	0.60(5)	0.20(1)	0.21(1)	1.04(7)
870-5-air	0.62(6)	0.19(2)	0.19(1)	1.1(1)
840-1-air	0.58(6)	0.21(2)	0.21(1)	1.02(8)
840-5-air	0.62(6)	0.19(2)	0.19(1)	1.08(9)
810-5- O_2	0.60(3)	0.20(1)	0.20(1)	1.06(7)
810-5-air	0.62(5)	0.19(2)	0.19(1)	1.03(8)

For all these samples having the targeted composition and structure, more detailed structural analyses were performed in order to evaluate the possible presence of extra Ni^{2+} ions in the interslab spaces.^{76,77,95,247-249} To verify this point, neutron diffraction measurements have been combined to those performed by X-ray diffraction for the “5-air” series of samples. Indeed, this technique enables to localize the different transition metals present in the NMC layered structure due to the Fermi lengths different in magnitude and in sign for Li ($-0.19 \cdot 10^{-12}$ cm), Ni ($1.03 \cdot 10^{-12}$ cm), Mn ($-0.37 \cdot 10^{-12}$ cm) and Co ($0.25 \cdot 10^{-12}$ cm).²⁵⁰⁻²⁵³ Figure 38 shows, as an example, the Rietveld refinement of the neutron and X-ray diffraction patterns recorded for the sample 810-5-air.

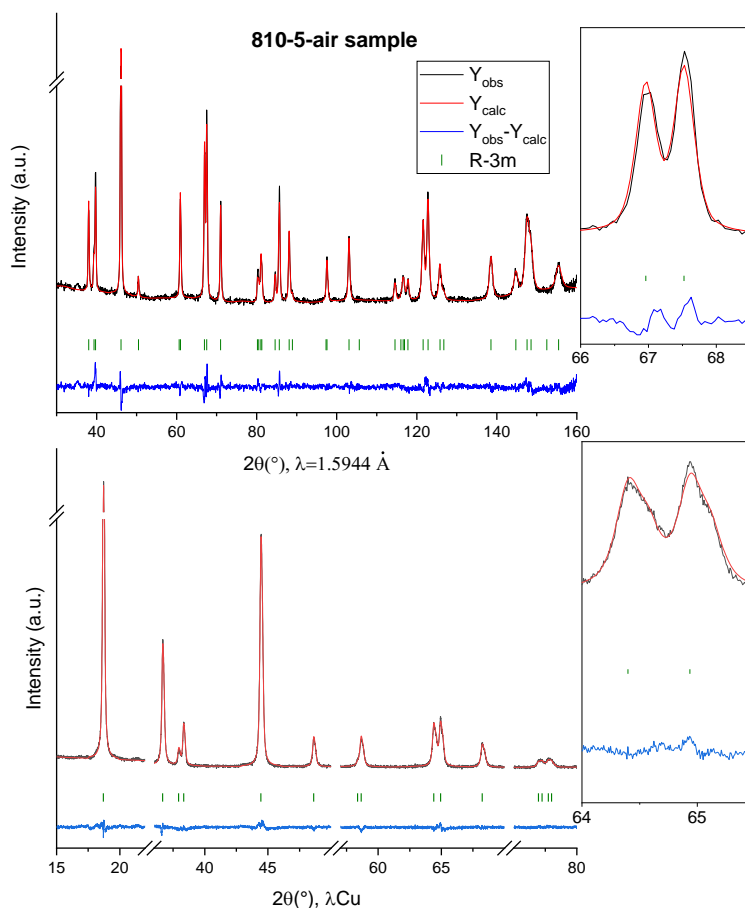


Figure 38 : Refinements of the neutron (a) and X-ray (b) diffraction patterns recorded for the sample 810-5-air. Axis breaks were used in order to highlight better the quality of the refinements, as shown also by the enlargements of the (018)/(110) diffraction lines given on the right of the figure.

The small residue observed between the calculated and the experimental patterns proves that the structure of this compound is well described by a unit cell crystallizing in the $R\bar{3}m$ space

group. The neutron diffraction patterns refinements confirmed that Ni²⁺ ions occupy the interslab spaces and that the transition metals occupancies in the slab were very close to 6:2:2, confirming that the impurities detected in XRD were in very small amounts and did not affect significantly the composition of our layered phases. All X-ray diffraction patterns refinements were then performed considering the presence of Ni²⁺ ions in Li sites. A small amount of 3.5% extra Ni²⁺ ions in the interslab layers was determined for the 810-5-O₂ sample, details on the structural parameters of this sample can be found in Table 2.

Table 2 : Structural parameters determined for the 810-5-air sample by the Rietveld refinement of its Neutron (upper line) and X-ray diffraction (lower line, in italics) patterns. On the contrary to neutron diffraction, it is not possible to distinguish Ni, Mn and Co by X-ray diffraction.

810-5-air sample						
Space group: <i>R-3m</i> , Z=3						
<i>a</i> = 2.86952(9) Å = <i>b</i> ; <i>c</i> = 14.2152(9) Å; <i>c/a</i> = 4.9539(5)						
Neutron diffraction: <i>R</i> _{wp} = 4.09%; <i>R</i> _p = 3.23%; <i>R</i> _{bragg} = 6.50%						
XRD: <i>R</i> _{wp} = 2.46%; <i>R</i> _p = 1.93%; <i>R</i> _{bragg} = 4.33%						
Atom	Wyckoff position	x/a	y/b	z/c	Biso	Occ.
Li	3b	0	0	½	1.0(4) <i>1.0(0)</i>	0.961(3) <i>0.965(0)</i>
Ni	3b	0	0	½	1.0(4) <i>1.0(0)</i>	0.039(3) <i>0.035(0)</i>
Ni	3a	0	0	0	0.7(1) <i>0.43(5)</i>	0.573(3) <i>1.000(0)</i>
Mn	3a	0	0	0	0.7(1) /	0.214(0) /
Co	3a	0	0	0	0.7(1) /	0.214(0) /
O	6c	0	0	0.2584(3) <i>0.2591(2)</i>	0.94(7) <i>0.23(9)</i>	1 <i>1</i>

The lattice parameters and the amount of extra Ni²⁺ ions in Li⁺ sites as determined for all samples are gathered in Table 3 and compared as a function of the synthesis conditions. The small amount of Ni²⁺ ions determined in the Lithium sites confirms that the structures are close to the ideal 2D layered structure^{41,79,94,243} as suggested by the previous qualitative analysis (Figure 36). Thanks to the amounts of Ni²⁺ ions in Li sites determined from XRD patterns refinements, the cationic distribution is proposed for each sample, considering the charge balance and the stabilization of Ni in the divalent state in the interslab spaces and of Co and Mn

in the trivalent and tetravalent states respectively in the slabs.²⁴⁹ The materials synthesized under an O₂ flow have the most layered structures (closest to the 2D structure) as less than 1.8% Ni²⁺ ions are present in Li⁺ sites. The highest amount is observed for the samples obtained under air at 900°C and 930°C (i.e. 3.8% and 3.7% respectively) with 5% of Li₂CO₃. This result is in accordance with previous works, in which higher amounts of Ni²⁺ ions in Li⁺ sites were obtained for syntheses carried out under air, and even more at higher synthesis temperatures (T > 900°C).^{92,95}

Table 3 : Comparison of the lattice parameters, c/a ratios, compositions and cation distributions calculated from the Rietveld refinements of the X-ray diffraction patterns. The average primary particle sizes were determined by measuring 100 primary particles on SEM pictures with the software ImageJ. The corresponding SEM images are given in Figure 39, Figure 40 and Figure 41.

Samples	a (Å)	c (Å)	c/a	Composition and cation distribution	Average primary particle size
930-5-O ₂	2.86356(3)	14.2006(4)	4.9591(2)	(Li ⁺ _{0.982(3)} Ni ²⁺ _{0.018(3)})(Ni ²⁺ _{0.222(4)} Ni ³⁺ _{0.371(5)} Mn ⁴⁺ _{0.204(1)} Co ³⁺ _{0.204(1)})O ₂	2.1 μm
930-5-air	2.86988(3)	14.2189(5)	4.9545(2)	(Li ⁺ _{0.963(3)} Ni ²⁺ _{0.037(3)})(Ni ²⁺ _{0.244(4)} Ni ³⁺ _{0.341(5)} Mn ⁴⁺ _{0.207(1)} Co ³⁺ _{0.207(1)})O ₂	1.2 μm
900-5-O ₂	2.86298(3)	14.2021(3)	4.9606(2)	(Li ⁺ _{0.985(3)} Ni ²⁺ _{0.015(3)})(Ni ²⁺ _{0.218(4)} Ni ³⁺ _{0.376(5)} Mn ⁴⁺ _{0.203(1)} Co ³⁺ _{0.203(1)})O ₂	810 nm
900-1-air	2.86691(3)	14.2144(3)	4.9581(2)	(Li ⁺ _{0.981(3)} Ni ²⁺ _{0.019(3)})(Ni ²⁺ _{0.223(4)} Ni ³⁺ _{0.370(5)} Mn ⁴⁺ _{0.204(1)} Co ³⁺ _{0.204(1)})O ₂	1.1 μm
900-5-air	2.86846(3)	14.2196(5)	4.9572(2)	(Li ⁺ _{0.962(3)} Ni ²⁺ _{0.038(3)})(Ni ²⁺ _{0.246(4)} Ni ³⁺ _{0.339(5)} Mn ⁴⁺ _{0.208(1)} Co ³⁺ _{0.208(1)})O ₂	400 nm
870-1-air	2.86789(3)	14.2190(4)	4.9580(2)	(Li ⁺ _{0.973(3)} Ni ²⁺ _{0.027(3)})(Ni ²⁺ _{0.232(4)} Ni ³⁺ _{0.357(5)} Mn ⁴⁺ _{0.205(1)} Co ³⁺ _{0.205(1)})O ₂	370 nm
870-5-air	2.86778(6)	14.2160(5)	4.9571(3)	(Li ⁺ _{0.966(3)} Ni ²⁺ _{0.034(3)})(Ni ²⁺ _{0.241(4)} Ni ³⁺ _{0.346(5)} Mn ⁴⁺ _{0.207(1)} Co ³⁺ _{0.207(1)})O ₂	280 nm
840-1-air	2.86755(6)	14.2169(5)	4.9579(3)	(Li ⁺ _{0.971(3)} Ni ²⁺ _{0.029(3)})(Ni ²⁺ _{0.235(4)} Ni ³⁺ _{0.354(5)} Mn ⁴⁺ _{0.206(1)} Co ³⁺ _{0.206(1)})O ₂	240 nm
840-5-air	2.86920(6)	14.2147(8)	4.9542(4)	(Li ⁺ _{0.977(3)} Ni ²⁺ _{0.023(3)})(Ni ²⁺ _{0.228(4)} Ni ³⁺ _{0.363(5)} Mn ⁴⁺ _{0.205(1)} Co ³⁺ _{0.205(1)})O ₂	200 nm
810-5-O ₂	2.86252(6)	14.2014(6)	4.9612(3)	(Li ⁺ _{0.982(3)} Ni ²⁺ _{0.018(3)})(Ni ²⁺ _{0.222(4)} Ni ³⁺ _{0.371(5)} Mn ⁴⁺ _{0.204(1)} Co ³⁺ _{0.204(1)})O ₂	240 nm
810-5-air	2.86952(9)	14.2152(9)	4.9539(5)	(Li ⁺ _{0.965(3)} Ni ²⁺ _{0.035(3)})(Ni ²⁺ _{0.242(4)} Ni ³⁺ _{0.344(5)} Mn ⁴⁺ _{0.207(1)} Co ³⁺ _{0.207(1)})O ₂	170 nm

Figure 39 compares the morphologies of four of the “5-air” samples by SEM. The 810-5-air, 870-5-air, 900-5-air and 930-5-air samples were chosen to compare the morphologies obtained for the 810-930°C temperature range of this series of materials. The average primary particle size increases with the lithiation temperature, from 170 nm in diameter at 810°C to 1.2 μm at 930°C as detailed in Table 3. These sizes were estimated by measuring 100 particles on SEM pictures with the software ImageJ. To estimate the variation of specific surface area generated by this variation of primary particle size, surface area measurements were carried out on the “5-O₂” samples as they are representative of the particle size range observed for those samples, from 200 nm to 2 μm. The results are shown in Table 4, the specific surface area decreases from 3 m²/g for the 240 nm particles of the 810-5-O₂ sample to 1 m²/g for the 2.1 μm particles of the 930-5-O₂ sample, in good agreement with an expected decrease of the surface area for larger particles. The pore volumes are also indicated and they show that the 810-5-O₂ sample

with 240 nm particles is more porous than the 930-5-O₂ sample with 2.1 μm particles. The three samples synthesized at 900°C, as well as the corresponding distribution in sizes, are compared in Figure 40 and allow to determine the impact of the atmosphere and the Li₂CO₃ content on the morphologies: larger primary particles are obtained under O₂ in comparison to those obtained under air for 5% of Li₂CO₃. Similarly, the smaller excess of lithium carbonate used during the synthesis gives larger primary particles in the same atmosphere synthesis. The 900-5-air sample has thus a narrow distribution of smaller primary particle size compared to the two others. The morphology of the other samples is shown in Figure 41. For all the materials, the primary particles are embedded into large, non-spherical and porous agglomerates. To go further in the study of the morphology of the materials, laser granulometry measurements were performed. Figure 42 shows very similar particles' size distributions, in volume or in number percentages, for the three samples synthesized at 900°C with or without applying 1 min sonication. The appearance of a group of smaller particles on the sizes distribution in volume percentage (Figure 42b) as well as the shift of the distribution in number percentage towards smaller sizes after sonication (Figure 42d) reflect the deagglomeration of some particles and confirm that the primary particles are embedded into large micrometric agglomerates. As shown by the particles' size distribution in number percentages given in Figure 42, the average primary particle sizes are in good agreement with the ones determined by the SEM pictures analysis, confirming also that the smaller primary particles are obtained for the 900-5-air sample. The distribution in size expands from 0.1 to 1.0 μm for the primary particles observed by SEM, and from 0.1 to 3.0 μm for the primary particles and aggregates observed by laser granulometry.

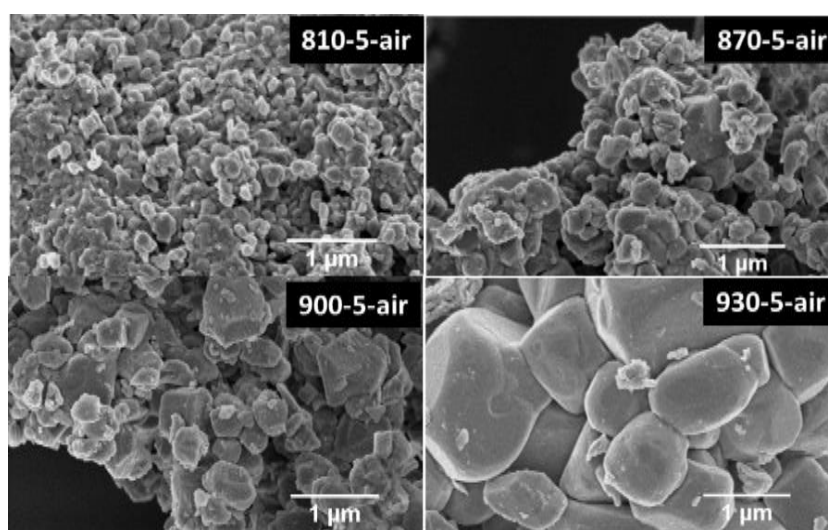


Figure 39 : Morphologies obtained for the 810-5-air, 870-5-air, 900-5-air and 930-5-air samples, selected in the “5-air” series.

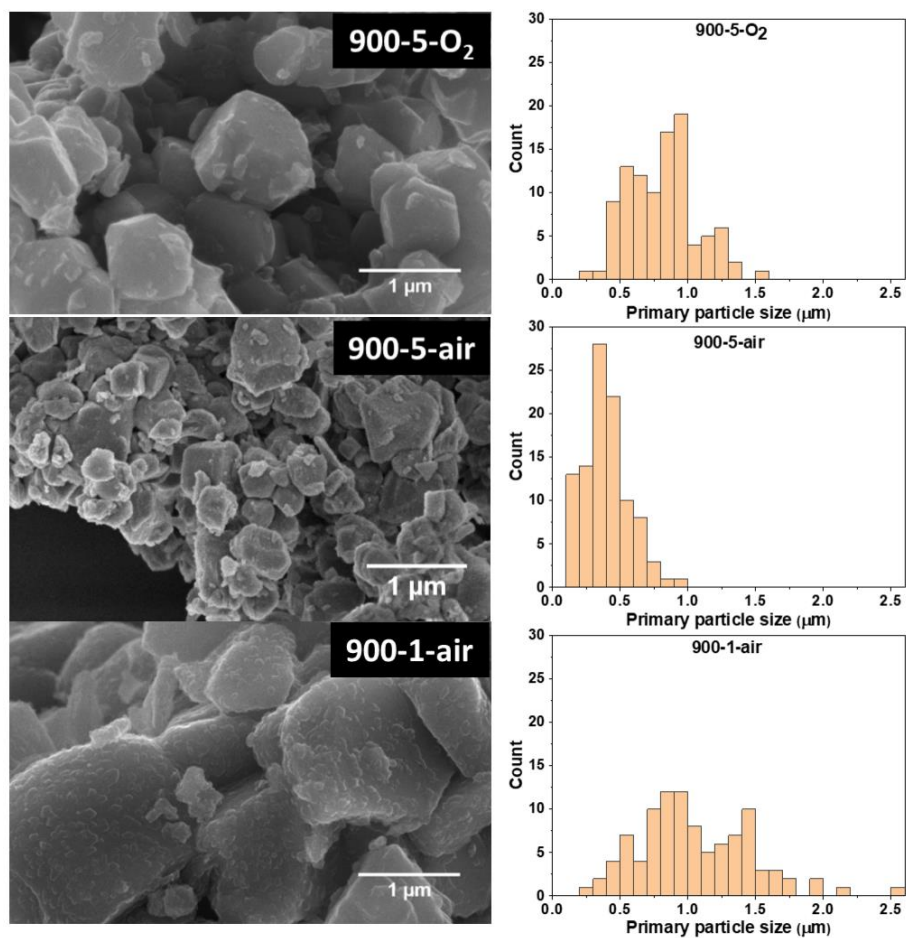


Figure 40 : Morphologies of the samples synthesized at 900°C and the corresponding size distributions determined by Image J considering 100 particles.

Table 4 : BET surface areas and pore volumes determined for the 3 samples.

Sample	Average primary particle size	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)
930-5-O ₂	2.1 μm	1	0.002
900-5-O ₂	810 nm	2	0.003
810-5-O ₂	240 nm	3	0.009

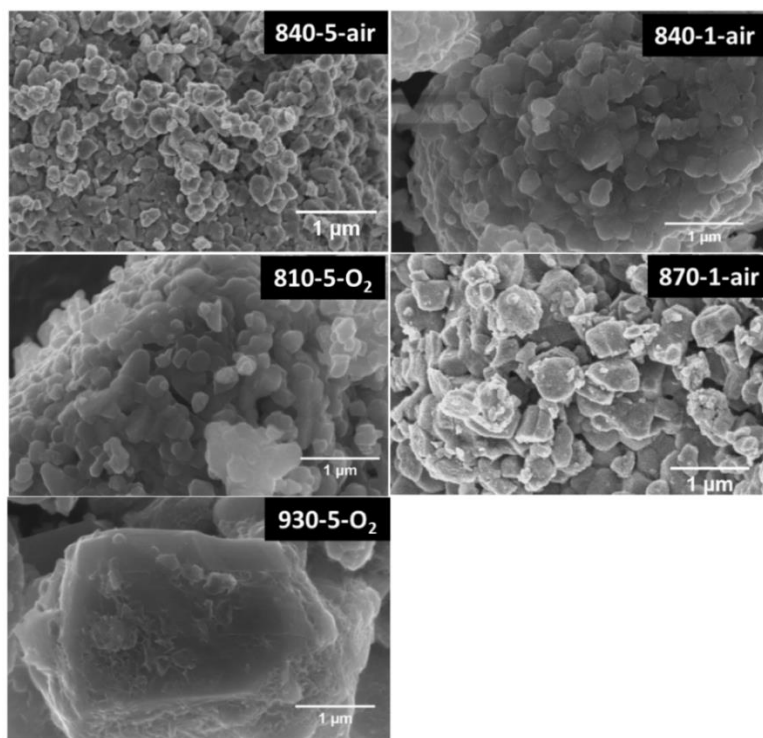


Figure 41 : Morphologies of the 5 other samples that are part of the 11 selected samples.

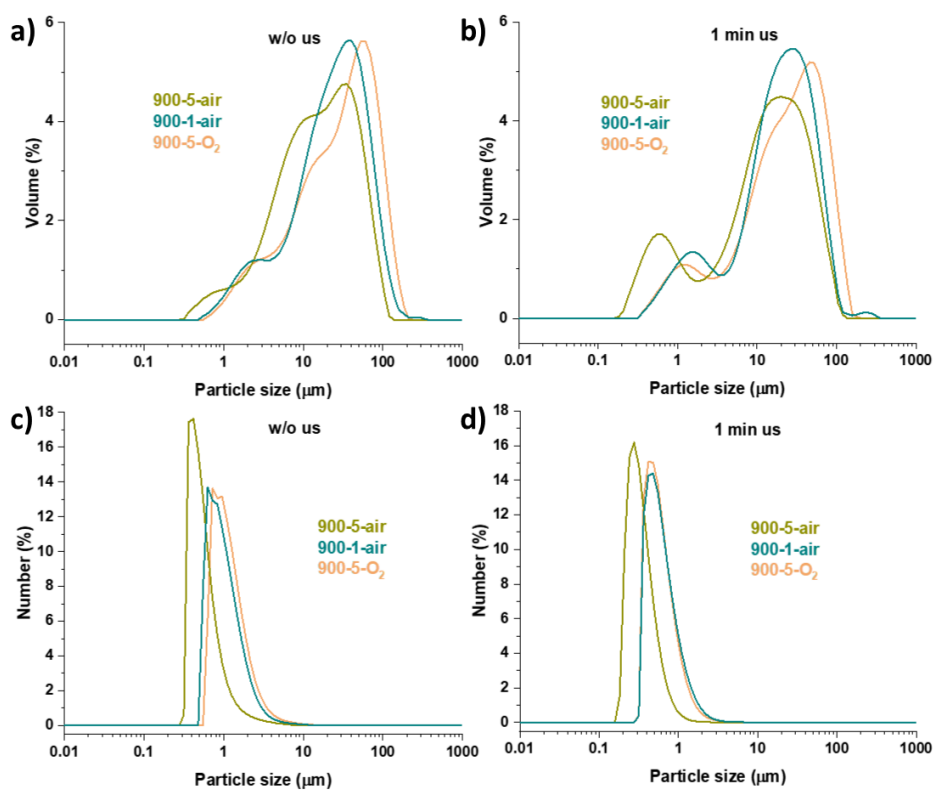


Figure 42 : Secondary particle size distribution for the samples synthesized at 900°C. Size distribution in volume percentage without sonication (a) and with 1 min sonication (b), as well as in percentage by number without sonication (c) and with 1 min sonication (d).

II.3.2. Surface analyses

The surface of these samples was analysed by XPS. Figure 43 compares as an example the C1s, O1s and Li1s spectra obtained for the samples synthesized at 900°C.

For the 900-5-air material, the C1s spectrum is decomposed into four contributions observed at 285.0, 286.4, 288.6 and 290.1 eV and corresponding to C-C/C-H, C-O, C=O and CO₃²⁻/O-C=O environments respectively. The O1s spectrum exhibits a component at 529.7 eV corresponding to O²⁻ anions in the NMC crystalline network and two other components located at higher binding energies assigned CO₃²⁻/O-C=O/C=O and C-O environments. In the 45-80 eV binding energy range, Ni3p, Co3p, Li1s and Mn3p core peaks have been identified for which the peak maxima are located at 68.1 eV, 61.3 eV, 54.4 eV and 49.9 eV respectively. Those peaks were chosen to perform a more precise quantitative analysis as they are in the same binding energy range as opposed to the corresponding 2p core peaks. On the basis of literature, the Ni3p core peak at 68.1 eV corresponds to nickel in a mixed valence Ni²⁺/Ni³⁺, the Co3p core peak at 61.3 eV corresponds to Co³⁺ and the Mn3p core peak at 50.0 eV corresponds to Mn⁴⁺ in an oxygen environment.^{254,255} The Li1s peak is decomposed into two components at 54.4 eV and 55.6 eV attributed respectively to Li atoms in the NMC crystalline network (labelled Li_{NMC}) and Li₂CO₃ (labelled Li₂CO₃).

The 900-1-air and 900-5-O₂ materials exhibit the same components for each core peak spectrum. First, we can easily observe that, under air atmosphere, limited use of Li₂CO₃ excess increases the proportion of the O_{NMC} contribution to the O1s core peak. The same observation can be made when the synthesis atmosphere is changed from air to O₂ for a given Li₂CO₃ content. This observation is confirmed by the decrease of the components located at 290.0 eV in the C1s spectra and at 55.6 eV in the Li1s spectra, associated both to carbonate species, when the Li₂CO₃ excess is lowered or when the synthesis atmosphere is O₂. The less covered particles by adsorbed species and/or carbonate species are obtained for the 900-1-air and 900-5-O₂ samples.

From these spectra, quantitative analyses were performed in order to compare the surface compositions of these three samples. The results obtained from the quantitative analysis of the 900-5-air material are shown in Table 5 as an example. The results obtained from the analyses of the three samples, displayed in atomic percentages, are summarized in Table 6 and in Table 7. Only the most interesting values obtained from those quantitative analyses are shown hereafter. In Table 6, the atomic percentages of the Li₂CO₃ contributions in the Li1s and C1s

spectra, extracted from global quantification, are given, with the contribution attributed to the oxygen atoms in the NMC network (O_{NMC}) with respect to the rest of the O1s spectra. Thus, we can confirm that the samples 900-1-air and 900-5-O₂ are those showing the lowest carbonate concentrations on their surface, and thus the highest concentrations of transition metals and oxygen assigned to the layered material. The results in Table 7 confirm the transition metal stoichiometry on extreme surface for the materials synthesized at 900°C.

Table 5 : XPS quantitative analyses of the 900-5-air sample (400 nm particles).

Peak	Assignment	BE (eV)	At %
C 1s	C-C/C-H	285.0	17.2
	C-O	286.4	1.3
	C=O	288.6	1.1
	CO₃	290.1	10.0
Li 1s	NMC	54.4	2.2
	Li₂CO₃	55.6	30.4
O 1s	NMC	529.7	1.6
	Surface	531.9	31.8
	Surface	534.0	0.9
Ni 3p	Ni	68.1	1.6
Co 3p	Co	61.3	0.4
Mn 3p	Mn	50.0	0.4
S 2p_{3/2-1/2}	S	169.6-170.8	1.2

Table 8 summarizes the transition metal compositions for the 11 samples selected for this study. They are all closed to 6:2:2, as reported for ICP measurements, showing that the composition does not differ much from the surface to the bulk. Moreover, for a given atmosphere, the % at range value of carbonate species at the surface (see Table 9) is directly related to the amount of Li excess during synthesis. For each series of materials (same Li₂CO₃ and atmosphere conditions), the trends is that a higher proportion of Li₂CO₃ is detected as the synthesis temperature is increasing which could be related to the particle size increase. This remaining Li₂CO₃ is prone to be found at the extreme surface as no impurities associated to carbonate species have been identified by XRD measurements and very small amount (<1 wt.%) of carbon were detected in the bulk by gas phase chromatography.

Note that there is no relationship between the quantity of Li₂CO₃ measured at the surface and the amount of Ni²⁺ ions in the interslab spaces as determined by the Rietveld refinement. Indeed, the “5-O₂” samples have very similar amounts of Ni²⁺ ions in the interslab spaces (between 1.5 and 1.8%, as shown in Table 3) but different amounts of Li₂CO₃ at their surface.

Table 6 : Comparison of the contribution of the carbonates species in the C1s and Li1s spectra, and the contribution of oxygen from the electrode material in atomic percentages extracted from the global quantitative analyses performed from XPS spectra of the materials synthesized at 900°C.

Samples	Atomic percentages		% O _{NMC} in O1s
	C1s (Li ₂ CO ₃)	Li1s (Li ₂ CO ₃)	
900-5-O ₂	6.3	12.7	23.5
900-1-air	6.2	13.6	22.4
900-5-air	10.0	30.4	4.7

Table 7 : Transition metal ratio of the materials synthesized at 900°C obtained from Ni, Mn and Co atomic percentages extracted from the global quantitative analyses performed from XPS spectra.

Samples	Atomic percentages				
	Ni 3p	Mn 3p	Co 3p	ΣTM	(Ni:Mn:Co)/ΣTM
900-5-O ₂	5.8	1.3	1.4	8.5	0.68 : 0.15 : 0.16
900-1-air	4.9	1.1	1.2	7.2	0.68 : 0.15 : 0.17
900-5-air	1.6	0.4	0.4	2.4	0.67 : 0.17 : 0.17

Table 8 : Transition metal ratios obtained for all materials from Ni, Mn and Co atomic percentages extracted from the global quantitative analyses performed from XPS spectra.

Samples	Average particle size	Atomic percentages				
		Ni 3p	Mn 3p	Co 3p	ΣTM	(Ni:Mn:Co)/ΣTM
930-5-O ₂	2.1 μm	4.1	1.0	1.0	6.1	0.67 : 0.16 : 0.16
930-5-air	1.2 μm	1.8	0.5	0.5	2.8	0.64 : 0.18 : 0.18
900-5-O ₂	810 nm	5.8	1.3	1.4	8.5	0.68 : 0.15 : 0.16
900-1-air	1.1 μm	4.9	1.1	1.2	7.2	0.68 : 0.15 : 0.17
900-5-air	400 nm	1.6	0.4	0.4	2.4	0.67 : 0.17 : 0.17
870-1-air	370 nm	4.9	1.4	1.2	7.5	0.65 : 0.19 : 0.16
870-5-air	280 nm	1.6	0.7	0.4	2.7	0.59 : 0.26 : 0.15
840-1-air	240 nm	6.0	1.8	1.1	8.9	0.67 : 0.20 : 0.12
840-5-air	200 nm	3.5	1.9	0.9	6.3	0.56 : 0.30 : 0.14
810-5-O ₂	240 nm	5.8	1.5	1.5	8.8	0.66 : 0.17 : 0.17
810-5-air	170 nm	1.7	1.0	0.6	3.3	0.52 : 0.30 : 0.18

Table 9 : Comparison of the contribution of the carbonates species in the C 1s and Li 1s spectra, and the contribution of oxygen from the electrode material in atomic percentages extracted from the global quantitative analyses performed from XPS spectra of all materials.

Samples	Average particle size	Atomic percentages		
		C 1s (Li ₂ CO ₃)	Li 1s (Li ₂ CO ₃)	% O _{NMC} in O1s
930-5-O ₂	2.1 μm	9.1	18.8	14.8
930-5-air	1.2 μm	11.3	22.6	6.0
900-5-O ₂	810 nm	6.3	12.7	23.5
900-1-air	1.1 μm	6.2	13.6	22.4
900-5-air	400 nm	10.0	30.4	4.7
870-1-air	370 nm	6.0	12.1	23.6
870-5-air	280 nm	11.1	23.0	7.5
840-1-air	240 nm	5.4	11.1	27.0
840-5-air	200 nm	9.0	17.1	20.6
810-5-O ₂	240 nm	6.2	13.0	27.0
810-5-air	170 nm	8.2	16.6	13.4

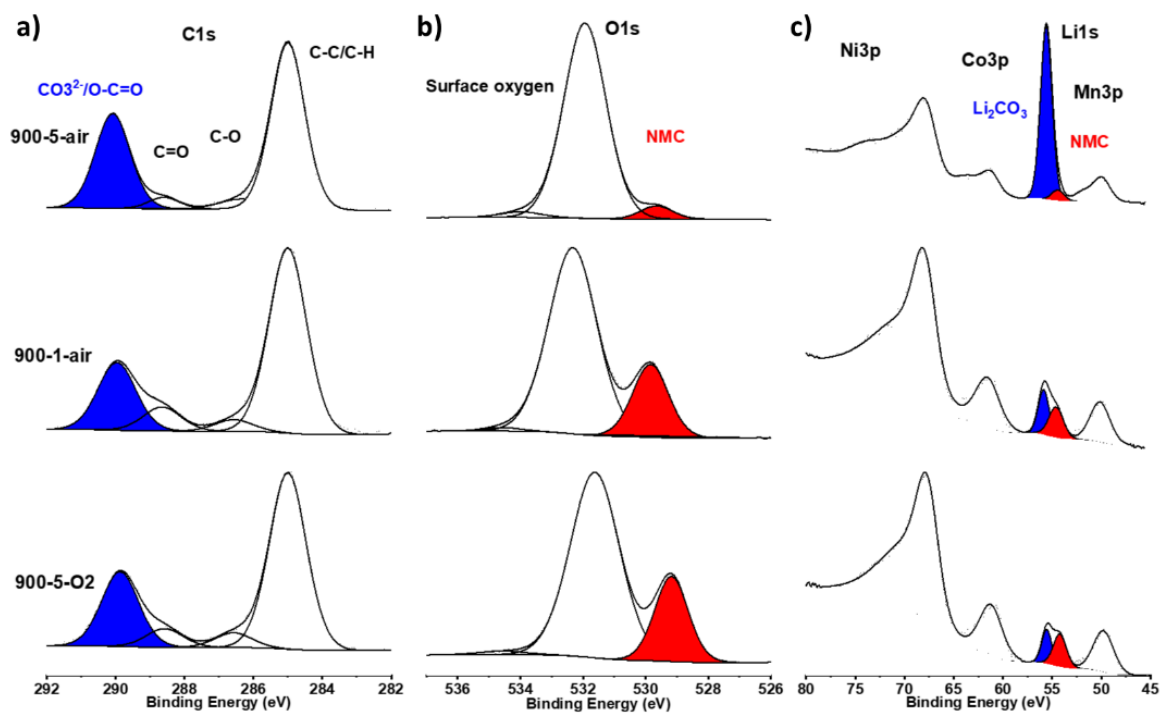


Figure 43 : C1s, O1s and Li1s XPS spectra of the samples synthesized at 900°C. The C_{CO₃} and Li_{Li₂CO₃} peaks are highlighted in blue and the O_{NMC} and Li_{NMC} peaks are highlighted in red.

II.3.3. Electrochemical analyses

These samples were electrochemically tested in CR2032 type coin cells versus Li in galvanostatic mode. Figure 44 compares the results obtained for the “5-air” materials (Figure 44a), the “5-O₂” materials (Figure 44b) and the samples synthesized at 900°C (Figure 44c). They were cycled at C/20 (1 charge-discharge cycle in 20 hours) in the 2.5-4.3V potential range. The 1st discharge capacities, irreversible capacity rates (IRCs) and capacity retention after 30 cycles are gathered for comparison in Table 10.

As shown in Figure 44a and in Table 10, the materials “5-air” deliver a 1st discharge capacity between 149 and 165 mAh/g with an irreversible capacity (IRC) between 11 and 21%. The samples with the largest primary particles, 400 nm and 1.2 μm, show the highest 1st discharge capacities of 165 mAh/g and the lowest IRCs of 11-13%. In inset, the corresponding derivative curves dQ/dV are compared. They are very similar for all samples. Only the material with 170 nm primary particles shows a slightly larger polarization. Indeed, the corresponding oxidation and reduction peaks are located at 3.79 V and 3.72 V, while they are at 3.76 V and 3.73 V respectively for the other samples. Figure 45 shows the evolution of the discharge capacity delivered by those samples as a function of the number of cycles. The materials 870-5-air and 900-5-air with primary particles of around 280 and 400 nm respectively deliver higher capacities. Moreover, the sample 810-5-air with 170 nm primary particles shows a better capacity retention (95% after 30 cycles, see Table 10).

Figure 44b compares the results obtained for the “5-O₂” series in the same cycling conditions. All samples have very similar performances as shown in Table 10, with 1st discharge capacities between 159 and 173 mAh/g and IRCs between 7 and 11%. The sample 810-5-O₂ with 240 nm primary particles has a 1st discharge capacity of 173 mAh/g, similar to that of the sample 900-5-O₂ with 810 nm primary particles (170 mAh/g) and much higher than that of the sample 930-5-O₂ (159 mAh/g) with primary particles of 2.1 μm. Larger discharge capacities are reached compared to the previous series of materials, probably in relation with the smaller amounts of Ni²⁺ in Li⁺ sites for these materials. As shown in inset of Figure 44b, very similar polarization curves are observed for the “5-O₂” samples during the 1st cycle. Figure 46 shows that the materials 810-5-O₂ and 900-5-O₂ with 240 nm and 810 nm primary particles deliver larger specific capacities and capacity retentions. Inversely, the sample 930-5-O₂ with 2.1 μm primary particles delivers significantly lower capacities with a lower capacity retention of 82% after 30 cycles versus 94% and 92% for the 810-5-O₂ and 900-5-O₂ samples respectively (Table 10).

On Figure 44c are displayed the 1st charge-discharge curves obtained for the 3 materials synthesized at 900°C. These materials deliver a 1st discharge capacity ranging between 165 and 176 mAh/g with IRCs between 8 and 11% (Table 10 and Figure 44c). The Figure 47 shows the evolution of the discharge capacities delivered by those three samples. The 900-1-air sample shows the highest 1st discharge capacity of 176 mAh/g and the 900-5-O₂ shows the best capacity retention of 92% after 30 cycles (see Table 10), both showing the smallest amounts of Ni²⁺ ions in Li⁺ sites (3.8% for 900-5-air versus 1.5% for 900-5-O₂ and 1.9% for 900-1-air).

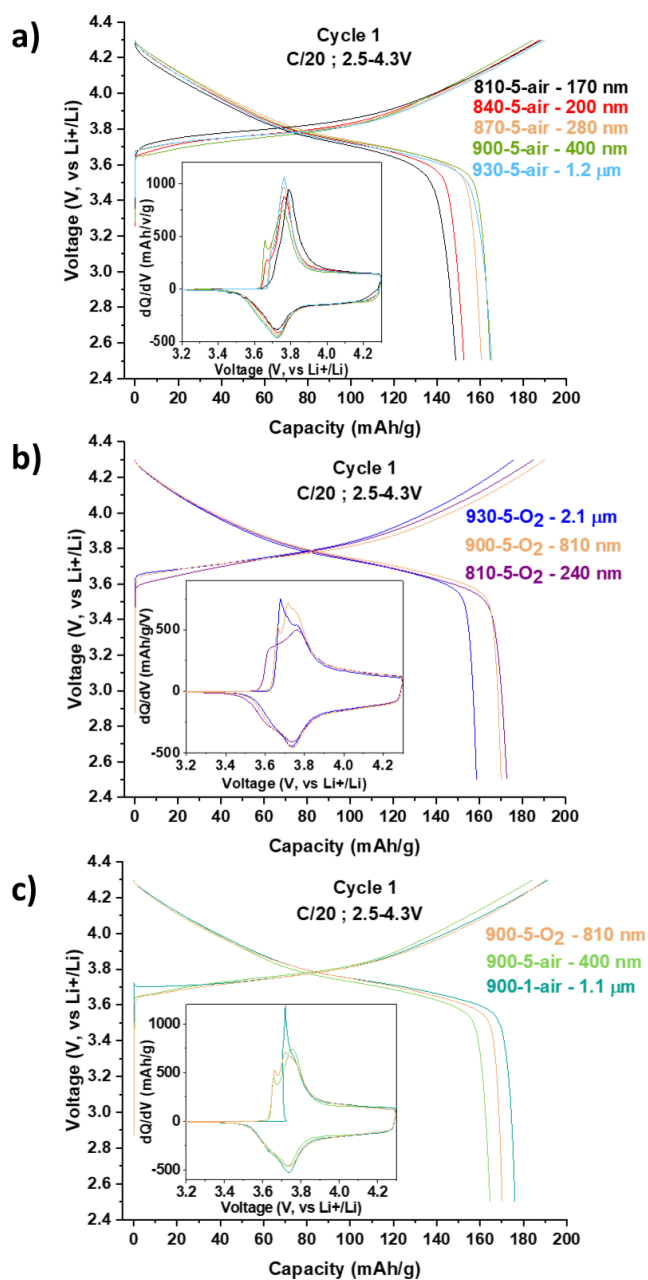


Figure 44 : Charge-discharge curves and corresponding dQ/dV curves obtained at 1st cycle for the “5-air” samples (a), the “5-O₂” samples (b) and the samples synthesized at 900°C (c).

Table 10 : 1st discharge capacities, irreversible capacities rates (IRC, %) and capacity retentions determined for the “5-air” samples, “5-O₂” samples and the samples synthesized at 900°C.

Samples	%Ni _{Li}	Average primary particle size	C/20 ; 2.5-4.3V		Capacity retention after 30 cycles (%)
			1 st discharge capacity (mAh/g)	IRC (%)	
810-5-air	3.5	170 nm	149	21	95
840-5-air	2.3	200 nm	152	19	87
870-5-air	3.4	280 nm	160	15	93
900-5-air	3.8	400 nm	165	11	88
930-5-air	3.7	1.2 μm	165	13	61
810-5-O ₂	1.8	240 nm	173	7	94
900-5-O ₂	1.5	810 nm	170	11	92
930-5-O ₂	1.8	2.1 μm	159	10	82
900-1-air	1.9	1.1 μm	176	8	82

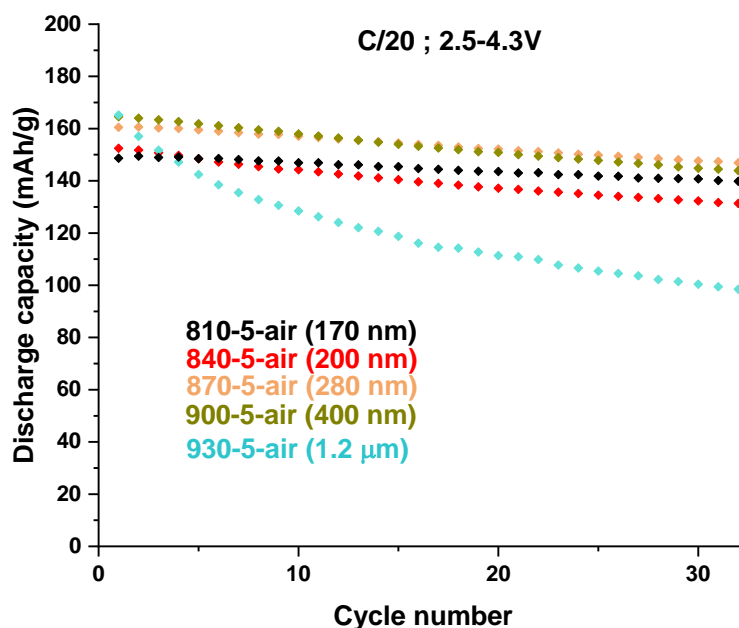


Figure 45 : Discharge capacities as a function of the cycle number for the “5-air” samples cycled at C/20 in the 2.5-4.3V potential range.

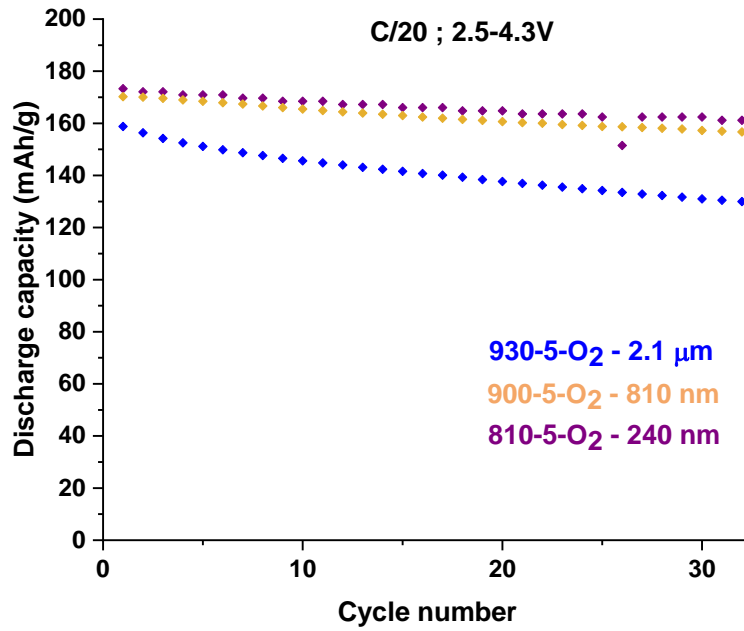


Figure 46 : Discharge capacities as a function of the cycle number for the “5-O₂” samples cycled at C/20 in the 2.5-4.3V potential range.

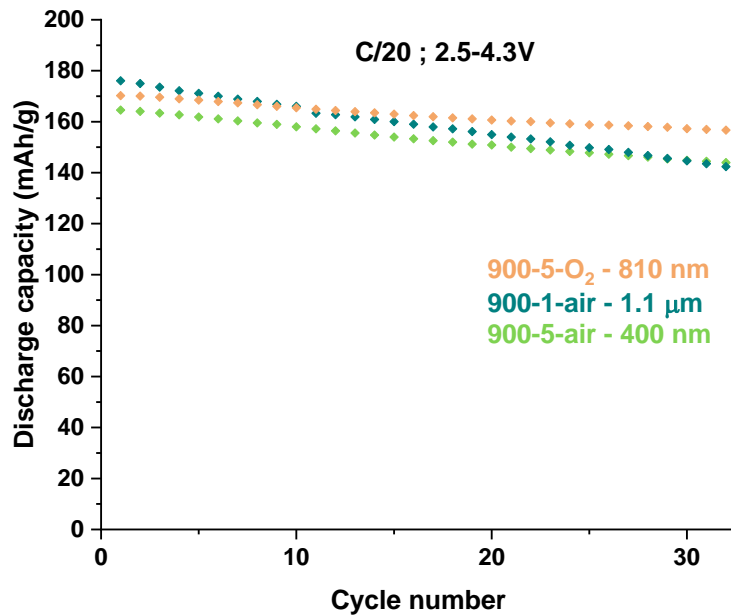


Figure 47 : Discharge capacities as a function of the cycle number for the samples synthesized at 900°C cycled at C/20 in the 2.5-4.3V potential range.

To investigate further the influence of the primary particle size on the electrochemical performances of these NMC622 materials, four of the “5-air” samples were cycled in harder conditions: (i) at higher rate C/5 (vs. C/20 as just discussed) and (ii) in a larger potential window 2.5 - 4.6 V (vs. 2.5 - 4.3 V previously). The 810-5-air, 840-5-air, 900-5-air and 930-5-air

samples were chosen to be compared as they allow to screen the particle size range studied in our reference “5-air” series of materials. Figure 48 gathers the results obtained. The corresponding 1st discharge capacities and irreversible capacity rates (IRC, %) are given in Table 11. Figure 49 and Figure S-II 1 display the evolution of discharge capacities for those four samples when cycled at C/5 in the 2.5-4.3V and 2.5-4.6V potential range respectively. As shown by the comparison between Figure 48a and Figure 48b, when cycled at higher cycling rate, lower performances are obtained whatever the particle size. The more pronounced performances drop is observed for the 1.2 μm primary particles (930-5-air sample), as shown by the capacity drop from 165 to 87 mAh/g and the IRC increase from 13 to 30% observed when increasing the cycling rate from C/20 to C/5 in the 2.5-4.3V potential range (Table 11). The second more pronounced performances drop is observed for the 170 nm particles (810-5-air sample), as shown by the capacity drop from 149 to 119 mAh/g and the IRC increase from 21 to 34% observed when increasing the cycling rate from C/20 to C/5 in the 2.5-4.3V potential range (Table 11). As shown in Figure 49, the 400 nm particles (900-5-air) offer the best performances with significantly larger capacities compared to the three other samples and good capacity retention. When the samples are cycled at the same cycling rate (C/5) but in larger potential window with a cut-off voltage of 4.6V (Figure 48c), as expected, larger reversible capacities are obtained whatever the particle size, as a larger amount of Li⁺ ions are deintercalated from the layered structure. As for the two previous cycling conditions, the best performances at 1st cycle are obtained for the 400 nm particles (900-5-air sample) with a 1st discharge capacity of 185 mAh/g and an irreversible capacity rate of 16% (Table 11). However, as shown in Figure S-II 1 in II.5. Supporting information, those particles have a declining capacity retention compared to the previous cycling conditions and the best capacities are obtained for the 200 nm particles (840-5-air sample) after 5 activation cycles.

Table 11 : 1st discharge capacities and irreversible capacities (IRC, %) of four samples representative of the “5-air” series cycled in different conditions

Sample	C/20 ; 2.5-4.3V		C/5 ; 2.5-4.3V		C/5 ; 2.5-4.6V	
	1 st discharge capacity (mAh/g)	IRC (%)	1 st discharge capacity (mAh/g)	IRC (%)	1 st discharge capacity (mAh/g)	IRC (%)
810-5-air (170 nm)	149	21	119	34	151	30
840-5-air (200 nm)	152	19	128	27	165	25
900-5-air (400 nm)	165	11	158	18	185	16
930-5-air (1.2 μm)	165	13	87	30	130	38

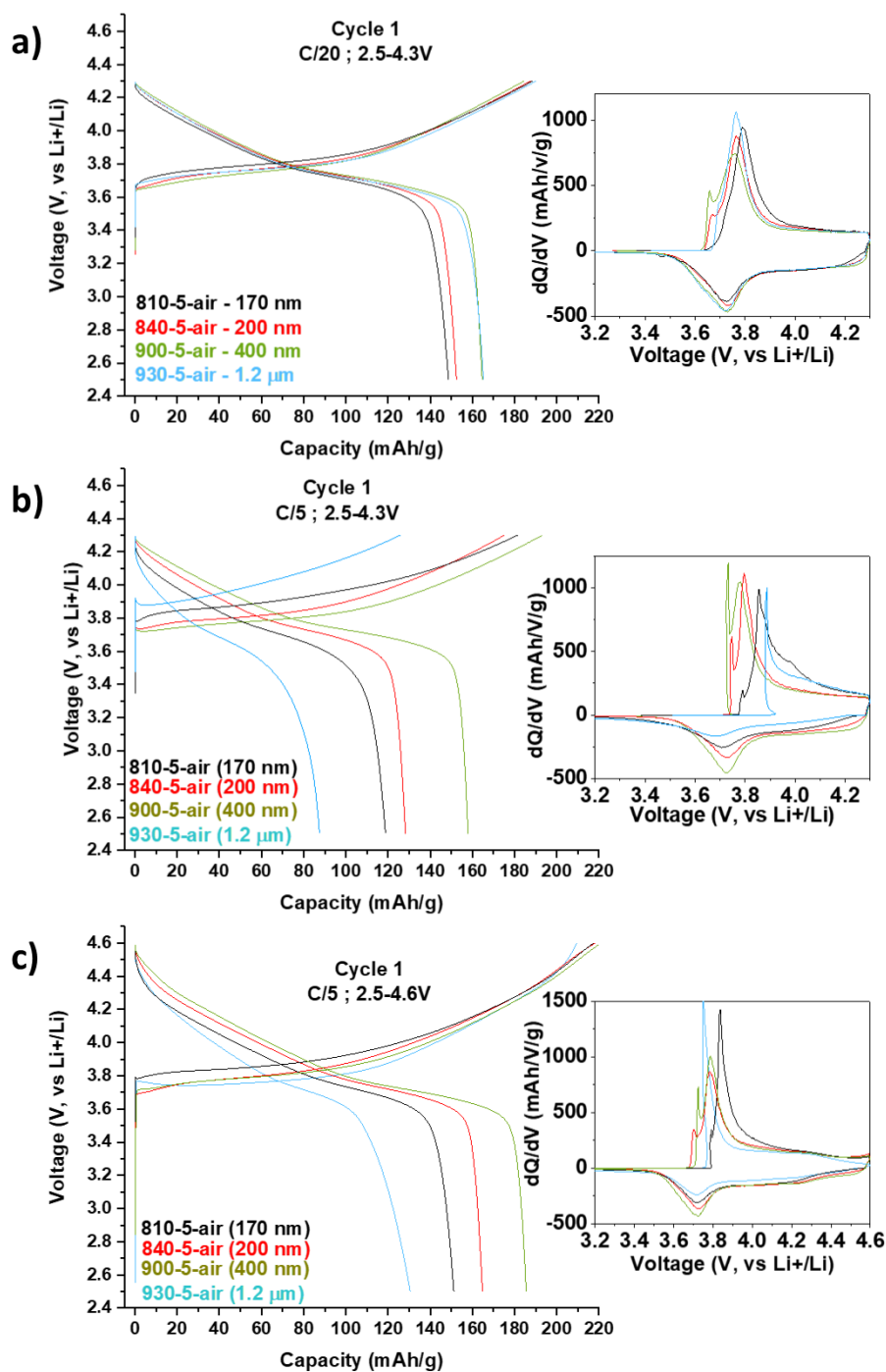


Figure 48 : Charge-discharge curves and corresponding dQ/dV curves obtained for the 1st cycle at C/20 2.5-4.3V (a); C/5 2.5-4.3V (b) and C/5 2.5-4.6V (c) for four samples representative of the "5-air" series.

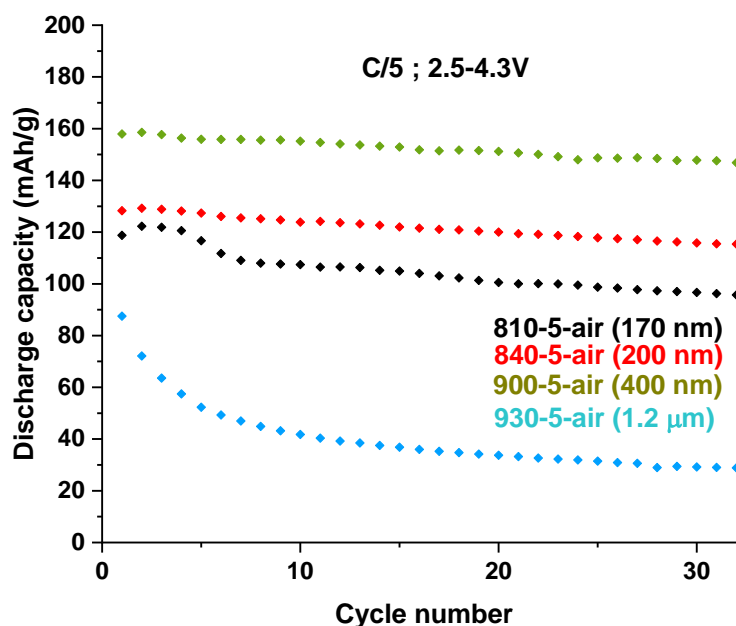


Figure 49 : Discharge capacities as a function of the cycle number for 4 samples representative of the “5-air” series, cycled at C/5 in the potential range of 2.5-4.3V.

To better understand those differences of performances and investigate the impact of those different cycling conditions on the electrode/electrolyte interface composition, XPS analyses were performed on cycled electrodes.

II.3.4. Electrode/Electrolyte interface analysis

XPS analyses were performed on electrodes recovered after cycling of the 900-5-air sample (400 nm primary particles), the one that showed good electrochemical performances regardless of the cycling conditions. One electrode was analysed after cycling at C/20 in the 2.5-4.3V potential window; one after cycling at C/5 in the same potential window to see the impact of the increase of cycling rate and another one after cycling at C/5 in the larger potential window 2.5-4.6V to estimate the impact of higher states of charge (reaching higher delithiated compositions for the active material). Those electrodes were analysed after 50 cycles at end of discharge. A 900-5-air pristine electrode was also analysed as a matter of comparison.

The XPS results will be focused on carbonaceous and oxygenated species resulting from the degradation of the solvents and on $\text{LiF/Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species resulting from the degradation of LiPF_6 . As cycling was performed at 25°C in an electrolyte consisting of LiPF_6 in DMC and FEC, the analysis is focused on some elements, especially C and F to study the apparition of

the degradation products of the solvents and lithium salt. The degradation of LiPF_6 is expected to generate LiF and $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ -type species while the decomposition of the solvents will generate carbonaceous and oxygenated species.^{132–134,142,256–258} It was shown that FEC could be quite unstable in LiPF_6 -based electrolytes, especially at high temperature ($T > 45^\circ\text{C}$). Indeed, the hydrolysis of LiPF_6 can generate LiF and PF_5 .²⁵⁷ PF_5 is a strong Lewis acid that can trigger two different reactions with FEC: dehydrofluorination and ring-opening reactions. The dehydrofluorination generates vinylene carbonate (VC) and HF.^{133,134,256} Ring-opening reactions lead to the formation of polymer species with partially fluorinated structure and olefin motif.¹³³ The decomposition reactions of FEC can stimulate the decomposition of PF_6^- anions and generate various acid compounds, including HF, that can cause the acceleration of the electrolyte decomposition and the formation of LiF .^{133,134,142,258} The generation of acid compounds favours the dissolution of transition metals and causes severe performance decay because of the formation of a thick resistive surface layer on the positive electrode surface.^{133,134} These reactions mainly occur at elevated temperatures ($T > 45^\circ\text{C}$) so the degradation of FEC is expected to be limited in our case. Regarding the DMC, it was shown that it could degrade at high potential leading to the formation of alkyl carbonates and carbonated species and also react with deintercalated Li^+ ions to form lithium alkyl carbonates ROCO_2Li .^{128,132}

The C1s, F1s, Li1s, Ni3p, Co3p, Mn3p and O1s XPS spectra obtained are shown in Figure 50. First, we discuss the spectra of the pristine electrode.

As for the bare materials, we find several carbonaceous species at 285.0 eV, 286.4 eV, 287.5 eV and 290.2 eV assigned to C-C/C-H, C-O, C=O and $\text{CO}_3^{2-}/\text{O-C=O}$ environments respectively.^{259,260} The carbonate contribution comes from the presence of Li_2CO_3 at the surface of the active material, as shown in Figure 43. According with the presence of electrode additives, two others components located at 286.5 eV and 291.0 eV are attributed to CH_2 , and CF_2 environments of the PVDF binder. The signature of the carbon black in the electrode is well characterized by a set of black peaks corresponding to the XPS signal of our reference. The F1s spectrum is composed of two contributions, one from the PVDF binder located at 688.1 eV attributed to the CF_2 environments respectively and one contribution at 685.1 eV attributed to LiF .^{259,260} In the 45-80 eV binding energy range, Ni3p, Co3p, Li1s and Mn3p core peaks have been identified for which the peak maxima are located at 68.0 eV, 61.0 eV, 55.0 eV and 50.0 eV. Those peaks were chosen to perform a more precise quantitative analysis as they are in the same binding energy range, as opposed to the corresponding 2p core peaks. On the basis of literature, the Ni3p core peak at 68.0 eV corresponds to nickel in a mix valence $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, the Co3p core peak at 61.0 eV corresponds to Co^{3+} and the Mn3p core peak at 50.0 eV

corresponds to Mn^{4+} in an oxygen environment.^{254,255} The two components associated to Li in the NMC material and from carbonate species are located, as previously, at 54.3 eV and 55.5 eV. Compared to the pristine material, we identify a new component under the Li1s peak according to LiF species at 56.3 eV in accordance with the LiF contribution in the F1s spectrum.

The O1s spectrum exhibits three components, a first one corresponding to O^{2-} anions in the NMC crystalline network at 529.8 eV and the two others mainly corresponding to the Li_2CO_3 oxygen atoms at 531.9 eV and 533.4 eV. Compared to the Figure 43, we can note a decrease of the contribution of the O_{NMC} component in the O1s spectrum corresponding to the presence of oxygenated species coming from the electrode formulation.

After 50 cycles and whatever the cycling conditions, we observe an evolution in the core peaks spectra. In the F1s spectra, the cycling is concomitant with the appearance of a third component at 686.1 eV associated to the $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species coming from the electrolyte salt decomposition. A huge increase of the LiF components is also observed due to the electrolyte decomposition during cycling. Those new species induce an increase of the LiF/ $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ component in the Li1s spectra at 56.1 eV. The O1s and C1s spectra are also modified after cycling, due to the degradation of electrolyte salt and solvents. For O1s spectra, the two peaks of the pristine material are still present, associated to the NMC oxygen atoms and Li_2CO_3 at 529.6 eV and 531.9 eV respectively. In this last peak, oxygen function linked to solvent degradation like CO_2 or $\text{O}=\text{C}$ species are also included. Beside them, two new peaks are visible. Indeed, the apparition of fluorophosphates species is characterized by the peak at 534.2 eV, while the last component at 533.0 eV can be attributed to the C-O species.^{259,260} This is consistent with the evolution of the contributions in the C1s spectra at 285.1 eV, 286.3 eV, 287.5 eV, 288.8 and 290.1 eV assigned to C-C/C-H, C-O, C=O, O-C=O and CO_3^{2-} environments respectively, linked to the solvents degradation, and confirm the attributions previously made. Quantitative analyses were performed to estimate the surface composition of those electrodes as a function of the cycling conditions in order to study the reactivity of the material versus the electrolyte. The results obtained from the quantitative analyses of the 900-5-air cycled at C/20 in the 2.5-4.3V potential range are shown in Table 12 as an example. The quantitative analyses from XPS spectra are reported in Table 13 and summarized in Figure 51. Complementary data are also shown in Figure 52. Only the most interesting values obtained from those quantitative analyses are discussed hereafter. The different contributions are gathered into 5 different categories: carbon black (comprising the as-named contributions in the C1s spectra); PVDF containing the PVDF contributions in C1s and F1s spectra; active material comprising the TM contributions and the NMC contributions in the O1s and Li1s spectra (O_{NMC} and Li_{NMC} respectively);

LiF/Li_xPF_yO_z species containing the LiF and Li_xPF_yO_z contributions in Li1s, F1s and the phosphate contributions; and carbonaceous species comprising the remaining contributions in C1s spectra (i.e. contributions that are not in the carbon black or PVDF section), the remaining contributions in O1s spectra (i.e. contributions that are not NMC nor phosphate species) and the Li₂CO₃ contribution in Li1s spectra.

Table 12 : XPS quantitative analyses of the 900-5-air electrode (400 nm particles) cycled at C/20 in the 2.5-4.3V potential range.

Peak	Attribution	BE (eV)	At %
C 1s	C-C/C-H	285.1	10.2
	C-O	286.3	4.2
	C=O	287.5	3.9
	CO ₂	288.8	2.8
	CO ₃	290.1	1.5
	CH ₂ (PVDF)	286.5	3.9
	CF ₂ (PVDF)	291.0	3.9
	CB	283.7	0.1
	CB	284.5	5.7
	CB	284.9	2.2
	CB	285.6	2.4
	CB	288.3	0.3
F 1s	LiF	685.1	9.5
	Li _x PF _y O _z	686.1	1.1
	CF ₂ (PVDF)	688.0	7.9
	CF ₃ (PVDF)	689.6	0.2
Li 1s	NMC	54.3	1.9
	Li ₂ CO ₃	55.5	2.8
	LiF/Li _x PF _y O _z	56.1	19.4
O 1s	NMC	529.6	0.5
	CO ₃ , CO ₂ , O=C	531.9	3.5
	O-C	533.0	5.2
	O-P	534.2	3.4
Ni 3p	Ni	68.1	0.4
Mn 3p	Mn	50.0	0.3
Co 3p	Co	61.3	0.1
N 1s	N	400.4	0.2
P 2p _{3/2-1/2}	P	134.0-136.1	1.5
S 2p _{3/2-1/2}	S	164.1-169.6	0.3

First, the pristine electrode is compared to the electrode cycled at C/20 in the 2.5-4.3V potential range for 50 cycles. The decrease of carbon black and PVDF proportions from 25.1 at.% to 11.6 at.% and from 26.0 at.% to 15.8 at.% respectively between the pristine electrode and the

electrode cycled at C/20 in the 2.5-4.3V potential range reflects the covering of the electrode by degradation products after cycling. This decrease is not observed for the active material contributions because it is already covered by Li_2CO_3 in the pristine electrode and this Li_2CO_3 is dissolved during cycling and replaced by a SEI layer at the surface of the cycled electrodes. The proportion of carbonaceous species also decreases from 43.7 at.% to 34.1 at.% because of the important increase of $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ proportion (from 2.7 at.% to 34.9 at.%) due to the electrolyte degradation. To get a better insight into the solvents degradation through the formation of carbonaceous species, their proportion compared to the rest of the C1s spectra was also determined, its evolution is shown in Figure 52 and Table 13. The proportion of carbonaceous species due to the solvents degradation compared to the rest of the C1s spectra (SEI species in C1s) increases from 33.8 at.% to 54.0 at.% showing the degradation of the solvents after cycling.

Then, the electrode cycled at C/20 in the 2.5-4.3V potential range is compared to the one cycled at C/5 in the same potential range to study the effect of the increase of cycling rate on the surface composition. The decrease of carbon black and PVDF proportions from 11.6 at.% to 6.1 at.% and from 15.8 at.% to 11.0 at.% respectively (Table 13) shows that the electrode is more covered with SEI when increasing the cycling rate from C/20 to C/5. So increasing the cycling rate generates a higher quantity of degradation products, especially $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species as shown by the increase of their proportion from 34.9 at.% to 46.2 at.% in accordance with the increase of the $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ contributions in the F1s and Li1s spectra (Table 13 and Figure 50b-c). And even if the global proportion of carbonaceous species slightly decreases from 34.1 at.% to 32.0 at.%, more carbonaceous species are formed when the cycling rate is increased from C/20 to C/5, as their proportion compared to the rest of the C1s spectra (SEI species in C1s) increases from 54.0 at.% to 65.0 at.% (see Figure 52 and Table 13). This increase is actually hidden by the more important increase of the $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species contributions.

A significant amount of Li_2CO_3 (% C_{CO_3}) is detected at the surface of our electrode before cycling (4.3 at.%, see Figure 52) (as well as at the surface of our material initially, as shown by the XPS analyses of the powders Table 6 and Table 9), but this amount is less important after cycling at C/20; 2.5-4.3V (1.5 at.%) and at C/5 (1.3 at.%) and at higher potential at 4.6V (1.2 at.%), showing that this carbonate is dissolved in the electrolyte during cycling.

When the potential window is enlarged from 2.5-4.3V to 2.5-4.6V for the C/5 cycling, the amount of degradation products decreases and the electrode is less covered with SEI. Indeed, the carbon black and PVDF proportions increase from 6.1 at.% to 8.4 at.% and from 11.0 at.%

to 21.5 at.% respectively, while the proportions of $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species and carbonaceous species decrease from 46.2 at.% to 37.6 at.% and from 32.0 at.% to 28.9 at.% respectively (Table 13). Increasing the cut-off voltage allows the electrode to be covered with a lower amount of SEI products resulting from the degradation of the solvents and the electrolyte salt.

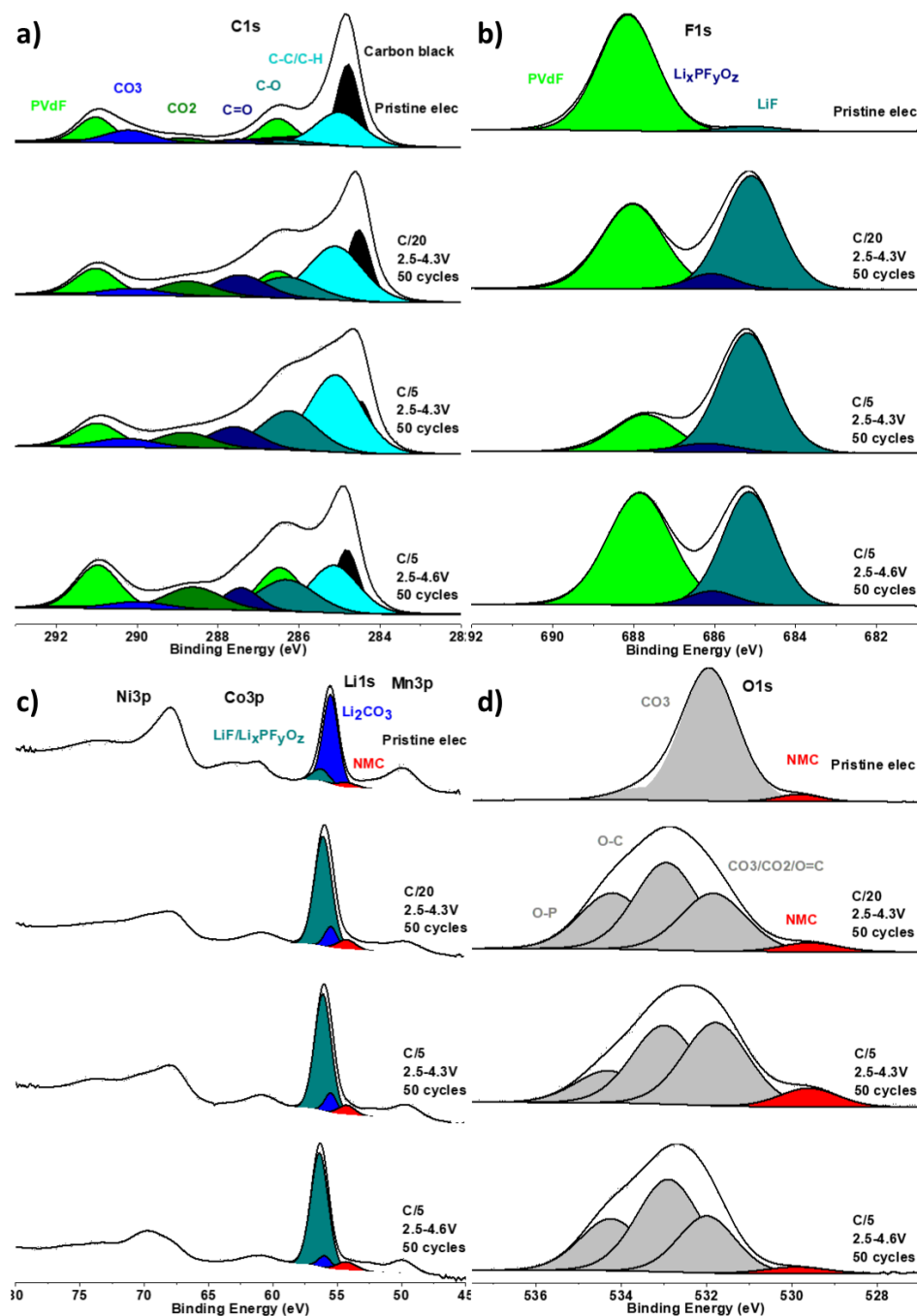


Figure 50 : C1s (a), F1s (b) Li1s, Ni3p, Co3p, Mn3p (c) and O1s (d) XPS spectra of the 900-5-air pristine electrode and 900-5-air electrodes cycled for 50 cycles at C/20 between 2.5 and 4.3V, at C/5 between 2.5 and 4.3V and at C/5 between 2.5 and 4.6V.

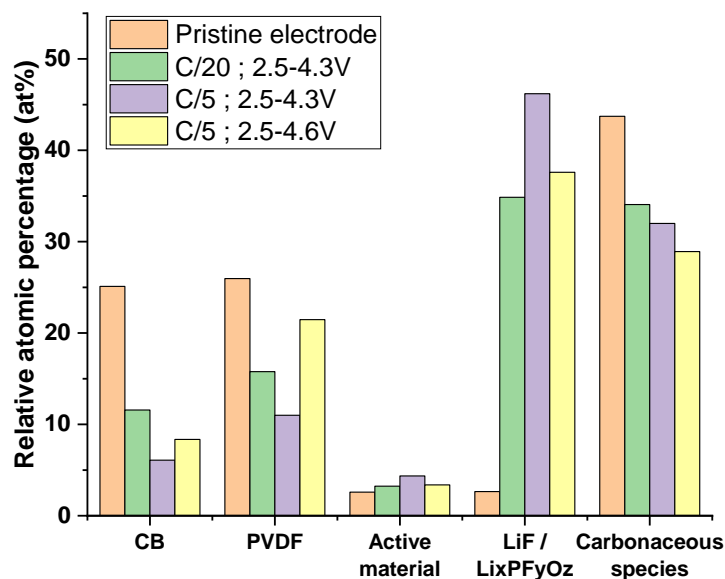


Figure 51 : Evolution of atomic percentages (at. %) of carbon black (CB), PVDF, active material, LiF / Li_xPF_yO_z species and carbonaceous species at the surface of 900-5-air pristine electrodes and electrodes cycled for 50 cycles at C/20 2.5-4.3V; C/5 2.5-4.3V and C/5 2.5-4.6V.

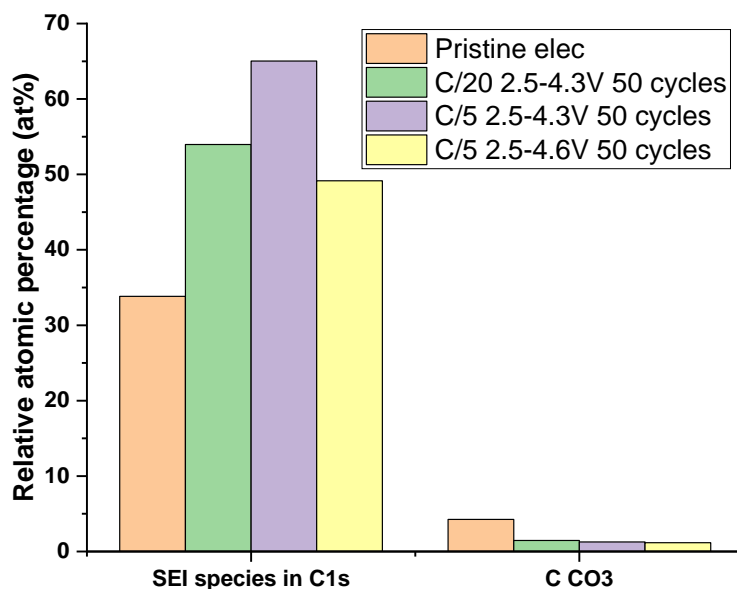


Figure 52 : Evolution of atomic percentage (at.%) of carbonaceous species due to the solvents degradation in the C1s spectra (% SEI species in C1s) and of the C_{CO3} contribution (% C CO3) at the surface of 900-5-air pristine and cycled electrodes.

Table 13 : Comparison of the contributions in atomic percentages of carbon black (CB), PVDF, active material, LiF/Li_xPF_yO_z species and carbonaceous species extracted from the global quantitative analyses performed from XPS spectra of the 900-5-air electrodes cycled in different conditions. They are compared to the contributions obtained for the 900-5-air pristine electrode.

	Pristine electrode	C/20 ; 2.5-4.3V ; 50 cycles	C/5 ; 2.5-4.3V ; 50 cycles	C/5 ; 2.5-4.6V ; 50 cycles
Carbon black (CB)	25.1	11.6	6.1	8.4
PVdF	26.0	15.8	11.0	21.5
Active material (AM)	2.6	3.2	4.4	3.4
LiF/Li_xPF_yO_z	2.7	34.9	46.2	37.6
Carbonaceous species	43.7	34.1	32.0	28.9
SEI species in C1s	33.8	54.0	65.0	49.2
C_{co3}	4.3	1.5	1.3	1.2

Finally, to investigate the influence of the primary particle size on the electrode/electrolyte interface composition, XPS analyses were performed on electrodes with the 170 nm primary particles (810-5-air), 400 nm primary particles (900-5-air) and 1.2 μm primary particles (930-5-air). The electrodes were analysed after cycling at C/5 in the 2.5-4.6V potential window after 50 cycles at end of discharge. The corresponding pristine electrodes were also analysed as a matter of comparison. The C1s, F1s, Li1s, Ni3p, Co3p, Mn3p and O1s XPS spectra obtained are shown in Figure 53. Quantitative analyses were performed the same way as previously; the results are shown in Table 14 and summarized in Figure 54. Complementary data are also shown in Figure 55. The decrease of the relative atomic percentages of carbon black and PVDF contributions between the pristine and the cycled electrodes (from 25.1 at.% to 8.4 at.% and from 26.0 at.% to 21.5 at.% respectively for the 900-5-air sample for example) reflects the covering of the electrodes by the degradation products formed after cycling. This decrease is not observed for the active material contributions because it is already covered by Li₂CO₃ in the pristine electrode and this Li₂CO₃ is dissolved during cycling and replaced by a SEI layer at the surface of the cycled electrodes. Regarding the SEI composition, it is shown that a higher quantity of LiF/Li_xPF_yO_z species is formed at the surface of the 400 nm particles (900-5-air sample) and 1.2 μm particles (930-5-air sample) after cycling (37.6 at.% and 36.7 at.% respectively versus 30.4 at.% for the 810-5-air cycled electrode). As a consequence of this higher amount of LiF/Li_xPF_yO_z species, a lower amount of carbonaceous species is observed at the surface of the cycled electrodes with 400 nm and 1.2 μm particles (28.9 at.% and 28.6 at.% respectively versus 32.7 at.% for the 810-5-air cycled electrode) (Figure 54 and Table 14). However, the more important proportion of carbonaceous species compared to the rest of the C1s spectra (SEI species in C1s) for the 3 cycled electrodes compared to their pristine counterparts reflects the degradation of the solvents through the generation of carbonaceous

products (from 33.8 at.% for the pristine electrode to 49.2 at.% for the cycled electrode of the 900-5-air sample for example, see Figure 55 and Table 14). As previously, a significant amount of Li_2CO_3 (% C CO_3) is detected at the surface of the electrodes before cycling (4.3 at.% for the 900-5-air sample for example, see Figure 55 and Table 14) but this amount is less important after cycling at C/5 in the 2.5-4.6V potential range (1.2 at.% for the 900-5-air sample for example) showing that this carbonate is dissolved in the electrolyte during cycling.

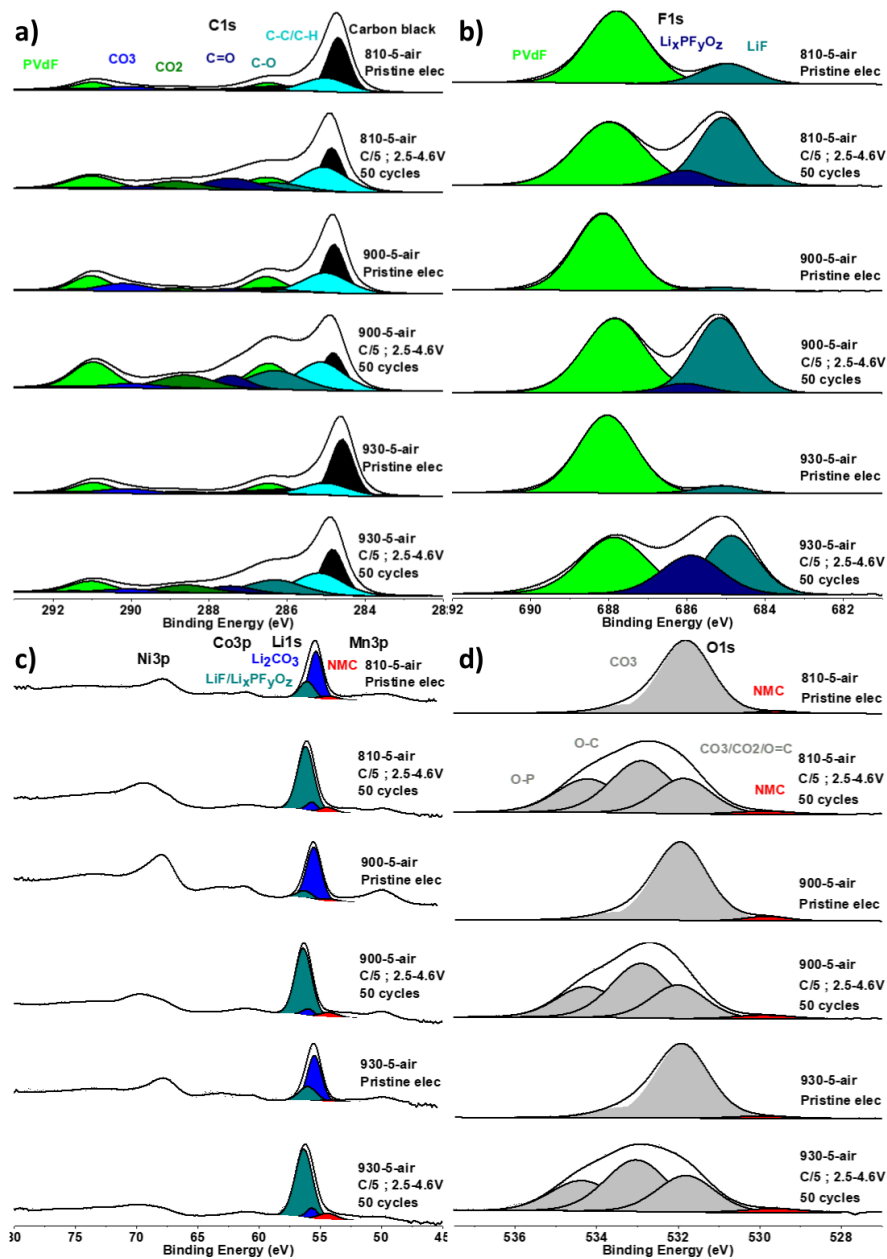


Figure 53 : C1s (a), F1s (b) Li1s, Ni3p, Co3p, Mn3p (c) and O1s (d) XPS spectra of the 810-5-air, 900-5-air and 930-5-air pristine electrodes and of the same electrodes cycled for 50 cycles at C/5 between 2.5 and 4.6V.

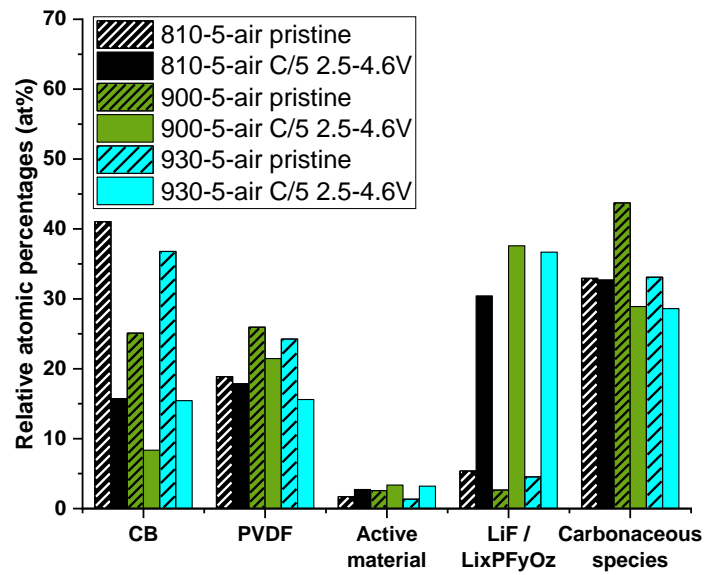


Figure 54 : Evolution of atomic percentage (at. %) of carbon black (CB), PVDF, active material, LiF/Li_xPF_yO_z species and carbonaceous species at the surface of 810-5-air, 900-5-air, 930-5-air electrodes cycled for 50 cycles at C/5 in the 2.5-4.6V potential range and their corresponding pristine electrodes.

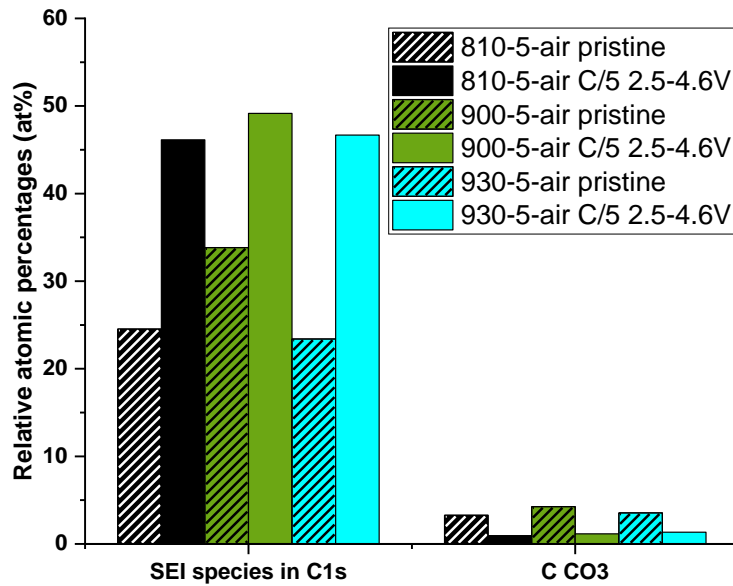


Figure 55 : Evolution of atomic percentage (at.%) of carbonaceous species due to the solvents degradation in the C1s spectra (% SEI species in C1s) and of the C_{CO3} contribution (% C CO₃) at the surface of 810-5-air, 900-5-air and 930-5-air electrodes cycled at C/5 in the 2.5-4.6V potential range and their corresponding pristine electrodes.

Table 14 : Comparison of the contributions in atomic percentages of carbon black (CB), PVdF, active material, LiF/Li_xPF_yO_z species and carbonaceous species extracted from the global quantitative analyses performed from XPS spectra of the 810-5-air, 900-5-air and 930-5-air electrodes cycled at C/5; 2.5-4.6V. They are compared to the contributions obtained for the corresponding pristine electrodes.

	810-5-air Pristine electrode	810-5-air C/5 ; 2.5- 4.6V ; 50 cycles	900-5-air Pristine electrode	900-5-air C/5 ; 2.5- 4.6V ; 50 cycles	930-5-air Pristine electrode	930-5-air C/5 ; 2.5- 4.6V ; 50 cycles
Carbon black (CB)	41.1	15.7	25.1	8.4	36.8	15.5
PVdF	18.9	17.9	26.0	21.5	24.3	15.6
Active material (AM)	1.7	2.7	2.6	3.4	1.4	3.2
LiF/Li _x PF _y O _z	5.4	30.4	2.7	37.6	4.5	36.7
Carbonaceous species	32.9	32.7	43.7	28.9	33.1	28.6
SEI species in C1s	24.5	46.1	33.8	49.2	23.4	46.7
Cco ₃	3.3	1.0	4.3	1.2	3.5	1.3

II.3.5. Discussion

II.3.5.1. Effect of particle size on the electrochemical performances and reactivity versus electrolyte

The kinetics of the Li⁺ deintercalation and reintercalation can be affected by two obvious factors as illustrated by the results discussed in Figure 44: (i) the amount of Ni²⁺ ions localized in the interslab spaces and (ii) the particle size. The first penalizes fast Li⁺ ions diffusion in the interslab spaces and the second increases the diffusion length for Li⁺ ions. The “5-O₂” samples with lower amount of Ni²⁺ ions in interslab spaces (1.5-1.8%) show higher reversible capacities compared to the “5-air” samples which contain between 2.3 and 3.8% of Ni²⁺ ions in Li sites. However, this beneficial effect of the lower amount of Ni²⁺ ions in Li sites is only critical for samples with particles sizes smaller than 810 nm. For larger sizes, the diffusion length becomes the limiting factor, as observed for instance for the 930-5-O₂ sample with only 1.8% Ni²⁺ ions in Li sites but 2.1 μm primary particles, and thus lower 1st discharge capacity (Table 10, Figure 46), and as also reported by Wang et al.¹¹ and by Li et al.¹³ Indeed, as the particle size grows, the Li⁺ ion diffusion path gets longer and more Li⁺ ions are trapped at the centre of the particles, becoming electrochemically inactive and leading to a reduction of the reversible discharge capacities. Furthermore, increasing the particle size allows the decrease of the specific surface

area to limit the parasitic reactions at the electrode/electrolyte interface, reducing in consequence the amount of resistive degradation products formed in the SEI and the charge transfer resistance at the interface. It also implies less Li^+ ions lost in the formation of degradation products such as $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species composing the SEI, and thus more Li^+ ions remaining electrochemically active. Indeed, a decrease of the irreversible capacity at the end of the first cycle (IRC, %) is observed, from 21% to 11% when increasing the particle size from 170 nm (810-5-air sample) to 400 nm (900-5-air sample), as well as a significant increase in discharge capacities from 149 mAh/g to 165 mAh/g (Table 10). As shown previously, thicker Li_2CO_3 layers are found at the surface of larger particles (see Table 9). This Li_2CO_3 tends to react in LiPF_6 -based electrolyte to form LiF .²⁶¹ This implies an increasing amount of $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species at the surface of the largest particles after cycling, as shown in Figure 54. As LiF is highly ionically resistive^{123,262-264}, it participates also to an increasing resistivity, to a lower Li^+ ions diffusion through the electrode/electrolyte interface, and thus to a rapid decrease of the reversible discharge capacities for the largest particles (Table 11).

This study demonstrates that in-depth characterization of the samples (structure, morphology, surface composition) is highly useful to predict and optimize the performance in Li-ion batteries. Indeed, Ronduda et al. had also studied the impact of the calcination temperature on the structure and morphology of NMC622.⁹² They obtained a series of samples with particle sizes ranging from 100 nm to 1.2 μm , but with very different and rather large amounts of Ni^{2+} ions in Li sites. They were thus not able to discriminate between the effect of the particle size and that of the dimensionality of the structure, for cycling conditions such as C/20 between 2.8 and 4.4V.

II.3.5.2. Effect of the increase of cycling rate on the electrochemical performances and the reactivity versus electrolyte

The detrimental effect of the increase of the Li^+ ions diffusion path, observed when the particle size is increased up to more than 1 μm , is exacerbated for cycling performed at higher rate. It is shown for instance for the 1.2 μm particles (930-5-air sample) by the large decrease of the 1st discharge capacity from 165 to 87 mAh/g and the increase of IRC from 13 to 30% when the cycling rate is changed from C/20 to C/5 (Table 11). Such a drastic drop of performance is also observed for the smallest 170 nm particles (810-5-air sample), with the decrease of capacity from 149 to 119 mAh/g and the increase of IRC from 21 to 34% (Table 11). In that case, the formation of a thicker resistive layer is observed due to an exacerbated decomposition of the electrolyte for those particles showing higher specific surface area. Indeed, the XPS results

given in Figure 51 and Table 13 show a clear decrease of the carbon black and PVDF contributions (from 11.6 at.% to 6.1 at.% and from 15.8 at.% to 11.0 at.% respectively) for the 900-5-air (400 nm particles) cycled electrodes when increasing the cycling rate from C/20 to C/5. Such result illustrates a more important particles covering with degradation products. The large increase of the $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ proportion from 34.9 at.% to 46.2 at.% (Figure 51 and Table S8) and that of carbonaceous species in C1s spectra from 54.0 at.% to 65.0 at.% (Figure 52 and Table 13) reveal that higher cycling rate favours the degradation of the solvents and, to a greater extent, of the electrolyte salt.^{133,134,142,257,258}

II.3.5.3. Effect of the increase of cut-off voltage on the electrochemical performances and the reactivity versus electrolyte

In the 2.5-4.6V potential window, the 400 nm primary particles (900-5-air electrodes) deliver the best initial capacity, as in the 2.5-4.3V potential window, but have a declining capacity retention as shown in Figure S-II 1 in II.5. Supporting information. After 5 activation cycles, larger capacities are delivered by the 200 nm particles (840-5-air electrodes). More reactivity detrimental to the capacity retention could have been expected for smaller particles, but it is not the case as shown by their very good capacity retention. Upon cycling at higher cut-off potential, the materials go through higher deintercalation states at end of charge and are thus prone to undergo more important volume changes due to the successive deintercalation and reintercalation of Li^+ ions (as discussed in details in Figure S-II 2 in II.5. Supporting information). Those volume changes are expected to be amplified and thus detrimental to capacity retention upon long range cycling for larger particles (here for the 400 nm particles of the 900-5-air sample versus the 200 nm ones of the 840-5-air sample).

Concerning the nature of the solid-liquid interface, the decrease of the proportion of $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ from 46.2 at.% to 37.6 at.% observed at the surface of the 900-5-air electrodes (400 nm particles) when increasing the cut-off voltage from 4.3V to 4.6V (Figure 51 and Table 13) is in accordance with previous works.^{264,265} As the amount of settled LiF would decrease during the charge process, its amount at the surface of the positive electrode decreases when cycling is performed at higher cut-off voltage.^{264,265} Indeed, apart from the decomposition of LiPF_6 at the positive electrode surface²⁵⁷, LiF can also be formed at the Li metal negative electrode and migrate from the negative to the positive electrode during discharge so it was shown that LiF would preferentially settle on the positive electrode during discharge.²⁶⁶ Moreover, it was shown that increasing the charge voltage up to 4.5V could cause a decomposition / dissolution of the SEI layer with a vanishing of the spectral features originated

from the degradation products of the electrolyte salt and organic solvents, with no noticeable change in the surface chemistry of the NMC material.²⁶⁵ This SEI layer dissolution could be caused by weakening or breaking of chemical bonds due to mechanical stresses induced by lattice volume changes, that tend, as just discussed, to be larger when cycling is performed at higher voltages due to the larger amount of deintercalated Li^+ ions. This is also in accordance with the decrease of the proportion of carbonaceous species from 32.0 at.% to 28.9 at.% observed for these 900-5-air electrodes (400 nm particles) when increasing the cut-off voltage from 4.3V to 4.6V (Figure 51 and Table 13).

As a conclusion, an optimum for the particles size has obviously always to be found in order to find the good balance between the limitation of the reactivity on one side, by increasing the particle size, and the minimization of the diffusion path on the other side, by decreasing the particle size. From those results, an optimum primary particle size of 400 nm can be inferred for cycling performed up to 4.3V, the 900-5-air sample delivering the highest reversible capacities and best capacity retentions regardless of the cycling rate. For cycling performed at higher cut-off potentials up to 4.6V, the optimum primary particle size would rather be 200 nm. Smaller primary particles should prevail upon others for cycling at high potential as they have better capacity retention than larger primary particles, as shown by the very good capacity retention of the 170 nm particles. It thus appears that samples with primary particles between 200 and 400 nm are the most versatile as they deliver the best performances regardless of the cycling conditions. To optimize the performance of the materials, the amount of Ni^{2+} ions in the interslab spaces has to be lowered to less than 2 % and that of Li_2CO_3 at the surface to less than 5 at.%, by performing the lithiation under O_2 atmosphere with an excess of Li limited to 1 wt.%. Those results show that the cycling conditions can affect significantly the reactivity of the materials versus the electrolyte and the composition of the positive electrode/electrolyte interface. Increasing the cycling rate from C/20 to C/5 in the 2.5-4.3V potential window enhances the formation of degradation products of the solvents (carbonaceous and oxygenated species) and, to a greater degree, degradation products of LiPF_6 (LiF and $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species). Enlarging the potential window from 2.5-4.3V to 2.5-4.6V at the same cycling rate reduces the proportion of $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species at the surface and increases that of carbonaceous species, resulting from the solvents degradation, DMC and FEC.

II.4. Conclusion

The parameters of a two-step synthesis consisting of a coprecipitation of the transition metal precursor, followed by a solid-state reaction with Li_2CO_3 have been investigated to obtain NMC622 layered oxides. Samples with crystallographic structure close to the ideal 2D layered structure (less than 3.8% Ni^{2+} ions in Li^+ sites) and with variable primary particle sizes from 170 nm to 2 μm were obtained. Larger primary particles are obtained when the lithiation temperature is increased up to 930°C, the lithium carbonate excess minimized to 1 wt. % and the thermal treatment carried out under O_2 flow. The amount of Ni^{2+} ions in Li^+ sites of NMC622 can be minimized until less than 1.8% by doing the lithiation under O_2 flow, the oxidant atmosphere disfavoring the stabilisation of nickel ions at the divalent oxidation state. The decrease of the amount of Li_2CO_3 at the surface of the particles can be achieved by minimizing the excess used for lithiation or by doing the lithiation under O_2 flow. In terms of particle size, an optimum has to be found. On one hand, increasing the particle size enables to decrease the interfacial area with the electrolyte and limit the parasitic reactions. It also decreases the number of grain boundaries that hinders Li^+ ions diffusion so the performances are significantly enhanced. On the other hand, too large particles are detrimental for the performances because of their larger diffusion path for Li^+ ions and of their tendency to form higher amounts of highly resistive LiF at the electrode/electrolyte interface during cycling, as a consequence of the larger amount of Li_2CO_3 located at their surface in their pristine state. An optimum primary particle size of 400 nm can be inferred for cyclings performed up to 4.3V, those particles delivering the highest reversible capacities and best capacity retentions regardless of the cycling rate. For cyclings performed at higher cut-off potentials up to 4.6V, the optimum primary particle size would rather be 200 nm, those particles having better capacity retention than larger primary particles. The cycling conditions have a significant influence on the electrode/electrolyte interface composition after cycling. Increasing the cycling rate from C/20 to C/5 enhances the formation of $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species at the surface of 400 nm particles which is an evidence of a more important degradation of LiPF_6 . Increasing the potential window from 2.5-4.3V to 2.5-4.6V reduces the proportion of $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species in favour of carbonaceous species that are degradation products of the solvents used in the electrolyte, DMC and FEC in our case. As a conclusion, particles between 200 and 400 nm must be preferred as they deliver the best performances regardless of the cycling conditions and do not generate a too large amount of degradation products at the positive electrode/electrolyte interface.

II.5. Supporting information

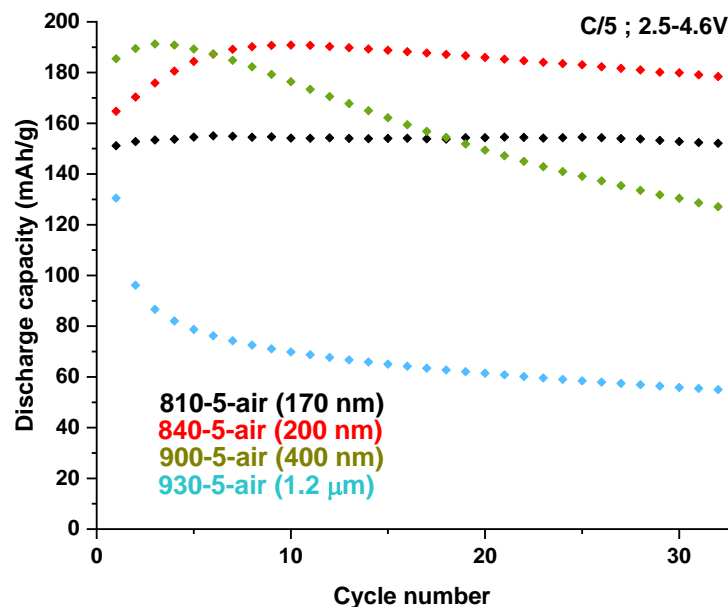


Figure S-II 1 : Discharge capacities as a function of the cycle number for 4 samples representative of the “5-air” series, cycled at C/5 in the potential range of 2.5-4.6V.

As explained by Wang et al., cycling to higher cut off voltage can generate microcracks at the surface of the particles and also the formation of a small amount of cubic phase due to the highly oxidative environment, making the contact between the SEI and the particles less good and creating pathways for Li ions.⁵⁹ The lower stability of the SEI and the lower amount of resistive LiF at the surface of the electrodes would reduce the charge transfer resistance at the interface and would explain the increasing capacities observed for the first cycles (or activation cycles as mentioned earlier) for the 200 nm and 400 nm particles (840-5-air and 900-5-air sample respectively) (Figure S-II 1). It can be inferred that, after some cycles, the volume changes become less important and the SEI becomes more stable. The degradation products would then settle more easily at the surface of the electrode, this would increase the charge transfer resistance at the interface and make the capacities decrease gradually, as observed in Figure S-II 1. The fact that the capacities start decreasing after a less important number of cycles and decrease faster for the 400 nm particles (900-5-air) compared to the 200 nm particles (840-5-air) can be explained by the more important amount of Li_2CO_3 at the surface of the 400 nm particles (900-5-air), as shown in Table 9.

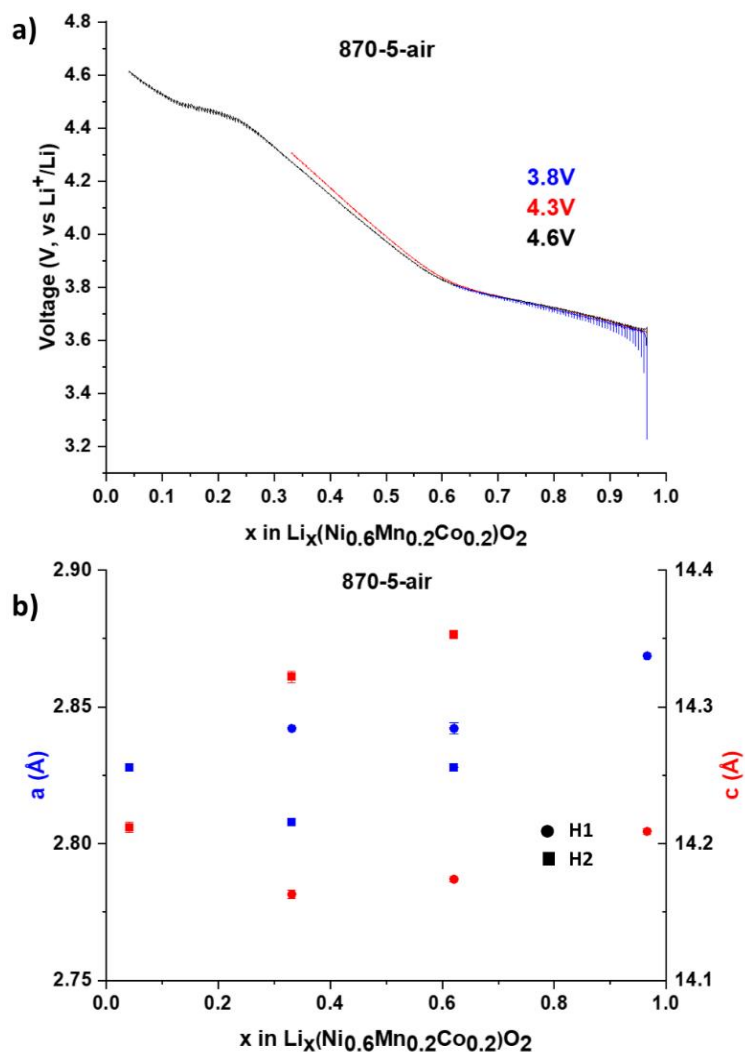


Figure S-II 2 : a) GITT curves stopped at 3.8V (blue), 4.3V (red) and 4.6V (black) during the 1st charge; b) lattice parameters determined from Rietveld refinements of *ex situ* XRD patterns collected for 870-5-air GITT electrodes.

GITT experiments were performed with the 280 nm particles to estimate the volume changes observed upon cycling of these NMC622 samples. Different coin cells were cycled and stopped at different stages of the 1st charge: 3.8, 4.3 and 4.6V (Figure S-II 2a). This sample was chosen because it corresponds to medium-sized particles among all the materials of the “5-air” series and it is one of the samples giving the best electrochemical performances. After dismantling the coin cells, the electrodes were recovered and analysed by *ex situ* XRD, the changes in lattice parameters were determined by Le Bail refinement of the corresponding XRD patterns (Figure S-II 2b). When Li⁺ ions are deintercalated from the structure, the c_{hex} parameter increases at the beginning of charge before decreasing at the end of charge, while the a_{hex} parameter decreases continuously.^{267–269} Those variations lead to the coexistence of 2 phases described in the $R\bar{3}m$ space group: H1 and H2.^{270,271} Figure S-II 2b shows the variations of the a_{hex} and c_{hex} .

parameters obtained at each state of charge for the H1 and H2 phases. These results show that charging up to 4.6V (and reaching a lithiation ratio of 0.1) causes, as expected, an increase followed by a decrease of the c_{hex} parameter, and thus more volume changes (“breathing”). On the contrary, charging up to a limited potential of 4.3V (and reaching a lithiation ratio of 0.3) prevents this decrease observed at high state of charge and thus minimizes volume changes. Indeed, when charging up to 4.3V, the H1→H2 phase transition leads to an increase of 1.1% of the c_{hex} parameter (from 14.163(3) Å to 14.322(3) Å), as well as a decrease of 1.2% of the a_{hex} parameter (from 2.842(2) Å to 2.8077(5) Å) at 4.3V inducing a global lattice volume decrease of 1.3%. When charging further up to 4.6V, higher state of charge is reached and the c_{hex} parameter of the H2 phase undergoes a slight decrease of 0.8% (from 14.322(3) Å to 14.212(4) Å) and the a_{hex} parameter undergoes a slight increase of 0.7% (from 2.8077(5) Å to 2.8277(5) Å) leading to a global lattice volume increase of 0.6% between 4.3 and 4.6V. When cycling at C/5, the lithiation ratio reached at 4.6V by the 400 nm particles is of 0.2 (vs. 0.1 for the 280 nm particles in GITT conditions) while it is of 0.35 (vs. 0.3 for the 280 nm particles in GITT conditions) at 4.3V, we can thus assume the lattice parameters of the 400 nm particles change in a similar way than for the 280 nm particles when cycling at those potentials. Changes in lattice parameters upon cycling can lead to strains at the primary particle level. Depending on their amount and nature, cracks can be formed to accommodate these strains, with generation of new fresh surfaces in contact with the electrolyte. Larger primary particles are expected to be more prone to the formation of intragranular cracks and thus to intergranular decohesion within the aggregates (for instance, as discussed in the main text for 400 nm particles versus the 200 nm ones).

Chapitre III - Réactivité aux interfaces électrode/électrolyte en batteries Li-ion et en batteries tout-solide pour des oxydes $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ avec différentes tailles de particules primaires

III.1. Introduction

Lithium-ion batteries (LiBs) are already widely used in many applications, especially for electronics, stationary storage and electric vehicles. The rapid development of renewable energies and electric transportation is especially responsible for the exponential demand for LiBs with higher energy densities.²⁷² Different strategies are followed in order to supply this demand: (i) optimization of high energy density positive electrode materials such as Li-rich or Ni-rich layered oxides or high voltage spinel $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$,^{44,273,274} (ii) migration towards Li metal all-solid-state batteries (ASSBs) with the replacement first of the organic liquid electrolyte by a solid (inorganic, polymer or hybrid) electrolyte and then of graphite at the negative electrode by Li metal,^{144,145,222} and (iii) development of new battery chemistries such as Li/S or Li-air batteries.²⁷⁵ One of the main problems for the first strategy remains the safety issues, reinforced when combining organic liquid electrolyte with high voltage positive electrode materials. Indeed, their instability in the charge state of the battery or at high cycling rates can lead to oxygen gas and heat release, to thermal runaway with electrolyte decomposition and flammability, and possibly to fire of the battery.^{31,32,85,86,136} One of the main concern to develop even higher energy LiBs remains thus the optimization of organic electrolytes with appropriate additives to stabilize the electrode-electrolyte interfaces when cycled at high potential and/or at high rate.^{139–143,276,277} The additional motivation beyond the higher energy density for the development of ASSBs is that, as free of organic solvents, they appeared as another effective way to address the safety issues. However, the performances of those systems remain poor, as facing a series of challenges to be solved before their development and introduction into the market: mainly, interfacial irreversible reactivity^{145,203–205} and strong mechanical strains^{148,208–211} leading to poor Li^+ ion diffusion at the solid-solid electrode-electrolyte interfaces and to formation of cracks, Li dendrites^{222–225} until possible short-circuits and safety concerns.

The layered oxide $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) is a very attractive positive electrode material as already extensively reported, with its good reversible capacity (up to 180-190 mAh/g), chemical stability and cyclability upon long range cycling in Li-ion batteries.^{42,88–95}

Recently we have explored a large panel of synthesis conditions to tailor the primary particle size of NMC622 powders from 170 nm to 2.1 μm .²⁷⁸ Their electrochemical performance in Li-ion batteries and surface reactivity have been shown to be highly sensitive to cycling conditions (C-rates and potential windows), as well as to primary particle size. Indeed, larger particles have shown the formation of solid electrolyte interphase with a larger proportion of lithium salt degradation products, induced especially by the larger amount of Li₂CO₃ at their pristine surface. Furthermore, degradation of the lithium salt was favoured at higher cycling rate, whereas in a lesser extent that of the organic solvents in larger potential windows with a higher cut-off voltage. In this study, we have focused our interest on three different NMC622 materials with particle sizes of 240 nm, 810 nm and 2.1 μm , to compare their electrochemical performance in conventional LiBs with an organic liquid electrolyte and in Li metal ASSBs with a gel electrolyte. The reactivity was studied in both systems as a function of the primary particle size, combining X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM).

III.2. Experimental section

The synthesis of the three Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂ layered oxides studied here is described in details elsewhere.²⁷⁸ The mixed transition metal (TM) hydroxide is intimately mixed with lithium carbonate Li₂CO₃ (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) such as an excess of 5 wt.% versus the Li/TM ratio of 1.05 is used. Thermal treatments are performed at increasing temperatures to promote the particle growth, i.e. at 810°C, 900°C and 930°C, and under O₂ flow to favour the stabilization of a 2D structure with almost no Ni²⁺ ions in excess in the Li⁺ sites. The samples are named in the following according to their synthesis conditions: lithiation temperature (°C) - weight percentage of Li₂CO₃ excess - atmosphere.

As reported in reference ²⁷⁸, the cationic composition of the lithiated layered oxides was determined by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) (Varian ICP/OES 720 ES), whereas the carbon content of the powders was also determined using a CHNS elemental Thermo Fischer Scientific analyser equipped with an automatic sampler. Powder X-Ray diffraction (XRD) patterns were recorded using a PANalytical X'Pert MPD Pro diffractometer equipped with a Cu radiation X-ray tube, in the angular range of 10-80° (2 θ) with 0.008° intervals, and for a total acquisition time of around 35 hrs. The collected XRD patterns were refined by the Rietveld method using FullProf software.²³⁹ The powders, as well as the electrodes and their cross sections before and after cycling, were observed by scanning electron microscopy (JEOL 6700F and TESCAN Vega), after their metallization by

gold deposition. The cross-section of the electrodes was performed using a cross section polisher (Gatan Ilion II 697). A wedge-type polishing at 90° was performed at a 5 kV voltage for 2 hrs and at 1 kV for 1h. Granulometry measurements were performed using a Malvern Mastersizer 2000. The powders were previously dispersed in distilled water and sonicated for 1 min. BET surface areas were determined using a Micromeritics 3FLEX analyser. The powders were previously degassed under vacuum at 90°C for 1 hr and then at 150°C for 10 hrs.

The surface composition of the pristine powders, pristine electrodes and corresponding cycled electrodes was determined by XPS using an ESCALAB 250 Xi spectrometer with a monochromatized Al-K α X-Ray source ($h\nu = 1486.6$ eV). A neutraliser gun was used to minimize surface charging. For the pristine powders, the spectral calibration was carried out using the C-C/C-H component (285 eV) originated from the surface carbon contamination in C1s core peaks. For the electrodes, it was carried out using the CF₂ component (291 eV) originated from the PVDF polymeric binder in C1s core peaks. The peak fitting process was carried out using a non-linear Shirley-type background. The peak positions and areas were optimized by weighted least-squares calculation method using 70% Gaussian and 30% Lorentzian line shapes. The quantification of surface composition was based on Scofield's relative sensitivity factors corrected by specific values depending on the apparatus.²⁴¹ The quantification and spectra fitting were carried out using CASA XPS software.

The samples were electrochemically tested in CR2032-type coin cells prepared in an argon-filled glovebox and consisting of a positive electrode and a lithium foil as negative electrode, separated by two Celgard 2325 separators. The positive electrodes were prepared by coating a slurry on an aluminium foil as current collector. The slurry was prepared by mixing the active material with Super C65 carbon black and Solef[®] 5130 polyvinylidene fluoride (PVDF) binder (91:5:4 wt.%) in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (Scharlau, GC head space grade). The samples were cycled versus Li metal, either in a liquid organic electrolyte consisting of LiPF₆ (1M) in a mixture of cyclic and linear carbonate solvents, or in a gel electrolyte consisting of LiPF₆ in carbonated solvents and liquid in its pristine state. The gelified electrolyte, which composition cannot be disclosed but similar to that described in reference²³⁷, was obtained after its polymerization *in situ* at 60°C overnight after assembling the coin-cell with exactly the same protocol to that already described.²⁷⁸ The coin cells were cycled using a VMP (Biologic) in galvanostatic mode. After cycling, the electrodes were recovered in an Ar-filled glovebox to prevent any evolution in air atmosphere before their characterization, and they were washed with dimethyl carbonate in large excess in order to remove the salt and dried under vacuum. The protocol was similar whatever the electrolyte, liquid or gelified.

III.3. Results and discussion

III.3.1. Structural and physico-chemical characterizations

The structure of the three Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂ layered oxides was analysed by X-ray diffraction. Their X-ray diffraction patterns are compared in Figure 56. They reveal that each compound is a pure layered oxide with a sharpening of the diffraction lines reflecting an increase of the crystallinity of the powder when the temperature is increased from 810°C to 900°C, as shown by the increase of the Full Width at Half Maximum (FWHM) of the (003) and (104) peaks as reported in Table 15. As already reported in details in reference ²⁷⁸, they crystallize in an α -NaFeO₂-type layered structure described in the *R-3m* space group and close to a perfect 2D structure, as determined by Rietveld refinement of their XRD patterns and as shown by the presence of less than 2% of Ni²⁺ in excess in the Li⁺ sites. The structural parameters of these three materials are gathered in Table 15, with also the description of the cationic distribution between the Li⁺ sites on one side and the transition metal sites on the other side. This description is based on a global charge compensation and on the stabilization of Ni in the divalent state in the interslab space and of Co and Mn in the trivalent and tetravalent states in the slabs respectively.²⁴⁹ These three samples are very similar layered oxides from a composition and structural point of view, with similar cell parameters, amount of Ni²⁺ in the Li⁺ sites and cationic distribution within the layered framework. Ni²⁺, Ni³⁺, Co³⁺ and Mn⁴⁺ cations are in fact randomly distributed in the transition metal sites. This structural study confirms as reported in reference ²⁷⁸ that a thermal treatment under oxygen with a small excess of Li precursor favours the formation of almost ideal 2D layered structures at 810°C, 900°C and 930°C.

The composition of the samples was verified by ICP-OES analyses; the results are shown in Table 16. The three samples show compositions in transition metals close to the targeted ones, i.e. the stoichiometry Ni:Mn:Co of 6:2:2. A slight overlithiation is observed with Li/TM ratios larger than 1 for the 3 samples, despite a Li/TM ratio slightly smaller than 1 in the layered structures (0.96-0.97 obtained from XRD refinements). Traces of carbon were estimated by gas chromatography analyses to be smaller than 1 wt.%. Combined with the Li excess, it suggests the presence of Li₂CO₃ in the powders despite not detected by XRD. This carbonate can be, either a residue of the Li precursor used in excess during the synthesis, or formed by reaction of the lithiated layered oxide with ambient air after the synthesis.²⁴⁴⁻²⁴⁶

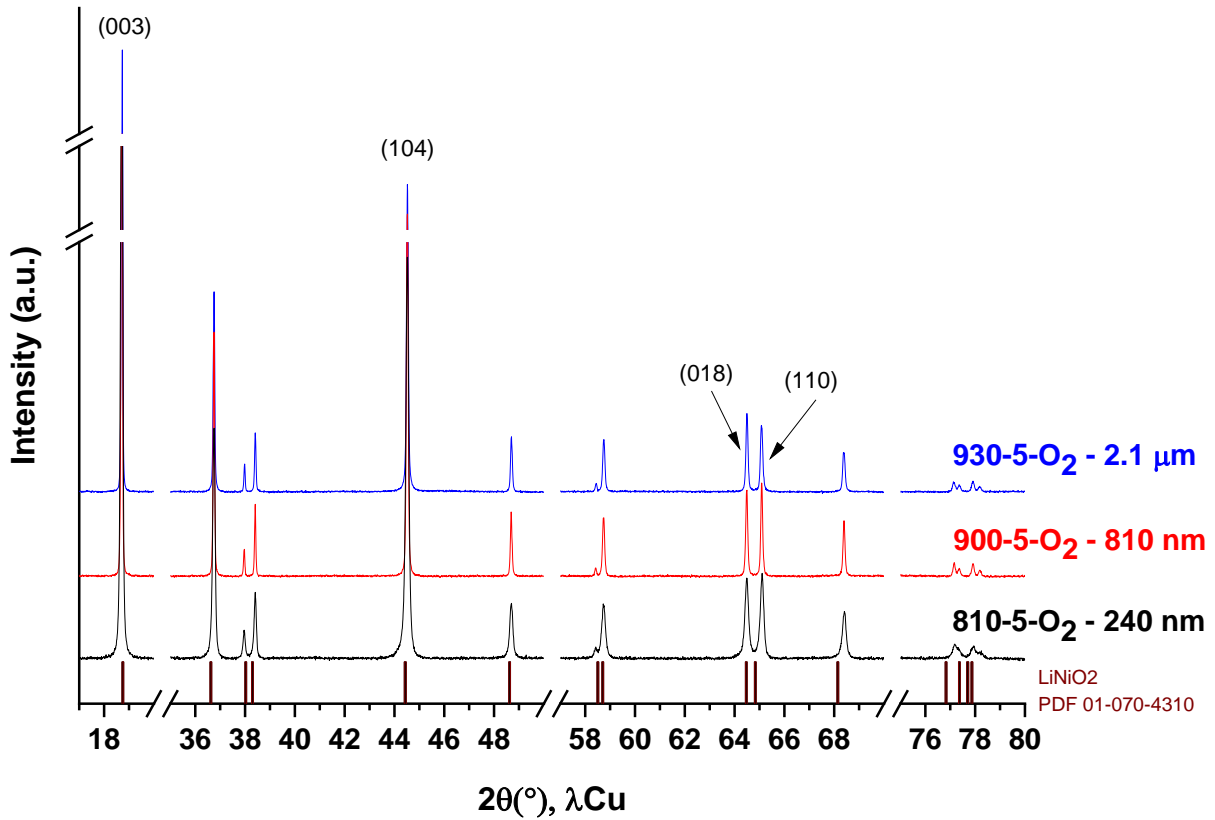


Figure 56 : X-Ray diffractions patterns obtained for the synthesized samples. The indexing of the diffraction lines is given in the R-3m space group.

Table 15 : Lattice parameters, c/a ratios, FWHM of the (003) and (104) peaks, compositions and cationic distributions calculated from the Rietveld refinement of the X-Ray diffraction patterns. Average primary particle sizes determined by measuring 100 primary particles on SEM pictures with the software ImageJ.

Samples	a(Å)	c(Å)	c/a	FWHM (003)	FWHM (104)	Composition and cation distribution	SEM average primary particle size
930-5-O ₂	2.86356(3)	14.2006(4)	4.9591(2)	0.05	0.08	$(\text{Li}^{+}_{0.982(3)}\text{Ni}^{2+}_{0.018(3)})(\text{Ni}^{2+}_{0.222(4)}\text{Ni}^{3+}_{0.371(5)}\text{Mn}^{4+}_{0.204(1)}\text{Co}^{3+}_{0.204(1)})\text{O}_2$	2.1 μm
900-5-O ₂	2.86298(3)	14.2021(3)	4.9606(2)	0.05	0.08	$(\text{Li}^{+}_{0.985(3)}\text{Ni}^{2+}_{0.015(3)})(\text{Ni}^{2+}_{0.218(4)}\text{Ni}^{3+}_{0.376(5)}\text{Mn}^{4+}_{0.203(1)}\text{Co}^{3+}_{0.203(1)})\text{O}_2$	810 nm
810-5-O ₂	2.86252(6)	14.2014(6)	4.9612(3)	0.09	0.14	$(\text{Li}^{+}_{0.982(3)}\text{Ni}^{2+}_{0.018(3)})(\text{Ni}^{2+}_{0.222(4)}\text{Ni}^{3+}_{0.371(5)}\text{Mn}^{4+}_{0.204(1)}\text{Co}^{3+}_{0.204(1)})\text{O}_2$	240 nm

Table 16 : Chemical analyses of the synthesized samples performed by ICP-OES. The Ni:Mn:Co stoichiometry and Li/TM ratio are in good agreement with the expected ones, i.e. Ni:Mn:Co = 6:2:2 and $\text{Li/TM} \geq 1$.

	ICP-OES			
	Ni/ ΣxTM	Mn/ ΣxTM	Co/ ΣxTM	Li/ ΣxTM
930-5-O₂	0.60(3)	0.20(1)	0.20(1)	1.07(8)
900-5-O₂	0.60(3)	0.20(1)	0.20(1)	1.06(7)
810-5-O₂	0.60(3)	0.20(1)	0.20(1)	1.06(7)

Figure 57 compares the morphology of the three compounds. As shown in reference ²⁷⁸ that is devoted to the screening of synthesis conditions to control the formation of NMC622 with 2D structure and tailored morphology, the average primary particle size increases with the lithiation temperature from 240 nm at 810°C, to 810 nm at 900°C and to 2.1 μm at 930°C (Table 15). These sizes were estimated by measuring 100 particles on SEM pictures with the software ImageJ. The corresponding particle size distributions are also compared in Figure 57, they widen with the increase of the lithiation temperature. To get more insight into the morphology of the three materials, laser granulometry measurements were performed with or without applying 1 min sonication. Figure 58 gives the distribution in number of the particles and aggregates' sizes. These results obtained by SEM and laser granulometry confirm that smaller primary particles are obtained for the 810-5-O₂ sample and larger primary particles are obtained for the 930-5-O₂ sample. The 810-5-O₂ size distribution expands from 0.1 to 0.5 μm for the primary particles observed by SEM (Figure 57b), and from 0.3 to 10 μm for the primary particles and aggregates observed by laser granulometry (Figure 58a). The 930-5-O₂ size distribution expands from 0.8 to 4.2 μm for the primary particles observed by SEM (Figure 57f), and from 0.8 to 10 μm for the primary particles and aggregates observed by laser granulometry (Figure 58a). Despite at the limit of accuracy of the technique, a trend was observed in the variation of the BET specific surface area as a function of the synthesis temperature. As shown in Table 17, it decreases from around 3 m^2/g for the 240 nm particles (810-5-O₂ sample) to around 1 m^2/g for the 2.1 μm particles (930-5-O₂ sample), and in parallel the pore volume also decreases from around 0.009 cm^3/g to 0.002 cm^3/g respectively.

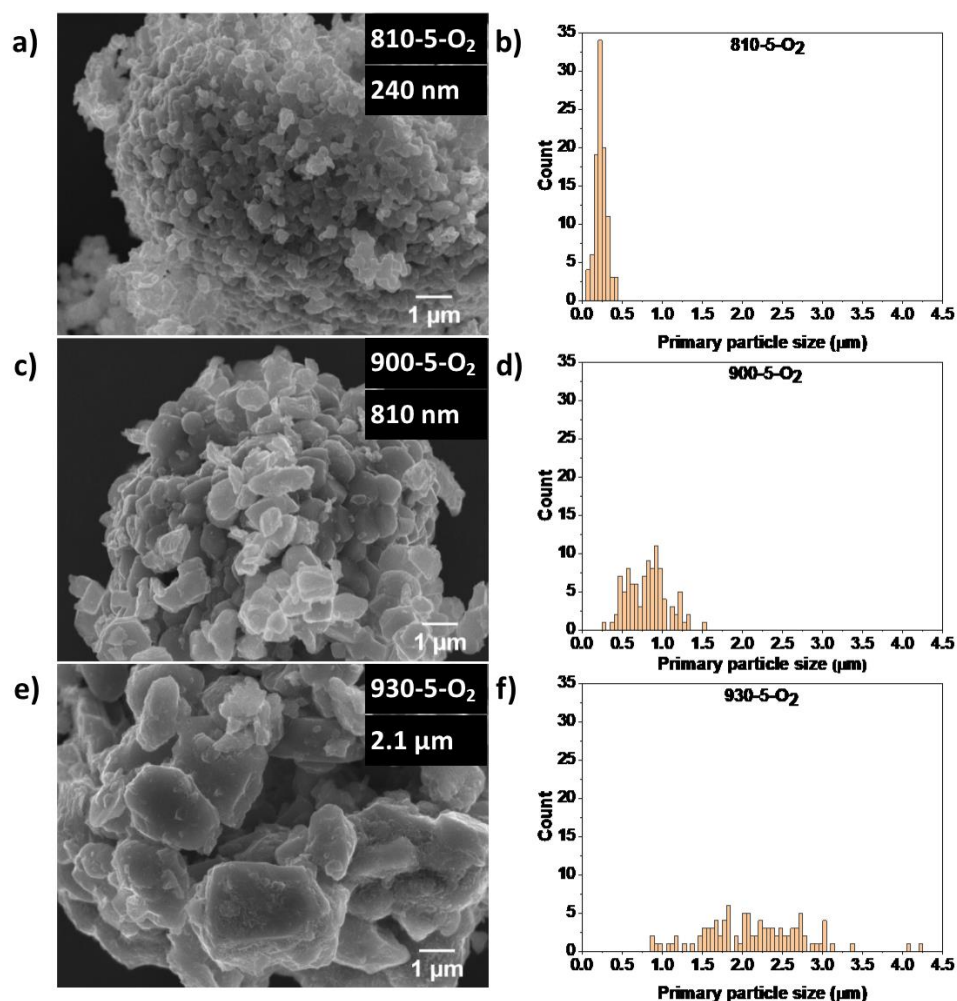


Figure 57 : Morphologies obtained for the samples synthesized at 810°C (a), 900°C (b) and 930°C (c). An increase of the average primary particle size from 240 nm to 2.1 μm is observed between 810°C and 930°C. These average sizes were determined by measuring 100 particles using the software ImageJ (b, d and f).

Table 17 : BET surface areas and pore volumes determined for the three samples. The surface area and pore volume decrease slightly because of the increase of primary particle size with the lithiation temperature.

Sample	Average primary particle size	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)
930-5- O_2	2.1 μm	1	0.002
900-5- O_2	810 nm	2	0.003
810-5- O_2	240 nm	3	0.009

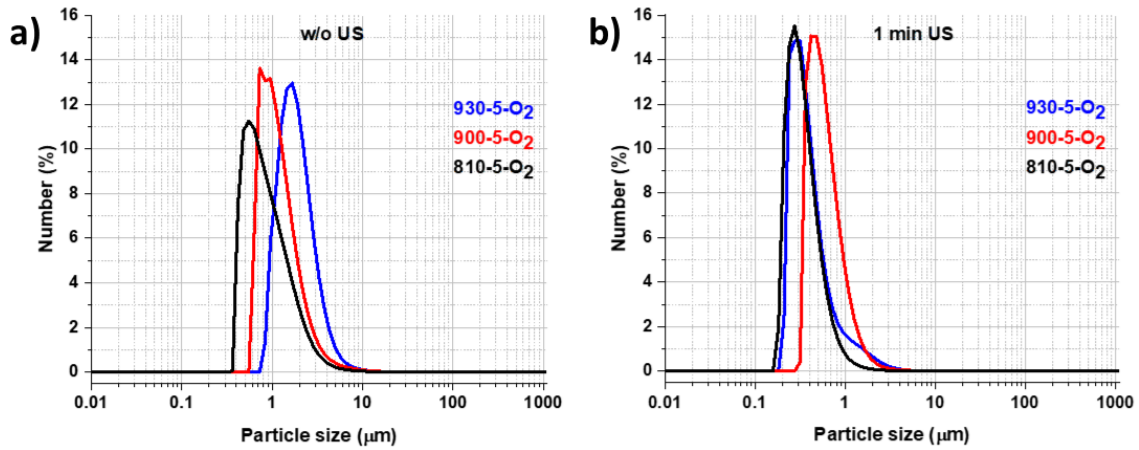


Figure 58 : Size distributions obtained by laser granulometry measurements. Results displayed in percentage by number without sonication (a) and with 1 min sonication (b). The average primary particle sizes determined here are in good agreement with those obtained after SEM pictures analysis. Larger secondary particles are obtained with larger primary particles.

III.3.2. Surface analyses

The surface of these samples was analysed by XPS. Figure 59 compares the C1s, O1s and Ni3p-Co3p-Li1s-Mn3p spectra collected for the three compounds. Chemisorbed contamination species are detected at the surface of the particles and are responsible for several contributions in the C1s and O1s spectra. The C1s spectra are decomposed into four contributions observed at 285.1, 286.4, 287.5 and 288.9 eV and corresponding to C-C/C-H, C-O, C=O/O-C=O and CO₃²⁻ environments respectively.¹³² Those species are assigned to adventitious carbon usually identified at the material surface. The O1s spectra exhibit a component at around 529.2 - 529.4 eV corresponding to O²⁻ anions in the NMC crystalline network and two other components located at 531.7 eV and 532.8 eV attributed to CO₃²⁻/O-C=O/C=O and C-O environments.¹³² In the 45-80 eV binding energy range, Ni3p, Co3p, Li1s and Mn3p core peaks have been identified and located at 68.1 eV (Ni²⁺/Ni³⁺)²⁵⁵, 61.2 eV (Co³⁺)²⁵⁴, 54.2 eV (Li)²⁵⁴ and 49.9 eV (Mn⁴⁺)²⁵⁵. Those peaks were chosen to perform a more precise quantitative analysis as they are in the same binding energy range as opposed to the 2p core peaks. The Li1s peak is decomposed into two components at 54.2 eV and 55.6 eV attributed to Li⁺ ions in the NMC crystalline network (labelled Li_{NMC}) and in Li₂CO₃ (labelled Li₂CO₃)²⁷⁹, respectively. From these spectra, quantitative analyses were performed in order to compare the surface compositions of these three samples. As an example, the complete quantitative analysis of the 810-5-O₂ material can be found in Table 18. The results, displayed in atomic percentages, are summarized in Table 19 and Table 20 for the three compounds. Only the most interesting values obtained from these quantitative analyses are discussed hereafter. In Table 19 the atomic percentages, extracted

from global quantification, are given for the Li and C coming from Li_2CO_3 contributions and for the oxygen atoms in the NMC network (O_{NMC}). The samples 810-5- O_2 and 900-5- O_2 are those that show the lowest carbonate proportions at their surface, and thus the highest proportions of transition metals and oxygen from the layered oxide (NMC), as less covered. The sample 930-5- O_2 shows a higher proportion of Li_2CO_3 detected at the surface and thus less transition metals and oxygen from the layered oxide. Note that the detection of Li_2CO_3 by the XPS surface characterization spectroscopy (with an analysis depth of 5-10 nm), despite not detected by XRD, allows explaining the overlithiation results obtained by ICP-OES and CHNS chemical analyses. In addition, it is worth mentioning that there is no relationship between the quantity of Li_2CO_3 measured at the surface and the amount of Ni^{2+} ions in the interslab spaces, as determined by the Rietveld refinements. Indeed, the samples have very similar amounts of Ni^{2+} ions in the interslab spaces (between 1.5 and 1.8%, as shown in Table 15) but different amounts of Li_2CO_3 at their surface. The results in Table 20 confirm the transition metal stoichiometry on extreme surface for the materials. All samples are characterized by a stoichiometry Ni:Mn:Co close to 6.7:1.6:1.7 at the surface versus 6:2:2 in the bulk, showing that the composition at the surface is enriched in Ni versus Co and Mn.

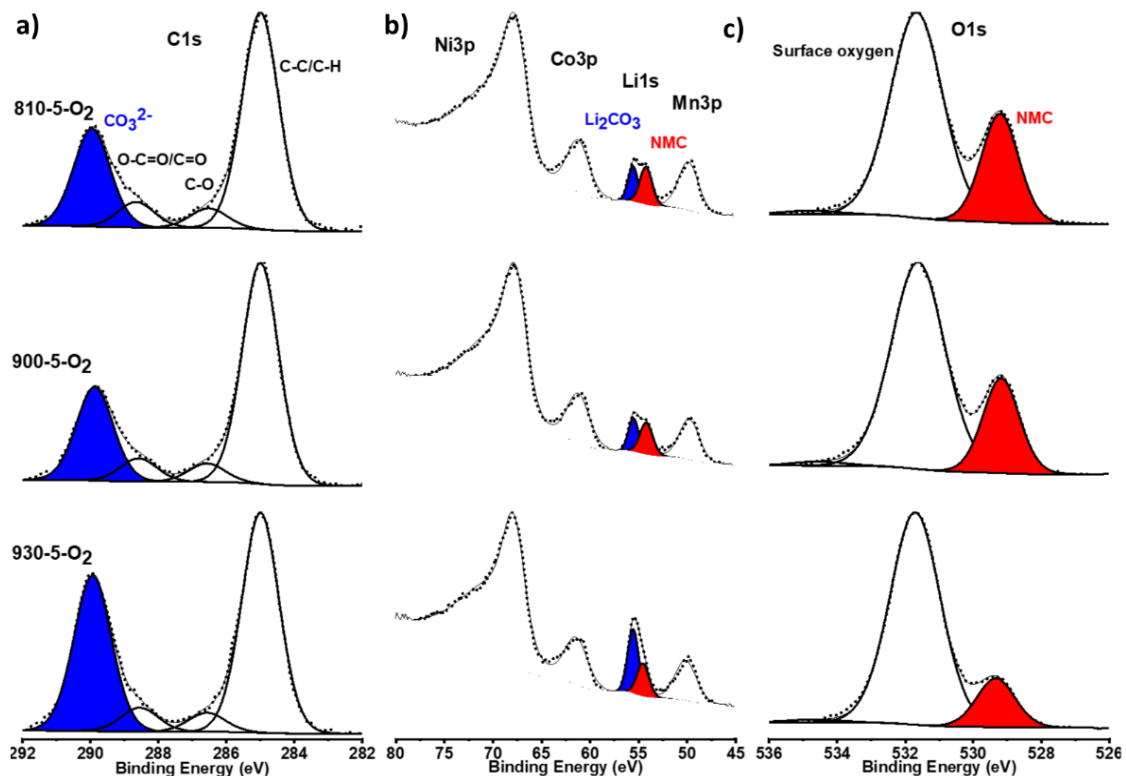


Figure 59 : C1s (a), Ni3p-Co3p-Li1s-Mn3p (b) and O1s (c) XPS spectra of the three samples. The C_{CO_3} and $\text{Li}_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$ peaks are highlighted in blue and the O_{NMC} and Li_{NMC} peaks are highlighted in red.

Table 18 : XPS quantitative analyses of the 810-5-O₂ sample (240 nm particles).

Peak	Assignment	BE (eV)	At. %
C 1s	C-C/C-H	285.0	13.6
	C-O	286.5	1.2
	C=O	288.7	1.6
	CO ₃	290.0	6.2
Li 1s	NMC	54.2	18.3
	Li ₂ CO ₃	55.6	13.0
O 1s	NMC	529.2	10.1
	CO ₃ ²⁻ , O-C=O, O=C	531.7	26.8
	O-C	532.8	0.4
Ni 3p	Ni	68.1	5.8
Co 3p	Co	61.2	1.5
Mn 3p	Mn	49.9	1.6

Table 19 : Comparison of the contribution of the carbonate species in the C1s and Li1s spectra, and the contribution of oxygen from the electrode material in atomic percentages extracted from the global quantitative analyses performed from XPS spectra of the materials.

Samples	Atomic percentages		
	C (Li ₂ CO ₃)	Li (Li ₂ CO ₃)	O _{NMC}
930-5-O ₂	9.1	19.2	6.8
900-5-O ₂	6.3	12.7	9.7
810-5-O ₂	6.2	13.0	10.1

Table 20 : Transition metal ratios obtained from Ni, Mn and Co atomic percentages extracted from the global quantitative analyses of the XPS spectra collected for the three compounds.

Samples	Atomic percentages				
	Ni 3p	Mn 3p	Co 3p	ΣTM	(Ni:Mn:Co)/ΣTM
930-5-O ₂	4.1	1.0	1.0	6.1	0.67 : 0.16 : 0.16
900-5-O ₂	5.8	1.3	1.4	8.5	0.68 : 0.15 : 0.16
810-5-O ₂	5.8	1.5	1.6	8.9	0.65 : 0.17 : 0.18

III.3.3. Electrochemical analyses

These three NMC622 powders were electrochemically tested in CR2032 type coin cells versus Li metal in galvanostatic mode, either in an organic liquid electrolyte or in a gelified electrolyte, in the same cycling conditions, at room temperature and in the 2.5-4.3V vs. Li⁺/Li potential range. First, three formation cycles were performed at room temperature: the first at C/20 (1 charge and 1 discharge in 20 hrs), the second at C/10 and the third at C/5. Then, the samples

were cycled at $C/5$ in the same potential range, with a constant voltage step at 4.3V at the end of every charge until the current becomes smaller than that corresponding to $C/85$. Figure 60 shows the charge-discharge curves obtained for the three compounds during the 1st formation cycle at $C/20$ (Figure 60a) and the 4th cycle at $C/5$ (i.e. that corresponding to the 1st cycle after the three formation cycles) (Figure 60c), in both types of electrolytes. The corresponding $dQ/dV=f(V)$ curves are given in Figure 60b and 61d, respectively. As highlighted by the cycling curves given in Figure 60 and in Figure 61, the duration of the constant voltage step increases with the size of the particles and when cycling is performed in gelified electrolyte.

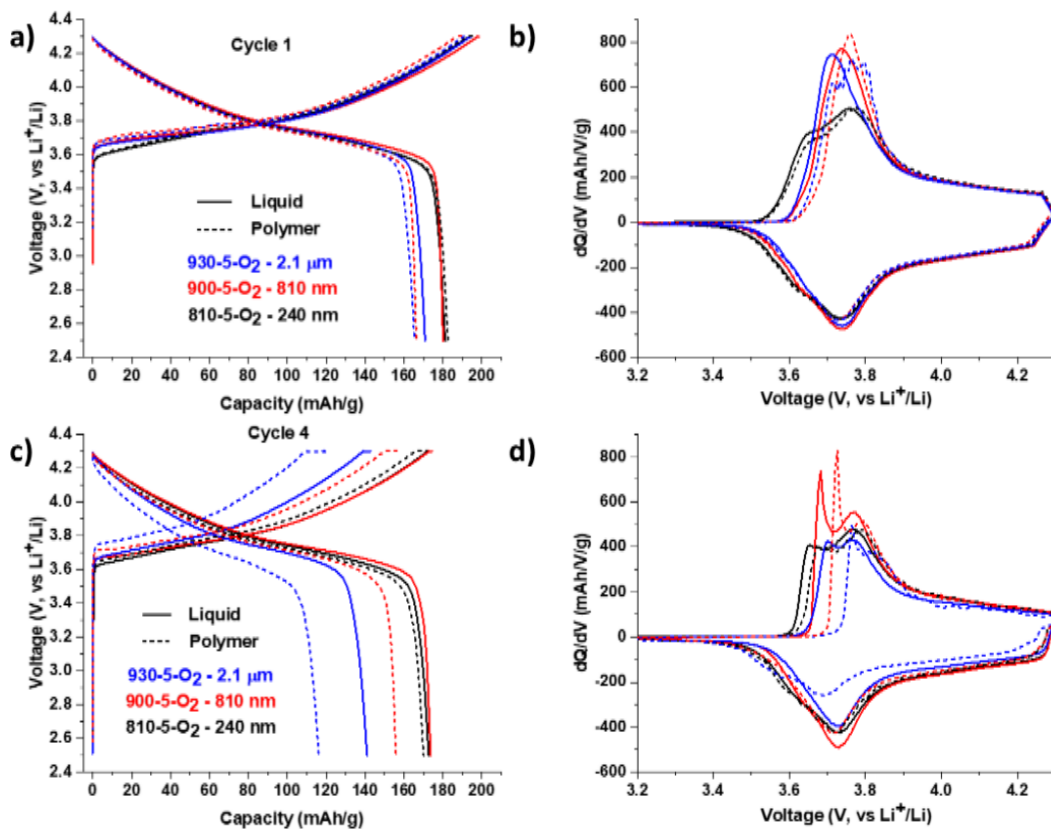


Figure 60 : Charge-discharge curves of the three samples cycled in a conventional organic liquid electrolyte and in a gelified electrolyte: 1st cycle (a) and 4th cycle (c). Corresponding $dQ/dV=f(V)$ curves for the 1st cycle (b) and the 4th cycle (d). The samples underwent three formation cycles at $C/20$, $C/10$ and $C/5$ and were then cycled at $C/5$ in the potential window 2.5-4.3V vs. Li^+/Li . The potential is maintained at 4.3V until the current becomes smaller than that corresponding to $C/85$, at the end of every charge.

The discharge capacity and irreversible capacity (IRC) obtained at the end of the 1st cycle, as well as the discharge capacity obtained during the 4th cycle are gathered in Table 21, for the three electrode materials and the two types of electrolytes. The evolution in performances

according to changes in the particles' size is similar in both types of batteries, using a liquid organic electrolyte and a gelified electrolyte. The performance tends to decrease with the increase of the particles' size on one side and in gelified electrolyte versus the conventional organic liquid electrolyte on the other side, as highlighted especially in Figure 60c-d by increasing voltage polarization for larger particles' sizes and even more in gelified electrolyte. The larger the polarization, the longer is the duration of the constant voltage step. Beyond these observations, it is worth mentioning that the performances are very similar for the powders showing 240 and 810 nm particles' sizes (the samples 810-5-O₂ and 900-5-O₂, respectively) in the conventional liquid electrolyte. Furthermore, the 240 nm primary particles deliver the best and similar performances in both electrolytes: a discharge capacity of ~182 mAh/g and an IRC of ~6.5%.

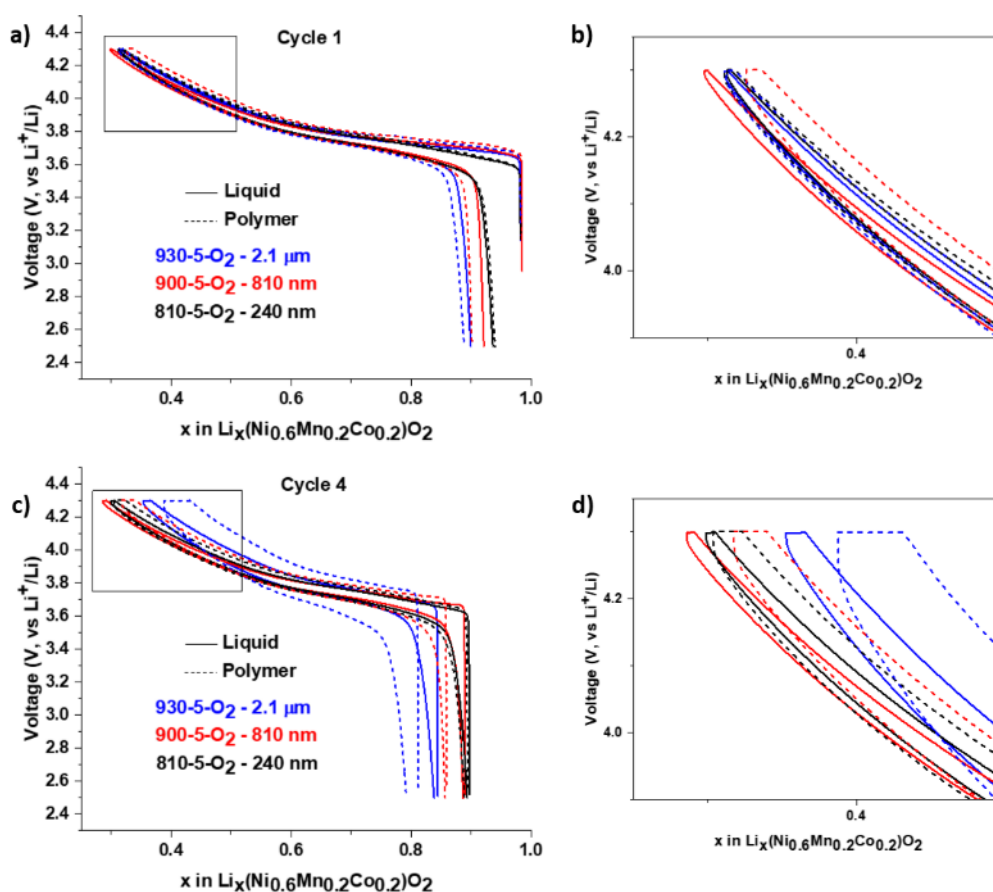


Figure 61 : Cycling curves obtained for the three samples in an organic liquid electrolyte and in a gelified electrolyte: 1st cycle (a, b) and 4th cycle (c, d). The samples were cycled at C/5 in the potential window of 2.5-4.3V vs Li⁺/Li, after three formation cycles at C/20, C/10 and C/5. The potential is maintained at 4.3V (constant voltage step) until the current becomes smaller than that corresponding to C/85, at the end of every charge. The performances delivered by the 240 nm particles are identical in both types of electrolytes, while those of the 2.1 μm particles decrease rapidly in gelified electrolyte with a significant polarization increase.

Table 21 : 1st and 4th discharge capacities and irreversible capacities percentage (IRC, %) obtained upon cycling of the 3 samples versus Li metal in conventional organic liquid and gelified electrolytes.

			C/20 ; 2.5-4.3V, 1 st formation cycle				C/5 ; 2.5-4.3V, cycle 4	
			Liquid electrolyte		Gelified electrolyte		Liquid electrolyte	Gelified electrolyte
Sample	%Ni _{Li}	Average primary particle size	Discharge capacity (mAh/g)	IRC (%)	Discharge capacity (mAh/g)	IRC (%)	Discharge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)
930-5-O ₂	1.8	2.1 μm	171	12	165	14	141	116
900-5-O ₂	1.5	810 nm	180	9	166	13	174	156
810-5-O ₂	1.8	240 nm	181	7	183	6	173	170

Figure 62 shows the evolution of the discharge capacities delivered by the 3 samples after a larger number of cycles, 53 cycles were performed in the gelified electrolyte and 105 cycles in the conventional organic liquid electrolyte. Figure 62 reveals that the reversible discharge capacity decreases continuously upon cycling of the three samples, whatever their particles' size, in the conventional electrolyte, with a loss of capacity smaller than 36% after 100 cycles and in good agreement with the results we recently reported.²⁷⁸ When cycled in the gelified electrolyte, much lower performances are obtained as already discussed, with a first rapid drop during the first three cycles and a second rapid drop of the reversible discharge after less than 50, 30 and 20 cycles for the 810-5-O₂, 900-5-O₂ and 930-5-O₂ samples respectively as highlighted in Figure 62 and in Figure 63. It is interesting to highlight that despite the cycling is performed at room temperature and at a rather fast rate of C/5, performances are similar in gelified electrolyte as in conventional organic liquid electrolyte for the sample 810-5-O₂ with 240 nm particles' size during the 40 first cycles.

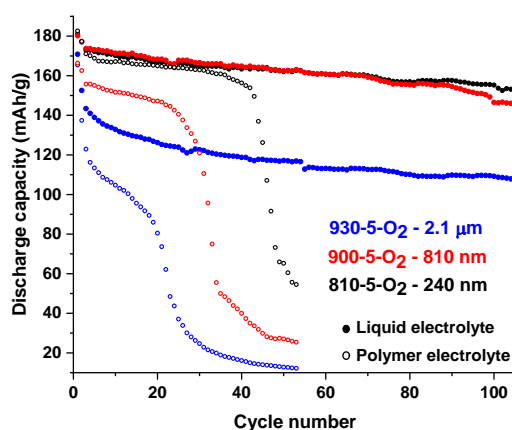


Figure 62 : Evolution of discharge capacities delivered by the 3 samples cycled versus Li metal in conventional organic liquid and gelified electrolyte. The samples were cycled at a C/5 rate, in the potential window 2.5-4.3V after 3 formation cycles at C/20, C/10 and C/5. A constant voltage step is performed at end of every charge until the current becomes smaller than that corresponding to a C/85 rate.

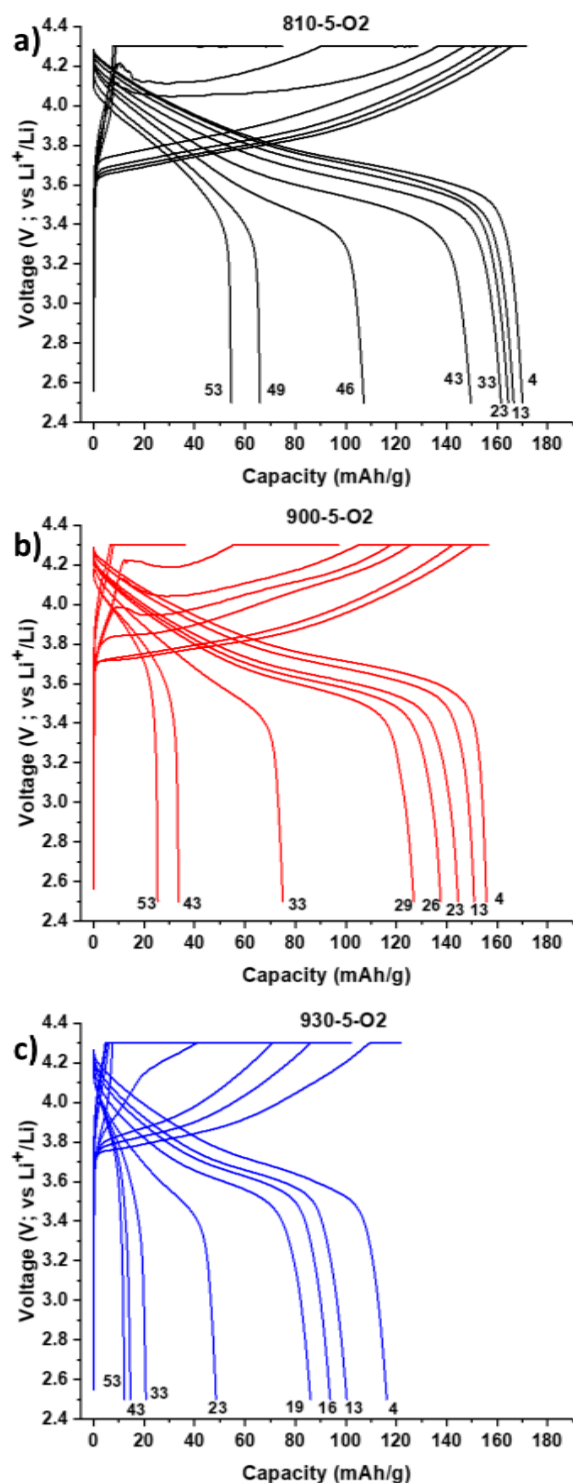


Figure 63 : Evolution of the charge-discharge curves for the 3 samples cycled in the gellified electrolyte versus Li metal, at least for cycles 4, 13, 23, 33, 43 and 53, illustrating the capacity drop and polarization increase.

In order to get more insight into the reactivity of the 3 materials, showing different particle sizes ranging between 240 nm and 2.1 μm , different analyses were carried out to characterize the

electrodes recovered after cycling in both types of electrolytes: after 10 cycles (after the 3 formation cycles) and after 105 (or 53) cycles at the end of the charge (EOC) or of the discharge (EOD). They were first observed by SEM to compare their morphologies and determine if some of them contained more fractures than others, that could reflect more important mechanical strains. The electrodes were then investigated by XPS analyses to study the electrode/electrolyte interface composition.

III.3.4. Electrodes morphology analysis after cycling

As shown in Figure 64 (left) the morphology of the agglomerates made of 2.1 μm or 240 nm size particles is not affected after cycling in the conventional electrolyte, showing that the particles and the agglomerates keep good integrity and that the large number of cycles doesn't have a significant impact on their morphology. Nevertheless, when observing the electrodes at lower magnification, the electrodes made with 240 nm size particles (Figure 64g-i left) seem to become slightly more porous after cycling, regardless of the state of charge or discharge. These 240 nm particles seem to be also covered by a thick layer after 10 or 105 cycles compared to the OCV ones (Figure 64j-l left). Figure 64d-f (left) suggest that no cracks are observed within the large 2.1 μm size particles after 10 or 105 cycles in liquid electrolyte, even in the charge state (EOC) of the battery, in good agreement with the composition of the layered oxide NMC622 and with the potential window limited to 4.3 V vs Li⁺/Li. Indeed, intragranular cracks were previously observed in NMC 811 layered oxides, richer in Ni and prone to undergo huge volume variations in the highly deintercalated state,^{83,85,108,109} and especially in a wider potential window (≥ 4.45 V vs Li⁺/Li).^{103,107} The same comparison is made for electrodes cycled in the gelified electrolyte in Figure 64 (right). As shown especially in Figure 64d-f (right), a part of the gel remains within the electrodes even after the washing protocol making difficult to figure out if cracks are formed within the large 2.1 μm size particles after 10 or 50 cycles in the potential window 2.5-4.3V vs Li⁺/Li. The electrodes appear to keep good integrity after their cycling in gelified electrolyte, as in the conventional organic liquid electrolyte. As the formation of the gel is performed after assembling the cell, the electrolyte in its liquid state fills the porosity of the electrodes as well as that of the separator, and then the increase of the temperature to 60°C allows creating an interpenetrated network of the gel electrolyte within the solid-state batteries.

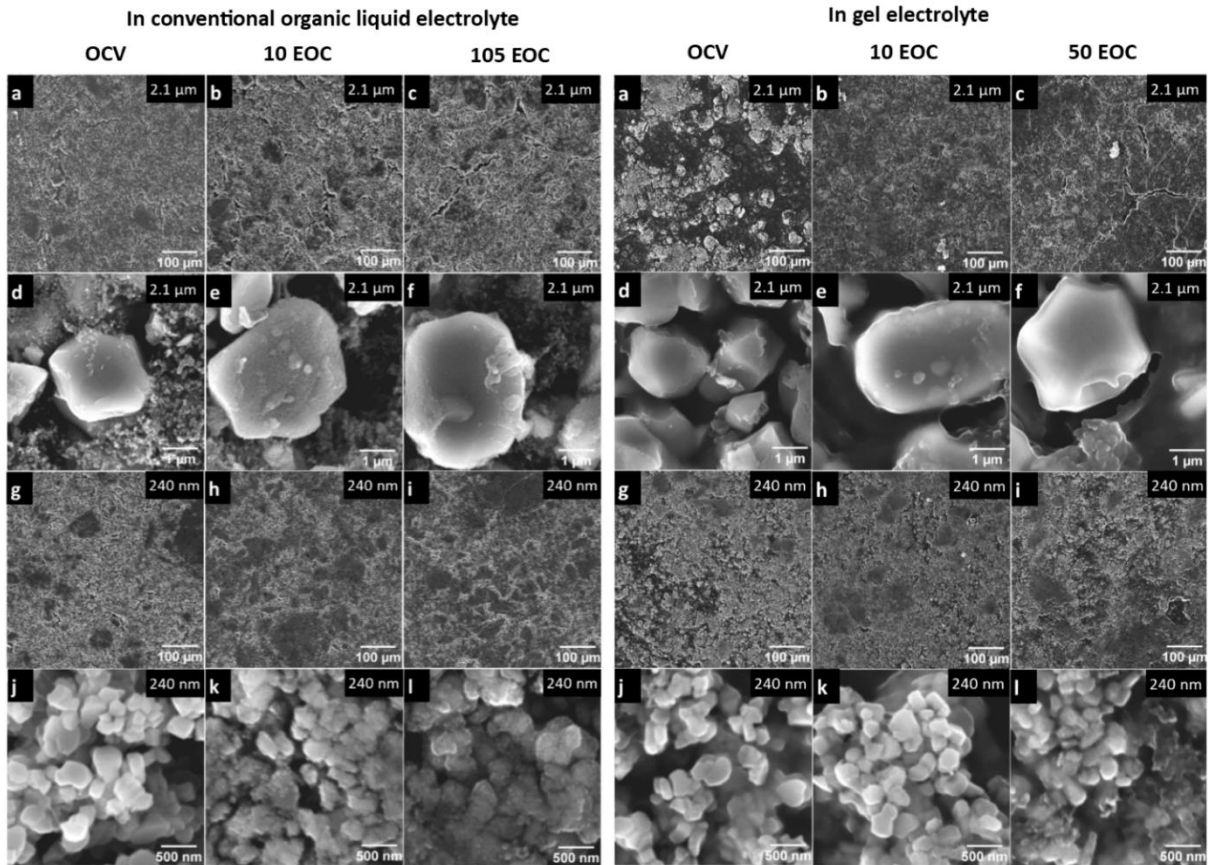


Figure 64 : Electrodes morphology observed by SEM after being exposed to the electrolyte (conventional organic liquid electrolyte on the left and gelified electrolyte on the right): in the pristine state without cycling (OCV) (a, d, g, j), after 10 cycles at the end of charge (EOC) (b, e, h, k) and after 105 (or 50) cycles at the end of charge (EOC) (c, f, i, l). SEM images observed for 2.1 μm size particles (a-f) and for 240 nm size particles (g-l) are compared.

In order to get more insight into the volume of the electrodes, cross sections were analysed by SEM. Figure 65 compares cross sections of electrodes made with 2.1 μm and 240 nm size particles, after their contact with a conventional organic liquid electrolyte (left side of the figure) and with a gelified electrolyte (right side of the figure). Figure 65 gives the comparison of the pristine state before cycling, with that observed at the end of the charge after 105 (or 50) cycles. These cross sections allow showing a good distribution, on the left of the PVdF binder, carbon black and active material in the volume of the electrodes, and on the right of the same components with in addition the gelified electrolyte. As shown in Figure 66, it appears that the penetration of the gel is probably not achieved in the intergranular spaces (red arrows) within the aggregates of large 2.1 μm size particles, whereas it is for 240 nm size particles. It could be one of the origins of the lower performance of the 930-5- O_2 sample (2.1 μm size particles) in all these solid-state batteries (Figure 62). Indeed, this smaller “wettability” by the gelified electrolyte induces, combined with larger particle sizes, diffusion limitations.²¹³

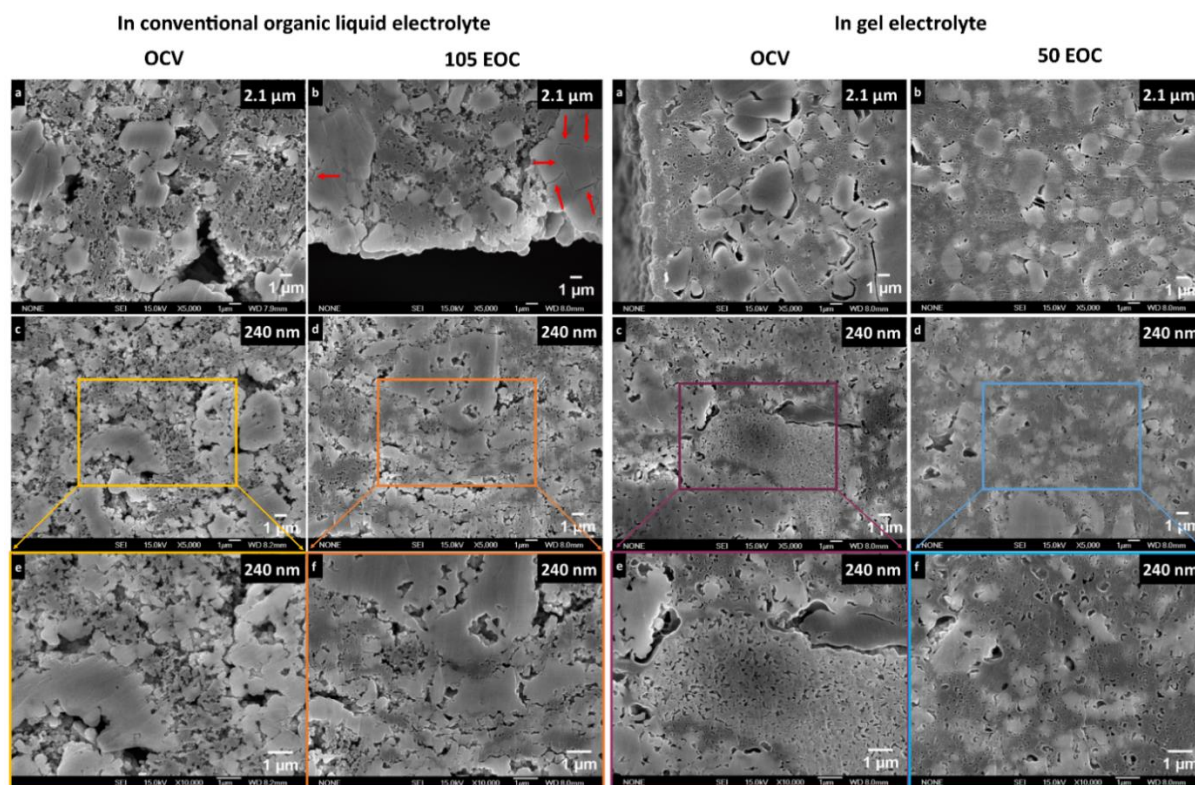


Figure 65 : Observation by SEM of cross sections of electrodes after being put in contact with the electrolyte (conventional organic liquid electrolyte on the left and gelified electrolyte on the right): in the pristine state without cycling (OCV) (a, c, e) and after 105 (or 50) cycles at the end of the charge (EOC) (b, d, f). SEM images of electrodes made with 2.1 μm size particles (a, b) and 240 nm size particles (c and d, and their magnification in e and f respectively) are compared. The red arrows emphasize the limited number of intergranular spaces in the aggregates of the 2.1 μm primary particles after cycling in liquid electrolyte (to be compared with the numerous intergranular spaces observed after cycling in gel electrolyte in Figure 66).

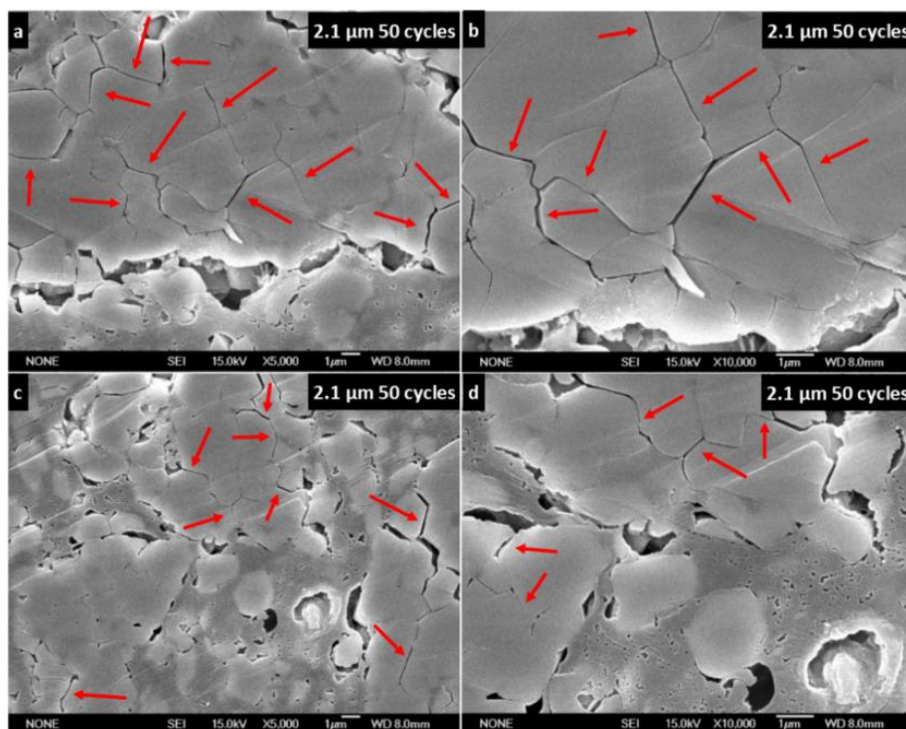


Figure 66 : Cross sections of electrodes made of 2.1 μm size particles and observed by SEM after 50 cycles at the end of charge (EOC) in the gelified electrolyte. b and d are magnifications of a and c respectively. In the intergranular spaces highlighted by the red arrows in the aggregates of large particles, it appears that the penetration of the gel was not achieved. Reasonably, it could be at the origin of the lower performance of the 930-5- O_2 sample (2.1 μm size particles) in all these solid-state batteries.

III.3.5. XPS analysis of the positive electrode/electrolyte interface after cycling

XPS analyses were performed on these electrodes made from the 930-5- O_2 (2.1 μm particles), 900-5- O_2 (810 nm particles) and 810-5- O_2 (240 nm particles) samples after their cycling in the conventional organic liquid electrolyte and in the gelified electrolyte, in order to compare the nature of the interface. Electrodes were analysed after being exposed to the electrolyte without cycling (OCV), after 10 cycles at the end of charge and discharge (10 EOC and 10 EOD respectively) and after 105 (or 50) cycles at the end of charge and discharge (105 (50) EOC and 105 (50) EOD respectively). Pristine electrodes were also analysed for comparison. The comparison of all these XPS spectra is given in Figure 67, as an example for the 810-5- O_2 sample showing 240 nm particles. The results obtained from the quantitative analysis of the spectra collected for the 810-5- O_2 electrode recorded after 10 cycles at the end of the charge (810-5- O_2 - 10 EOC liq) are given in details in Table 22 as an example.

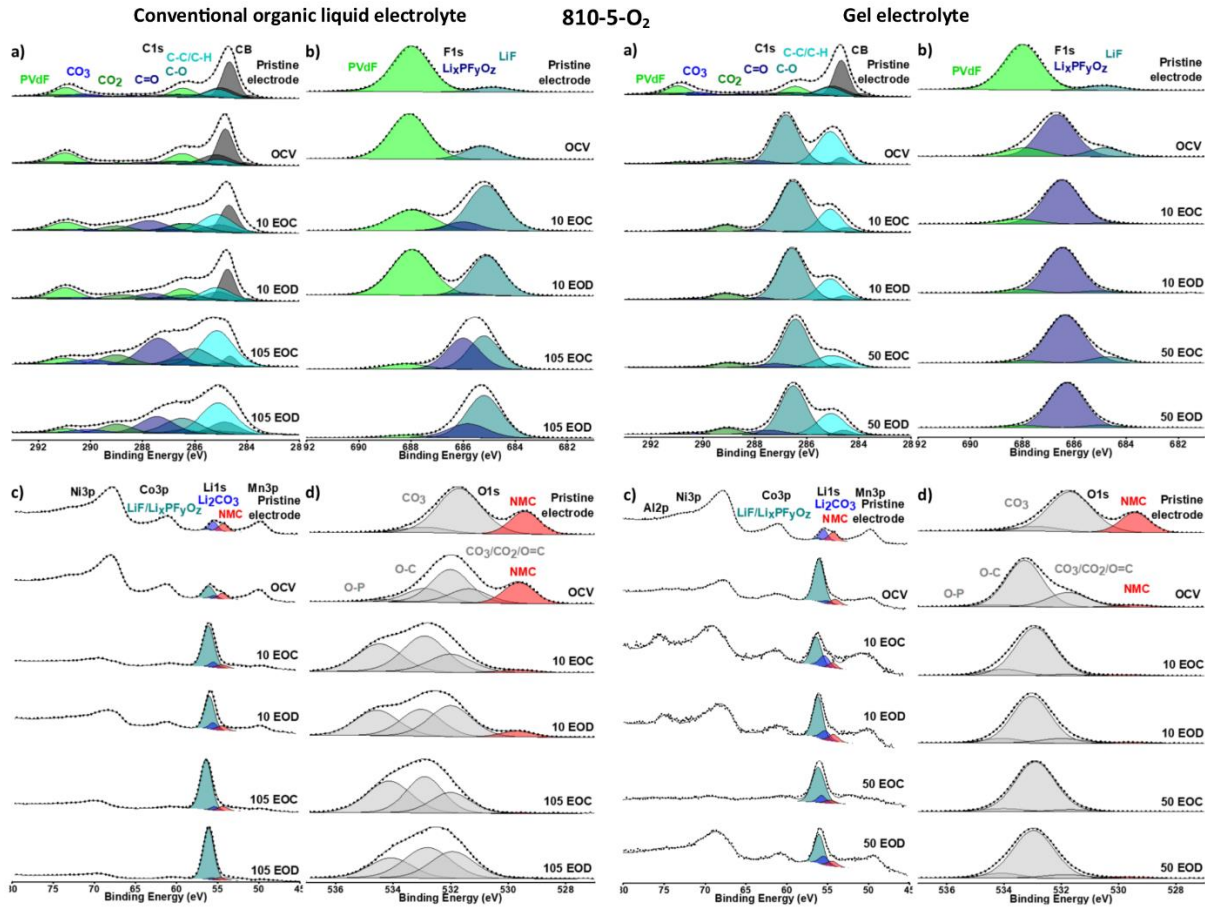


Figure 67 : C1s (a), F1s (b), Li1s, Ni3p, Co3p, Mn3p (c) and O1s (d) XPS spectra collected for electrodes made of 240 nm particles (810-5-O₂ sample) cycled in the conventional organic liquid electrolyte (left) and in the gelified electrolyte (right). The spectra obtained after 10 cycles and 105 (or 50) cycles at the end of charge and discharge are compared to those obtained for the pristine and OCV electrodes.

As the two types of electrolytes (organic liquid and gelified) contain LiPF_6 as salt and carbonate-type constituents, the compounds expected to compose the degradation layer localized at the interface between the electrode and the electrolyte are the same as those already identified in our recent work on these NMC622 type compounds²⁷⁸: LiF and $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ -type species, as well as carbonaceous and oxygenated species. We thus focused on the analysis of the C1s, F1s, Li1s, Ni3p, Co3p, Mn3p and O1s XPS spectra as their combination allows getting more insight into the degradation of the solvents and of the salt, but also on the degree of coverage of the pristine electrode by degradation products.

In good agreement with the presence of additives (carbon black and binder) additional components are observed in the spectrum of the pristine electrode versus that given in Figure 59 for the powder. In the C1s spectra, two contributions located at 286.5 eV and 291.0 eV were attributed to CH_2 and CF_2 chemical environments of the PVDF binder, respectively. The signature of the carbon black in the electrode is also well characterized by a set of black peaks,

represented in Figure 68. The F1s spectrum is composed of two contributions, one from the PVDF binder located at 688.0 eV and attributed to the CF_2 environments and a very small contribution at 685.2 eV attributed to LiF .^{259,260} A new component also appears at 56.1 eV under the Li1s peak according to LiF species. In comparison with the Figure 59, we can note a decrease of the contribution of the O_{NMC} component (from 30% to 20%) in the whole O1s spectrum corresponding to the presence of oxygenated species coming from the electrode formulation.

Table 22 : XPS quantitative analyses of the 810-5- O_2 electrode (240 nm particles) after 10 cycles at the end of the charge in the conventional organic liquid electrolyte.

Peak	Attribution	BE (eV)	At. %
C 1s	C-C/C-H	285.1	6.9
	C-O	286.3	3.8
	C=O	287.7	4.5
	CO_2	289.0	1.9
	CO_3	290.3	0.8
	CH_2 (PVDF)	286.5	3.1
	CF_2 (PVDF)	291.0	3.1
	CB	284.7	5.7
	CB	283.9	0.4
	CB	291.0	1.4
	CB	286.5	2.2
	CB	285.0	2.9
	CB	286.0	0.2
F 1s	LiF	685.1	11.9
	$\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$	686.0	2.1
	CF_2 (PVDF)	688.0	6.5
Li 1s	NMC	54.5	2.2
	Li_2CO_3	55.5	2.5
	$\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$	56.1	24.3
O 1s	NMC	529.7	0.3
	$\text{CO}_3, \text{CO}_2, \text{O}=\text{C}$	532.0	2.5
	O-C	532.9	5.0
	O-P	534.5	3.8
Ni 3p	Ni	68.0	0.3
Mn 3p	Mn	50.0	0.3
Co 3p	Co	61.0	0.1
P 2p _{3/2-1/2}	$\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$	135.0	1.5

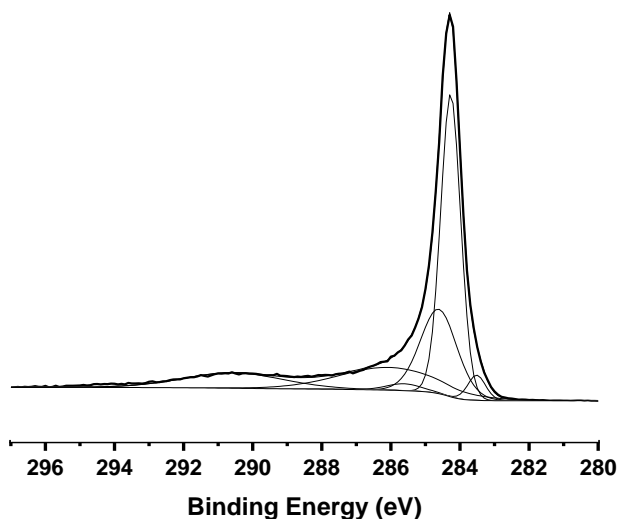


Figure 68 : XPS signature of the carbon black used in our electrodes formulation

III.3.5.1. Cycling in the conventional organic liquid electrolyte

After OCV, the contribution of LiF in the F1s spectrum slightly increases, which is correlated with the increase of the component at 56.1 eV under the Li1s peak according to LiF species. The oxygen function linked to solvent degradation like CO_2 or $\text{O}=\text{C}$ species on one side and to C-O species^{259,260} on the other side are associated to the peaks at 531.9 eV and 532.9 eV, respectively. A very low amount of phosphate species has been also deposited after OCV (less than 1 at.%). No other modification has been reported.

Now, we follow the evolution in the core peaks spectra associated to the deposition of species on the electrode surface upon cycling at different stages (Figure 67-left, Table 23), especially to investigate the impact of the particles size on the degradation products and the covering in the conventional organic liquid electrolyte.

In the F1s spectra (Figure 67b-left), the cycling is concomitant with the appearance of a third component at 686.1 eV associated to the deposition of $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species, which is more quantitative for the 810-5- O_2 sample (6.8 at.% at the end of discharge after 105 cycles). We also note a large increase of the LiF component, coming from the electrolyte salt decomposition (from 3.8 to 18.0 at.% after 105 cycles for the component at 685.1 eV). Concomitantly, a corresponding increase of the LiF/ $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ component in the Li1s spectra at 56.2 eV is observed (from 8.4 for the OCV to 38.9 at.% after 105 cycles).

The O1s and C1s spectra are also modified after cycling, due to the degradation of electrolyte salt and solvents. For O1s spectra, the O_{NMC} component at 529.6 eV tends to disappear (from 20% to 2% of the O1s signal) while the contribution of the components at higher binding energy (532.0 eV, 533.0 eV and 534.3 eV) is continuously increasing as the covering increases along the cycling. The formation of oxygenated fluorophosphates species corresponds to the peak at 534.3 eV.

All along the cycling, the contributions in the C1s spectra located at 285.1, 286.4, 287.5 and 288.9 eV assigned to C-C/C-H, C-O, C=O and O-C=O environments respectively are increasing according to the solvents degradation. From the direct observation of these spectra, we can easily detect a slight consumption of the degradation species at the end of each discharge.

The comparison of the results obtained for the three materials cycled in the conventional organic liquid electrolyte are summarized in Figure 69a-c and in Table 23. Only the most interesting values obtained from those quantitative analyses are discussed hereafter. The atomic percentages contribution of each element associated to the electrode composition and to degradation species are gathered into three different categories: carbon black; LiF/Li_xPF_yO_z species containing the LiF and Li_xPF_yO_z contributions in Li1s and F1s and the phosphate contributions; and carbonaceous species comprising the remaining contributions in C1s spectra (i.e. contributions that are not carbon black nor PVDF), the remaining contributions in O1s spectra (i.e. contributions that are not NMC nor phosphate species) and the Li₂CO₃ contribution in Li1s spectra.

First, the amount of LiF/Li_xPF_yO_z species is increasing along the cycling reflecting an important degradation of the LiPF₆ at the surface. We note a significantly larger amount of those species at the surface of the 240 nm particles (810-5-O₂ sample) especially after 105 cycles. The salt degradation is decreasing as the particles size is increasing (after 105 cycles at the end of charge: 64.6 at.% for the 810-5-O₂, versus 45.4 at.% for the 900-5-O₂ and 42.6 at.% for the 930-5-O₂ samples). Consequently, the evolution of the carbon black and carbonaceous species surface composition is affected as the amount of those two species are less observed for the sample with smaller particles (810-5-O₂ sample).

We found that the atomic percentages of carbonaceous species are increasing with the particles size and along the cycling. For example, after 105 cycles at end of charge, we report 25.7 at.%, 38.0 at.% and 40.4 at.% for, respectively, the 810-5-O₂, 900-5-O₂ and 930-5-O₂ samples.

For the carbon black (CB), the tendency is an increase of its covering by the SEI during cycling, this covering being thicker for smaller particles (1.6 at.% for 240 nm particles (810-5- O_2 sample) after 105 cycles at end of charge for example, versus 7.9 at.% and 8.1 at.% for the 810 nm (900-5- O_2 sample) and the 2.1 μm particles (930-5- O_2 sample) respectively).

Table 23 : Comparison of the contributions in atomic percentages of carbon black (CB), $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species and carbonaceous species extracted from the global quantitative analyses performed from XPS spectra of the 810-5- O_2 , 900-5- O_2 and 930-5- O_2 electrodes cycled in the conventional organic liquid electrolyte during 10 and 105 cycles and recovered at the end of charge and discharge (referenced as “10 EOC liq”, “10 EOD liq”, “105 EOC liq” and “105 EOD liq” respectively). They are compared to the contributions obtained for the pristine and OCV electrodes (exposed to the electrolyte without cycling for that latter).

		Pristine electrode	OCV liq	10 EOC liq	10 EOD liq	105 EOC liq	105 EOD liq
Carbon black (CB)	930-5-O_2 (2.1 μm)	38.5	35.2	20.8	22.3	8.1	8.1
	900-5-O_2 (810 nm)	38.9	36.3	26.7	23.4	7.9	9.6
	810-5-O_2 (240 nm)	34.5	30.4	12.8	18.5	1.6	4.2
$\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$	930-5-O_2 (2.1 μm)	2.6	16.2	28.6	26.8	42.6	39.1
	900-5-O_2 (810 nm)	2.9	11.3	17.7	32.5	45.4	44.2
	810-5-O_2 (240 nm)	2.3	13.2	43.6	26.7	64.6	67.7
Carbonaceous species	930-5-O_2 (2.1 μm)	23.3	20.1	28.2	26.4	40.4	43.7
	900-5-O_2 (810 nm)	23.3	21.0	27.1	26.6	38.0	39.0
	810-5-O_2 (240 nm)	25.3	18.6	27.9	27.4	25.7	22.6

We thus identify that the covering of the electrode material by the SEI is less important for larger particles as for the 930-5- O_2 sample (2.1 μm). As shown in Table 17, the increase of particle size allows the decrease of the specific surface area which limits the parasitic reactions

at the electrode/electrolyte interface, thus reducing the amount of degradation products formed in the SEI and limiting the covering of the electrode.²⁷⁸ These XPS results show that the amount of LiPF₆ and solvent degradation products deposited at the surface of the electrodes during the cycling depends on the particle size, i.e., the degradation products of the LiPF₆ are much more represented in the SEI of smaller particles electrode material whereas the SEI of larger particles electrode material contain a larger proportion of solvents degradation products.

III.3.5.2. Cycling in the gelified electrolyte

The C1s, F1s, Li1s, Ni3p, Co3p, Mn3p and O1s XPS spectra obtained for the 810-5-O₂ electrodes after their cycling in the gelified electrolyte are shown in Figure 67-right as an example. The spectra were decomposed in the same way as previously described. The complete quantitative analysis achieved for the spectra collected for the 810-5-O₂ electrode recovered after their cycling for 10 cycles and at the end of the charge (810-5-O₂ - 10 EOC gel) are given in Table 24 as an example. The results obtained from those analyses are compared for the three samples in Figure 69d-f and in Table 25, as for those obtained in the conventional organic liquid electrolyte. Moreover, we can notice, for some electrodes, a slight content (<1 at.%) of Aluminium which origin is not known but that could come from the current collector.

We remark that, for the three materials, a much larger quantity of carbonaceous species (especially C-O species located at 286.6 eV) was found at the surface of the electrodes, regardless of the particles morphology, as soon as they were exposed to the electrolyte (from 24.3 at.% for the pristine electrodes to 69.0 at.% for the OCV electrodes). This could be explained by the thin layer of gel, observed by SEM (Figure 64d-f and 63j-l), which remains at the surface of the electrodes after DMC washing. Thus, the components associated to the electrode material (O_{NMC}, C_{PVdF}, F_{PVdF} and CB) are very quickly not discernible anymore on the XPS spectra. As an example, the carbon black contributions are decreasing from 36.7 at.% for the pristine electrodes to 2.5 at.% for the OCV electrodes (Table 25).

In that condition, we can only investigate the LiPF₆ degradation of the gelified electrolyte along the cycling regarding the particles size of the NMC622 electrodes.

Table 24 : XPS quantitative analyses of the 810-5- O_2 electrode (240 nm particles) after 10 cycles at the end of the charge in the gelified electrolyte (10 EOC gel).

Peak	Attribution	BE (eV)	At. %
C 1s	C-C/C-H	285.1	12.4
	C-O	286.5	34.5
	C=O	288.0	1.3
	CO_2	289.1	3.6
	CO_3	290.0	0.4
	CH_2 (PVDF)	286.4	0.6
	CF_2 (PVDF)	290.9	0.6
	CB	284.5	2.0
	CB	283.7	0.2
	CB	290.8	0.5
	CB	286.3	0.7
	CB	284.8	1.0
	CB	285.8	0.1
F 1s	LiF	684.7	0.2
	$\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$	686.5	10.0
	CF_2 (PVDF)	688.1	1.1
Li 1s	NMC	54.4	0.8
	Li_2CO_3	55.4	0.9
	LiF/ $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$	56.4	3.0
O 1s	NMC	529.8	0.5
	$\text{CO}_3, \text{CO}_2, \text{O}=\text{C}$	531.8	1.5
	O-C	532.9	17.5
	O-P	534.0	2.9
Ni 3p	Ni	68.0	0.3
Mn 3p	Mn	50.0	0.3
Co 3p	Co	61.0	0.1
P $2p_{3/2-1/2}$	$\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$	135.0	2.7
S $2p_{3/2-1/2}$	S	165.0	0.3

Table 25 : Comparison of the contributions in atomic percentages of carbon black (CB), $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species and carbonaceous species extracted from the global quantitative analyses performed from XPS spectra of the 810-5- O_2 , 900-5- O_2 and 930-5- O_2 electrodes cycled in the gelified electrolyte for 10 and 50 cycles and recovered at the end of charge and discharge (referenced as “10 EOC sol”, “10 EOD sol”, “50 EOC sol” and “50 EOD sol” respectively). They are compared to the contributions obtained for the pristine and OCV electrodes (exposed to the electrolyte without cycling for that latter).

		Pristine electrode	OCV gel	10 EOC gel	10 EOD gel	50 EOC gel	50 EOD gel
Carbon black (CB)	930-5- O_2 (2.1 μm)	38.5	0.7	2.3	1.6	0.8	1.1
	900-5- O_2 (810 nm)	38.9	0.7	0.4	0.8	0.9	4.3
	810-5- O_2 (240 nm)	34.5	4.3	4.5	3.7	4.0	4.1
$\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$	930-5- O_2 (2.1 μm)	2.6	27.6	39.4	21.9	40.9	29.4
	900-5- O_2 (810 nm)	2.9	25.0	26.0	24.9	47.4	39.4
	810-5- O_2 (240 nm)	2.3	23.3	18.9	20.4	31.1	20.9
Carbonaceous species	930-5- O_2 (2.1 μm)	23.3	68.3	51.4	70.9	54.1	65.8
	900-5- O_2 (810 nm)	23.3	71.5	71.5	68.0	48.2	52.2
	810-5- O_2 (240 nm)	25.3	66.4	72.2	72.4	62.5	71.3

Although the degradation products may be hidden by the remaining gel layer at the surface of the electrodes, the proportions of $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species are similar after 10 or 50 cycles and increase less sharply than for the liquid electrolyte (18.9-31.1 at.%, 24.9-47.4 at.% and 21.9-40.9 at.% for respectively the 810-5- O_2 , 900-5- O_2 and 930-5- O_2 samples) showing a probable more moderate degradation of the LiPF_6 at the surface and a relatively stable electrode/electrolyte interface. The results exhibit a lower degradation of the polymer electrolyte for the 240 nm particles sample regardless of the cycle number and state of charge according to the atomic percentages evolution of the $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species (31.1 at.%, 47.4 at.% and 40.9 at.% for, respectively, the 810-5- O_2 , 900-5- O_2 and 930-5- O_2 samples, at end of charge of the 50th cycle for example).

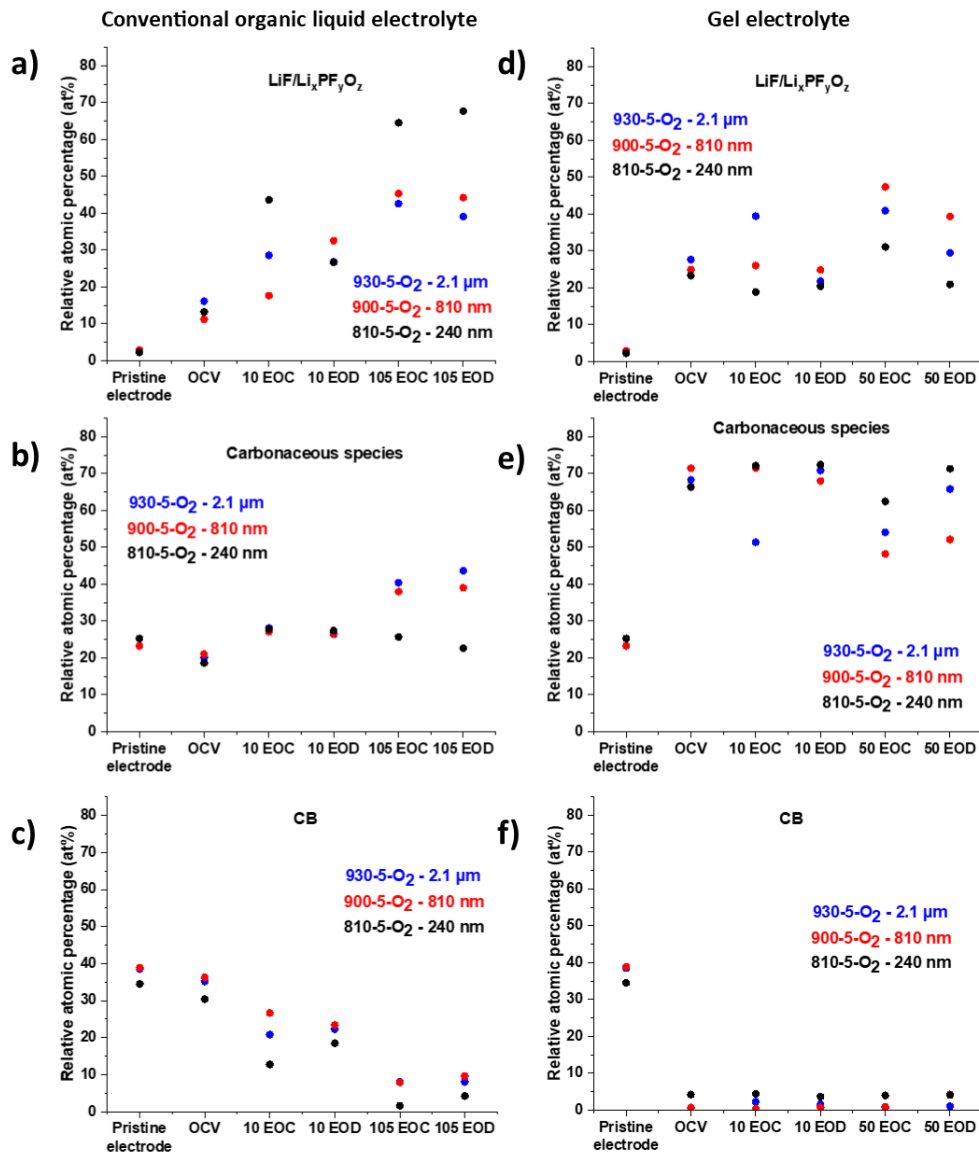


Figure 69 : Evolution of the amount of $\text{LiF/Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species (a, d), carbonaceous species (b, e) and carbon black proportions (c, f) depending on the state of charge and discharge in the conventional organic liquid electrolyte (a-c) and in the gelified electrolyte (d-f). These amounts were determined from the quantitative analyses of the XPS spectra collected for the 240 nm (black dots), 810 nm (red dots) and 2.1 μm size particles (blue dots).

Those results show that, for very different particles size from 240 nm to 2.1 μm, the composition of the electrode/gel electrolyte interface does not differ much from one material to another. It is also not very different from the one observed in the liquid electrolyte so the nature of the degradation products cannot explain the capacity drop observed for the 3 samples after a given number of cycles (Figure 62). Also, as the SEI compositions after 50 cycles, i.e. after the capacity drop, is not that different from those after 10 cycles, this rapid capacity drop may not be caused only by the degradation of the electrolyte on the positive electrode side. The reactivity of the gel versus the Li metal electrode and the possible formation of Li dendrites have to be considered to explain this capacity drop. Further studies are needed to better understand the

reactivity between the Li metal negative electrode and the gel electrolyte. To this end, a similar study of the Li metal negative electrode/gel electrolyte interface at different states of charge along cycling, like the one we performed on the positive electrode side, could be interesting to perform.

To support the hypothesis that the reaction between the gelified electrolyte and the lithium metal electrode is responsible for the capacity drop, a complementary cycling test was performed in the gelified electrolyte with an 810-5-O₂ electrode. As shown in Figure 70, a coin cell was cycled in the same conditions as those previously described (C/5 rate; in the potential window of 2.5-4.3V vs. Li⁺/Li after 3 formation cycles at room temperature at C/20, C/10 and C/5) until the capacity drop occurs after 53 cycles. It was dismantled, the positive electrode was recovered, washed with DMC and put back in a new coin cell with a new separator and Li negative electrode, to see if the performances could be improved or recovered when the Li metal/gelified electrolyte interfaces are renewed. The first discharge capacity obtained in the new coin cell is significantly improved compared to the discharge capacity delivered at the end of the previous cycling: 126 mAh/g vs. 52 mAh/g. This shows that renewing the Li metal/gelified electrolyte interfaces has a significant beneficial effect over the electrochemical performances so the reactivity at the negative electrode side has an actual impact on the capacity drop observed for the 3 samples. However, the capacity delivered by this new coin cell is still far from that obtained at the beginning of the pristine cycling: 126 mAh/g vs. 173 mAh/g, meaning a 27% decrease of the 1st discharge capacity between the pristine and the second cycling. Indeed, as shown by the SEM analyses previously discussed, a residual gel electrolyte layer remains at the surface of the positive electrode even after being washed with DMC. So on the contrary to the Li metal/gelified electrolyte interface, that of the positive electrode with the electrolyte could not be renewed, which could explain why the performances could be improved only to some extent.

One of the possible strategies to stabilize the interface with the Li metal and prevent the Li dendrites growth into the gel electrolyte is to improve the mechanical properties of the polymer matrix by synthesizing a composite, often by adding ceramic fillers for example (Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO), Li_{6.75}La₃Zr_{1.75}Ta_{0.25}O₁₂ (LLZTO), Li_{0.35}La_{0.55}TiO₃ (LLTO)...).^{187-190,192-195,280} The idea is to give the gel, on one hand, a high hardness to prevent the Li dendrites from penetrating inside the electrolyte and, on the other hand, a shear modulus at least twice as high as the one of Li metal (>8 GPa) to avoid increasing the surface roughness at the Li/electrolyte interface that would enhance the Li dendrites growth through the electrolyte.^{204,228} Another way to decrease the reactivity between the Li and the gelified electrolyte could be to synthesize a

surface layer to stabilize the Li metal/electrolyte interface to prevent the electrolyte degradation and maintain a good contact and conductivity at the interface.²³¹ Different kinds of surface layers can be formed: alloy interfacial layers (based on Al^{281,282}, Si²⁸³, Ge^{284,285}, Sn^{286,287}, Au²⁸⁸ for example), polymer layers (based on CPMEA ((polyethylene glycol)methyl ether acrylate)²⁸⁹, PEO (poly(ethylene oxide))²³⁵, PAN (poly(acrylonitrile))²³⁴, PEGDA (poly(ethylene glycol diacrylate))²³³ for example) or LiPON (lithium phosphorus oxynitride)²³².

This study has revealed that, despite undergoing similar degradation phenomenon, induced mostly by the reactivity between the gelified electrolyte and the negative electrode, the morphology of the positive electrode material plays an important role in those degradation reactions. Degradation reactions are mitigated for smaller particles' sizes, promoting longer cyclability and better performance.

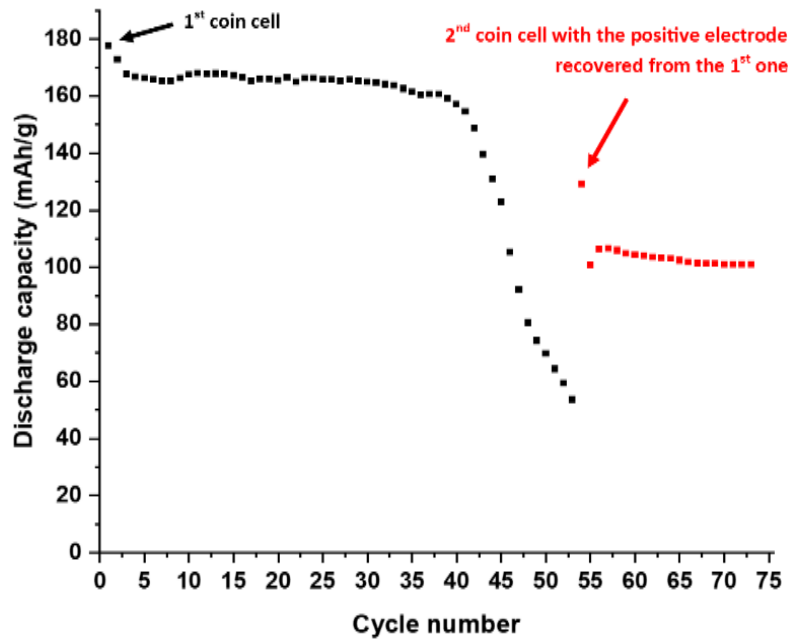


Figure 70 : Electrochemical performances of an electrode made of the 810-5-O₂ (240 nm particles) sample and cycled in the gelified electrolyte. One first coin cell was cycled (black squares) and dismantled after the capacity drop after 53 cycles, the positive electrode was recovered and reintroduced in a new coin cell (red squares).

III.4. Conclusion

Three NMC622 type layered oxide samples, with crystallographic structure close to the ideal 2D layered structure (less than 2% Ni²⁺ ions in Li⁺ sites) and with different primary particle sizes of 240 nm, 810 nm and 2.1 μm, were obtained. They were tested in coin cells vs. Li metal in a conventional organic liquid electrolyte and in a gelified electrolyte, both containing LiPF₆ as salt and carbonate type constituents. Their electrochemical performance and surface reactivity at the interface with the electrolytes were compared to identify a possible effect of the primary particle size. In the liquid electrolyte, the 240 and 810 nm particles showed good performances upon long range cycling, whereas the 2.1 μm particles showed limited performance due to diffusion limitations. Despite a larger quantity of LiF/Li_xPF_yO_z species reflecting a more important LiPF₆ degradation in the liquid electrolyte for the 240 nm particles, induced by their larger interfacial area, it is not detrimental to their performance. Only these 240 nm particles show similar performance in both electrolytes, despite a rapid loss of cyclability in the gelified electrolyte after few tens of cycles. For larger particles of 810 nm and 2.1 μm in diameter, limited discharge capacity is observed in the gelified electrolyte versus the conventional organic liquid one, with a capacity drop after a more limited number of cycles compared to the 240 nm particles. Lower amounts of LiF/Li_xPF_yO_z species were found at the surface of the 240 nm particles, regardless of the state of charge, reflecting a less important LiPF₆ degradation compared to the 810 nm and 2.1 μm particles. In both electrolytes, degradation reactions are mitigated for smaller particles' sizes, promoting longer cyclability and better performance. The similar compositions of the positive electrode/gel electrolyte interfaces between the three materials and between the beginning and the end of the cycling suggest the role played by the reactivity between the Li metal negative electrode and the gel electrolyte in these performances drop. Indeed, the recovery of a significant part of the electrochemical performances lost after the capacity drop was observed after renewing the Li metal/electrolyte interfaces. Those results suggest that the reactivity between the gelified electrolyte and the negative electrode is mostly responsible for this capacity drop observed for the three materials and that the morphology of the positive electrode material plays an important role in the degradation reactions occurring at the interface. Further studies are needed to better understand the reactivity between the gel electrolyte and the Li metal negative electrode in order to improve the performances of the batteries containing this gel electrolyte.

Chapitre IV - Dévoiler la dépendance de la morphologie sur la réactivité de l'oxyde lamellaire $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ en batteries Li-ion

IV.1. Introduction

The rapid development of the electric and hybrid vehicles industry caused an increasing demand for Li-ion batteries (LiBs) with high energy densities and low cost in the last decade. Indeed the global Li-ion cell manufacturing capacity was expected to increase between 4 and 6 times by 2021-2022 compared with 2017 levels.⁷ The demand for LiBs is still expected to increase exponentially until 2030 thanks to the democratization of electric vehicles. By 2040, 50 times more electric vehicles are expected to be on the road compared to 2018.⁷ One of the main challenges remains to find materials that can handle fast charge as the goal of the electric vehicle industry is to manage to decrease the charge duration of the vehicles to enable their use during long journeys. Layered oxides LiMO_2 (M= Ni, Mn, Co) are part of the best candidates as positive electrode materials for LiBs.⁴² Among all the possible compositions, the $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ layered oxide (NMC622) was shown to be one of the best compromises to combine the beneficial effects of the Ni, Mn and Co for good energy density, structural and thermal stability and good cyclability respectively.⁴² Many efforts have been made in the past twenty years to control the synthesis and properties of this material.^{88-95,97-99} In order to optimize their electrochemical properties, different studies have been focused on preparing them with different morphologies (i.e. particle size or shape), especially as oriented or platelet-shaped particles in order to obtain materials that can handle fast charge.^{91,97,98,105-112,290} Indeed, the platelet morphology tends to stabilize the {010} facets, that are the Li^+ ions diffusion pathways into the structure, so it enhances the alkali diffusion during cycling and increases the performances of the material.^{97,98} A further enhancement of the electrochemical performances has been observed when these platelets are radially oriented inside secondary particles as this particular morphology is the best one to maximize the access to the diffusion paths.¹⁰⁶ Such morphologies are mostly obtained by coprecipitation^{91,106-108,111,112} or hydrothermal synthesis^{97,98,105} followed by a solid-state reaction at high temperature. Regardless of the synthesis method chosen, the growth of platelet particles requires the use of a surfactant that will adsorb preferentially on specific facets of the particles and impede the growth of the particles in one particular direction.¹⁰⁸ The most usual surfactants are cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)⁹⁸, sodium dodecyl sulfate (SDS)^{97,105}, polyvinylpyrrolidone (PVP)¹¹⁰⁻¹¹² and

ammonium hydroxide (NH_4OH).^{91,106–108} NH_4OH is a reactant commonly used during coprecipitation as a chelating agent but it was shown by Hua et al. that it could also play the role of a surfactant when it is used in large amount.¹⁰⁸

In this study, NMC622 samples with platelet-shaped particles were synthesized using the NH_4OH -assisted coprecipitation method. Their electrochemical performances and reactivity were studied and compared with particles with a more conventional morphology. Indeed, despite numerous studies were already performed on NMC622 with platelet morphology. The surface reactivity versus the electrolyte of NMC622 materials, depending on their morphology, still requires to be studied for an optimization of their performance in Li-ion batteries. The aim of this work is thus to get better insight into the relationship between the particles' morphology of NMC622 materials with controlled composition and structure, their electrochemical performances and their reactivity in organic liquid electrolyte.

IV.2. Experimental section

The synthesis of $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ hydroxide was made by coprecipitation using the same synthesis protocol to that described in one of our previous works,²⁷⁸ using a 0.36 mol/L NH_4OH (Sigma-Aldrich, 28-30%) aqueous solution to obtain the transition metal hydroxide precursor of the NMC622 with conventional particles, and using a highly concentrated 5 mol/L NH_4OH aqueous solution to obtain the transition metal hydroxide precursor of the NMC622 with platelet particles of different thicknesses. Figure S-IV 1 given in IV.5. Supporting information shows the XRD patterns and SEM pictures of the mixed transition metal hydroxide precursors obtained in the two conditions. These mixed transition metal (TM) hydroxides are intimately mixed with lithium carbonate Li_2CO_3 (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) to prepare three different lithiated transition metal oxides NMC622. A thermal treatment of the $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2/\text{Li}_2\text{CO}_3$ mixture is performed at high temperature, under air, and with a Li/TM ratio of 1.05 (an additional 5 wt.% Li_2CO_3 excess is added to ensure this ratio despite Li loss during the synthesis). This slight overlithiation (i.e. $\text{Li/TM} \geq 1.05$) is required to obtain a layered structure with the smallest amount of Ni^{2+} ions in the Li sites. Two platelet-type layered oxide samples obtained at 780°C (sample 17-PL) and 810°C (sample 86-PL) are compared to a conventional material obtained at 870°C (sample 870-5-air).²⁷⁸ Figure S-IV 2 given in IV.5. Supporting information shows how the XRD patterns and morphologies of the samples evolve with the temperature of the thermal treatment, when the mixed TM hydroxide is obtained from the highly concentrated 5 mol/L NH_4OH solution. This preliminary study revealed that the higher the temperature, the less 2D is the layered structure (as shown for instance by the decreasing

(003)/(104) line intensity ratio²³) and the thicker are the platelets. These results explain the temperatures chosen for the thermal treatment to obtain the platelet-like layered oxide samples, i.e. 780°C and 810°C.

The cationic composition of the lithiated layered oxides was determined by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) (Varian ICP/OES 720 ES) and the carbon content of the powders was determined using a CHNS elemental Thermo Fischer Scientific analyser equipped with an automatic sampler. The detail protocol has already been described in a previous work.²³

To identify the phases contained in the samples and to determine the crystallographic structure of the layered oxides, powder X-Ray diffraction (XRD) patterns were recorded using a PANalytical X'Pert PRO MPD diffractometer equipped with a Cu radiation X-ray tube, and the powder neutron diffraction (NPD) patterns using the high-resolution powder diffractometer D2B at Institut Laue Langevin (ILL, Grenoble, France). The XRD patterns were collected in the angular range of 10-80°(2 θ) with 0.008° intervals, for a total acquisition time of around 35 hrs, whereas the NPD patterns were collected at room temperature with a wavelength $\lambda = 1.5947(1) \text{ \AA}$, in the angular range of 0-160° (2 θ) with 0.05° intervals, for a total acquisition time of around 5 hrs. For NPD, the powders were contained in a vanadium tube with a diameter of 8 mm. The collected XRD and NPD patterns were refined by the Rietveld method using FullProf software.²³⁹ The peaks' profiles were described by a Pseudo-Voigt function and the full width at half maximum by a Caglioti function. For the NPD patterns, due to the geometry of the diffractometer (transmission mode), a correction factor μR of 0.79 was applied to take into account the absorption of the signal.²⁴⁰ XRD patterns were also collected to study structural changes in electrode materials recovered from coin cells after cycling, using a Philips PW1820 diffractometer equipped with a Cu radiation X-ray tube. The electrodes were fixed with a Kapton tape in a hygroscopic sample-holder made of aluminium alloy and Kapton windows. The XRD patterns were collected in the angular range of 5-80°(2 θ) with 0.02° intervals, for a total acquisition time of around 10 hrs.

The particles morphology and size were observed by scanning electron microscopy (Hitachi S4500 FEG), after being metallized by gold deposition. Transmission electron microscopy (JEOL JEM-2100) and Selected Area Electron Diffraction (SAED) were performed to get information on the nature of the faces. Granulometry measurements were performed to study the morphology of the agglomerates using a Malvern Mastersizer 2000. The powders were previously dispersed in distilled water and sonicated for 1 min. Each sample was measured 3

times with 10 seconds between each measure. The results given in this article are thus an average of those 3 measurements. BET surface areas were determined using a Micromeritics 3FLEX analyser, after degassing the powders under vacuum at 90°C for 1 hr and then at 150°C for 10 hrs.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) has been used to determine the surface composition of the pristine powders using a Kratos Axis Ultra DLD spectrometer, of the pristine electrodes using an ESCALAB 250 Xi spectrometer, and of cycled electrodes using a Thermo Scientific K-Alpha spectrometer. A monochromatized Al-K α X-Ray source ($h\nu = 1486.6$ eV) has been used with a neutraliser gun to minimize surface charging. For the pristine powders, the spectral calibration was carried out using the C-C/C-H component (285.0 eV) originated from the usual surface carbon contamination in C1s core peaks. For the cycled electrodes, it was carried out using the CF_2 component (291.0 eV) originated from the PVDF polymeric binder in C1s core peaks. The peak fitting process was carried out using a non-linear Shirley-type background. The peak positions and areas were optimized by weighted least-squares calculation method using 70% Gaussian and 30% Lorentzian line shapes. The quantification of surface composition was performed using basis of Scofield's relative sensitivity factors corrected by specific values depending on the apparatus.²⁴¹ The quantification and spectra fitting were carried out using CASA XPS software.

Evaluation of the electrochemical performances was done in CR2032-type coin cells versus a lithium metal foil as negative electrode. The positive electrodes were prepared by coating a slurry on an aluminium foil as current collector. The slurry was prepared by mixing the active material with the carbon black and the polyvinylidene fluoride (PVDF, Sigma, average $M_w \approx 534000$ g/mol by Gel Permeation Chromatography (GPC)) binder (92:4:4 wt.%) in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (Sigma Aldrich, 99%). The electrolyte was 1 mol/L LiPF_6 dissolved in a mixture of dimethyl carbonate (DMC) and fluoro ethylene carbonate (FEC) in a 70/30 volume ratio. The coin cells were assembled in an argon-filled glovebox and were cycled using a VMP (Biologic) in galvanostatic mode. Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) experiments were performed at a constant current pulse of C/100 for 30 min and then rest for 15 hrs to stabilize the cell voltage between 2.5 and 4.6V. Coin cells were dismantled after cycling in an Ar-filled glovebox to recover the electrodes, which were washed 3 times with an excess of DMC and dried under vacuum.

IV.3. Results and discussion

IV.3.1. Structural and physico-chemical characterizations

Figure 71 depicts the XRD patterns collected for three different NMC622 layered oxides, two of them with platelet-type morphologies (17-PL and 86-PL) as it will be shown hereafter and the latter with a conventional morphology (870-5-air). The three samples appear from XRD as pure layered oxides; all the diffraction lines can be indexed in an $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -type layered structure described in the $R\text{-}3m$ space group. The peaks' widths are significantly larger for the platelet-type materials 17-PL and 86-PL, reflecting smaller crystallites compared to the conventional material 870-5-air, as shown by the larger Full Width at Half Maximum (FWHM) values reported in Table 26 for the (003), (104) and (110) peaks. The $I_{(003)}/I_{(104)}$ intensity ratios for the three materials are also reported in this table. The lower $I_{(003)}/I_{(104)}$ ratio obtained for the 86-PL sample reflects a less 2D layered structure compared to the two other materials.

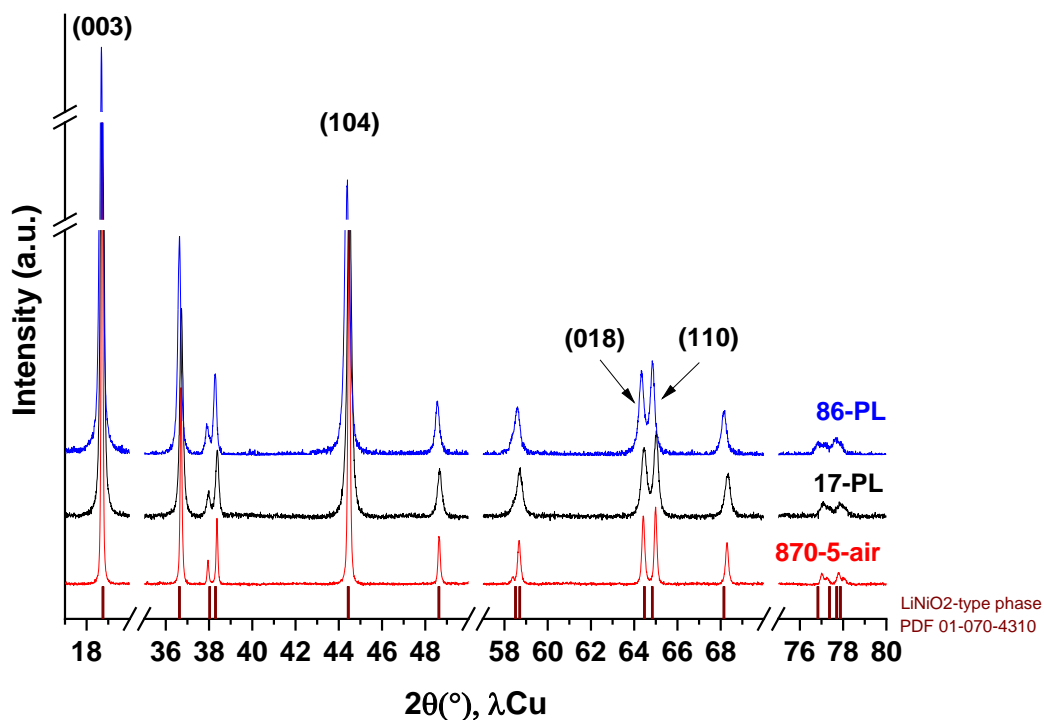


Figure 71 : X-ray diffraction patterns obtained for the platelet-type layered oxide samples synthesized at 810°C (86-PL, blue) and at 780°C (17-PL, black), compared to that of the sample of conventional morphology and obtained in regular conditions (870-5-air, red).

Table 26 : Comparison of the lattice parameters, c/a ratios, compositions and cation distributions calculated from the Rietveld refinements of the X-ray diffraction patterns.

	a (b) (Å)	c (Å)	c/a	FWHM (003)	FWHM (104)	FWHM (110)	$I_{(003)}/I_{(104)}$	Composition and cation distribution
86-PL	2.87248(9)	14.225(1)	4.9522(5)	0.16	0.21	0.25	1.52	$(\text{Li}_{0.948(3)}\text{Ni}^{2+}_{0.052(3)})$ $(\text{Ni}^{2+}_{0.262(4)}\text{Ni}^{3+}_{0.317(5)}\text{Mn}^{4+}_{0.210(1)}\text{Co}^{3+}_{0.210(1)})\text{O}_2$
17-PL	2.86658(9)	14.208(1)	4.9564(5)	0.16	0.23	0.25	1.82	$(\text{Li}_{0.973(3)}\text{Ni}^{2+}_{0.027(3)})$ $(\text{Ni}^{2+}_{0.232(4)}\text{Ni}^{3+}_{0.357(5)}\text{Mn}^{4+}_{0.205(1)}\text{Co}^{3+}_{0.205(1)})\text{O}_2$
870-5-air	2.86778(6)	14.2160(5)	4.9571(3)	0.08	0.12	0.14	1.81	$(\text{Li}_{0.966(3)}\text{Ni}^{2+}_{0.034(3)})$ $(\text{Ni}^{2+}_{0.241(4)}\text{Ni}^{3+}_{0.346(5)}\text{Mn}^{4+}_{0.207(1)}\text{Co}^{3+}_{0.207(1)})\text{O}_2$

The experimental stoichiometry in transition metals, as determined by chemical analyses performed by ICP-OES, is close to the expected one for the three samples (Table 27). The slight overlithiation required to obtain the layered structure is obtained for the three materials with Li/TM ratios larger or equal to 1. As in one of our previous works, we notice that the Li/TM ratio varies from 1.00 to 1.10 between the three samples whereas the same Li/TM ratio was used for the synthesis and the loss of Li does not seem to be linear with the increasing temperature of the thermal treatment.²⁷⁸ Note that traces of carbon (≈ 1 wt.%) were found by CHNS analyses, probably associated to the presence of Li_2CO_3 coming either from the Li precursor used in excess during the synthesis or from the reaction of the material with air after the synthesis.^{244–246} This amount of carbon does not evolve continuously with the thermal treatment temperature nor the Li/TM ratio.

In the layered oxide type structures, it is known that some transition metal ions can be present in the lithium site, reducing the 2D character of the material.^{76,77,95,247–249} In such case, the amount and the nature of the transition metal can be determined by neutron diffraction. In Ni-rich layered oxides such as NMC622, this transition metal was shown to be Ni^{2+} ions.^{250–253} A combined structural refinement based on X-ray and neutron diffraction data has been undertaken to determine the cation distribution between the Lithium site (i.e. within the interslab spaces) and the transition metal site (i.e. within the slabs). Figure 72 shows, as an example, the results obtained for the 17-PL sample, whereas Table 28 gathers the structural parameters. A small amount of Ni^{2+} ions (2.7%) is found to be present in the Li-3b site.

Table 26 compares the lattice parameters and the cationic distributions determined by the Rietveld refinement for the three NMC622 layered oxides studied in this work. The proposed cationic distributions take into account the charge balance, the presence of Ni^{2+} ions in the interslab space as evidenced by the neutron diffraction and preferential stabilization of trivalent

and tetravalent states for the Cobalt and Manganese ions respectively in these structures and synthesis conditions.²⁴⁹ It reveals, for the 86-PL sample for example, that 5.2% Ni^{2+} ions occupy the Li sites, inducing a theoretical capacity of 273 mAh/g ($Q_{th} = \frac{n_e F}{3,6 * M_{host}}$) corresponding to 0.948 Li^+ ions exchanged per formula unit.

Table 27 : Chemical analyses of the synthesized samples performed by ICP-OES.

	ICP-OES			
	Ni/ $\sum x\text{TM}$	Mn/ $\sum x\text{TM}$	Co/ $\sum x\text{TM}$	Li/ $\sum x\text{TM}$
870-5-air	0.62(6)	0.19(2)	0.19(1)	1.0(1)
17-PL	0.6(1)	0.20(2)	0.20(2)	1.1(1)
86-PL	0.62(5)	0.19(2)	0.19(1)	1.00(8)

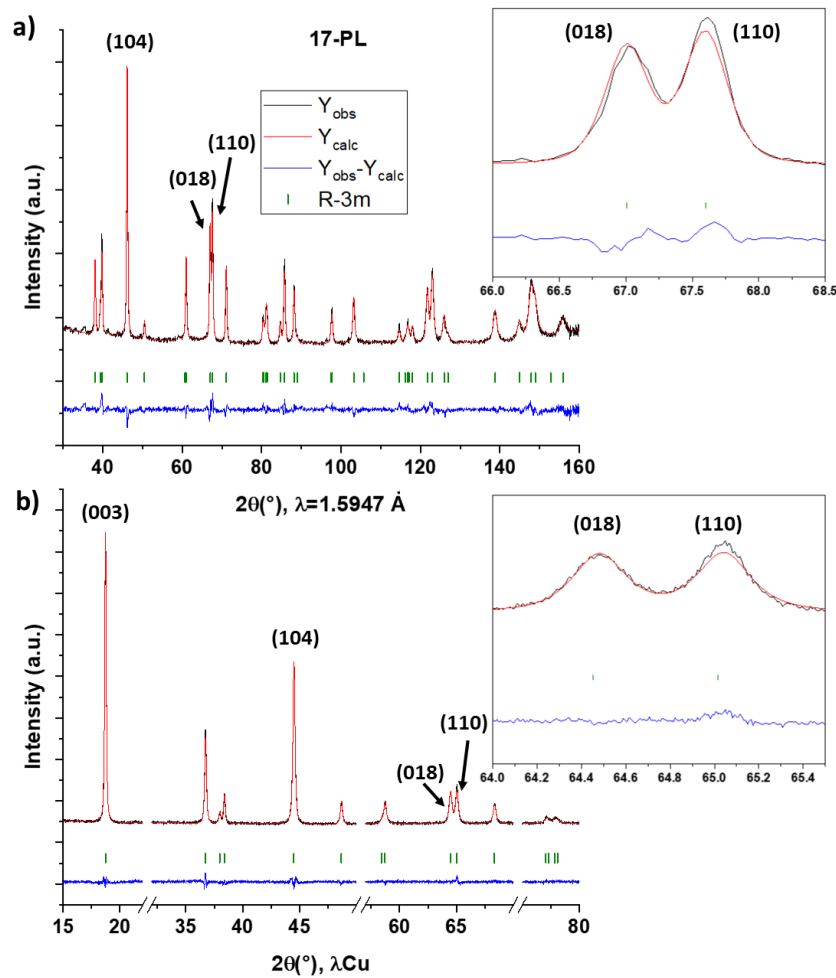


Figure 72 : Refinements of the neutron (a) and X-ray (b) diffraction patterns recorded for the 17-PL sample. Axis breaks were used in order to highlight better the quality of the refinements, as shown also by the enlargements of the (018)/(110) diffraction lines given on the right of the figure.

Table 28 : Structural parameters determined for the 17-PL sample by the Rietveld refinement of its Neutron (upper line) and X-ray diffraction (lower line, in italics) patterns. On the contrary to neutron diffraction, it is not possible to distinguish Ni, Mn and Co by X-ray diffraction.

17-PL sample Space group: $R\bar{3}m$, $Z=3$ $a = 2.86658(9) \text{ \AA} = b$; $c = 14.208(1) \text{ \AA}$; $c/a = 4.9564(5)$ Neutrons: $R_{wp} = 3.96\%$; $R_p = 3.13\%$; $R_{bragg} = 6.99\%$; $\lambda = 1.5947(1) \text{ \AA}$ <i>XRD</i> : $R_{wp} = 3.65\%$; $R_p = 2.89\%$; $R_{bragg} = 4.65\%$						
Atom	Wyckoff position	x/a	y/b	z/c	Biso	Occ.
Li	3b	0	0	½	1.1(4) <i>1</i>	0.968(3) <i>0.973(3)</i>
Ni	3b	0	0	½	1.1(4) <i>1</i>	0.032(3) <i>0.027(3)</i>
Ni	3a	0	0	0	1.2(1) <i>0.08(7)</i>	0.584(3) <i>1</i>
Mn	3a	0	0	0	1.2(1) <i>/</i>	0.208(0) <i>/</i>
Co	3a	0	0	0	1.2(1) <i>/</i>	0.208(0) <i>/</i>
O	6c	0	0	0.2583(3) <i>0.2587(3)</i>	1.27(8) <i>0.0(1)</i>	1 <i>1</i>

Figure 73 compares scanning electron micrographs typical of the three samples and the corresponding size distributions determined manually by the measure of the size of 100 particles. The 870-5-air sample consists of primary particles of 280 nm of diameter in average while the two other samples consist of platelet-shaped particles of 17 nm and 86 nm of thickness in average at 780°C and 810°C respectively (Figure 73) and 213 nm and 274 nm of length in average (Figure 74). When lithiations are performed at higher temperatures, the thickness of the platelets is increased while their length evolve less significantly, in accordance with Fu et al. works.¹¹² As reported in Figure 73, an increase of the specific surface area is observed when the particles' morphology is modified from conventional shapes to thin platelets, from 3 to 12 m²/g.

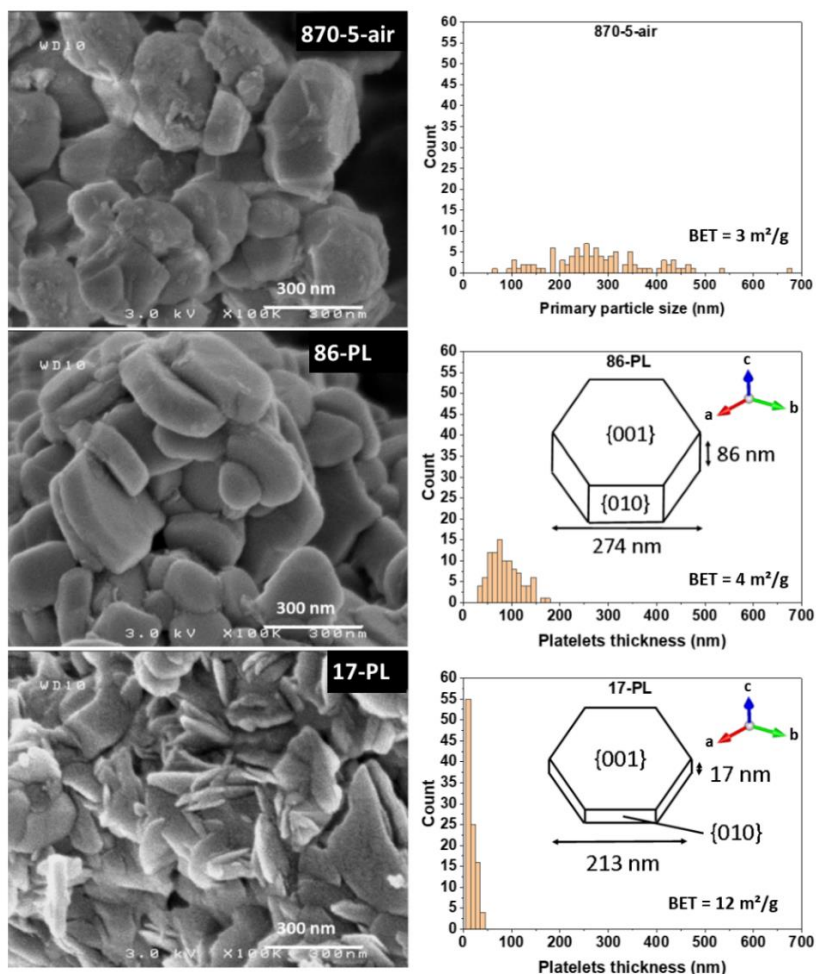


Figure 73 : On the left, morphologies of the 870-5-air (particles of conventional morphology and being 280 nm in diameter), 17-PL (17 nm thick and 213 nm long platelets) and 86-PL (86 nm thick and 274 nm long platelets) samples illustrated by SEM images. On the right, corresponding size distributions determined considering 100 particles. Values of specific surface areas and schemes with the dimensions of the platelets are also given for comparison.

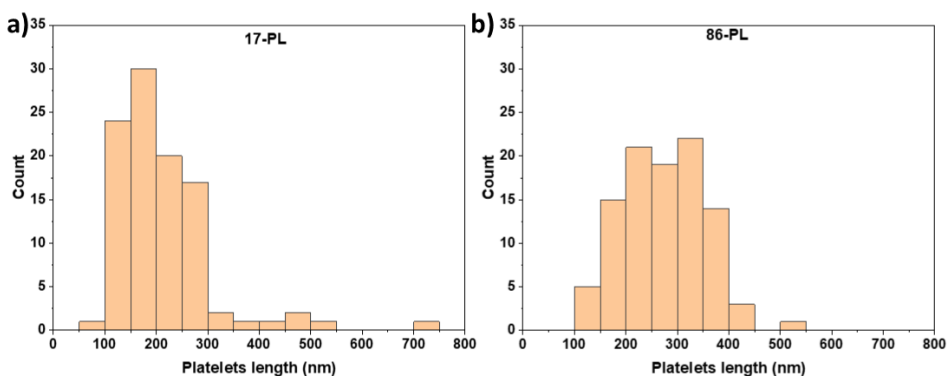


Figure 74 : Size distributions obtained from the measurements of the platelet lengths of the 17-PL sample (a) and the 86-PL sample (b) on the SEM pictures.

To confirm the nature of the crystallographic facets of these platelets selected area electron diffraction (SAED) was performed, the example of the 17 nm thick platelets (17-PL) is given in Figure 75. Figure 75a shows two platelets placed on their lateral faces, showing a larger thickness than the average one, of around 70 and 50 nm. The grey circle highlights the area selected to perform electron diffraction. The direction identified in Figure 75b corresponds to the reciprocal c^* direction, which demonstrates the thickness of the platelets is along the c direction and that the frontal plane of the particles is the (001) plane. This shows that the surfactant preferentially adsorbs on the (001) planes, stops the growth of the particle along the c axis and favours it in the (a,b) plane orthogonal to the c direction, as illustrated in Figure 73 and in accordance with the mechanism unravelled by Hua et al.¹⁰⁸

By varying the synthesis conditions, three NMC622 layered oxides with a structure close to the ideal 2D layered structure (with less than 5.2% Ni^{2+} ions in the interslab spaces) and with different morphologies were obtained. One material shows conventional particles of 280 nm in average diameter while the two other materials are made of platelet-shaped particles of 17 nm and 86 nm thick in average. The platelets were grown in the (a,b) plane orthogonal to the c axis, as desired.

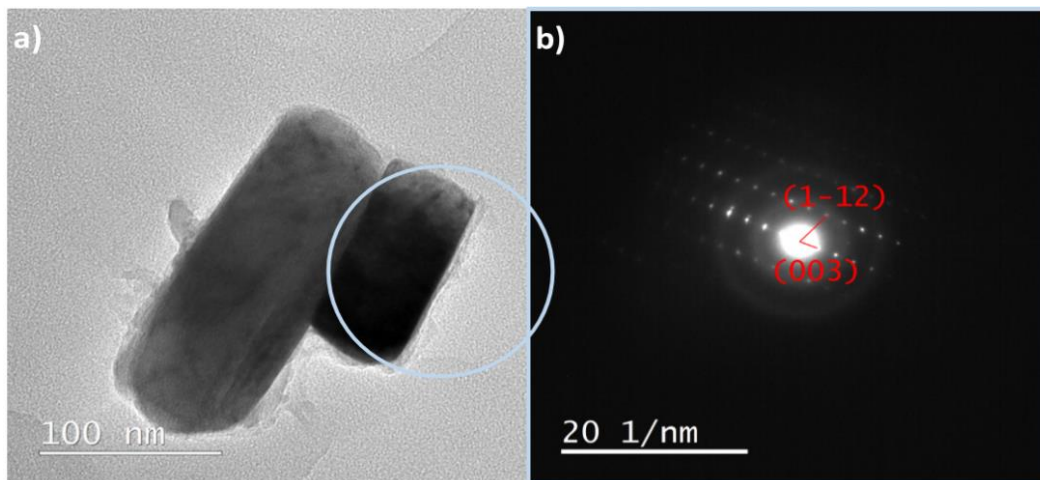


Figure 75 : TEM image (a) and Selected Area Electron Diffraction (SAED) (b) performed on the lateral facets of two of the 17 nm thick platelets (17-PL), showing larger thicknesses than the average one.

IV.3.2. Surface analyses

To get a better knowledge of the chemical composition of the surface of the materials, analyses by XPS were performed. Figure 76 compares the C1s, Li1s, Ni3p, Co3p, Mn3p and O1s spectra obtained for the three samples.

From the CO₃²⁻ component observed at 290.1 eV in the C1s spectra and that of lithium in a carbonate at 55.5 eV in the Li1s spectra, the presence of Li₂CO₃ at the surface of the particles has been identified and quantified. The results are reported on Figure 76 for the three materials and the complete quantitative analysis is given in Table 29 for the 870-5-air sample. We can note that the contribution of oxygen from the NMC622 material (at 529.7 eV) in the O1s spectra is larger for the platelet-type materials (~ 10.8 at.%) than for the 870-5-air one (3.2 at.%) with conventional particles. From these results it appears that the platelet-shape particles have less lithium carbonate at their surface than the conventional particles. Ni3p, Co3p, Li1s and Mn3p core peaks have been identified for which the peak maxima are located at 67.8 eV, 61.3 eV, 55.4 eV and 50.0 eV. On the basis of literature, the Ni3p core peak at 67.8 eV corresponds to nickel in a mixed valence Ni²⁺/Ni³⁺, the Co3p core peak at 61.3 eV corresponds to Co³⁺ and the Mn3p core peak at 50.0 eV corresponds to Mn⁴⁺ in an oxygen environment.^{254,255} Even if the spectra corresponding to Ni, Co and Mn contributions are not very intense due to the presence of the carbonate layer, the quantification of these elements leads to a surface composition similar to that of the bulk, with transition metal stoichiometry varying between 6:2:2 and 6:1:3 (Table 30). Note that we used for this quantitative analysis the 3p core peaks since they are in the same binding energy range (45-80 eV) as opposed to the 2p core peaks.

Table 29 : XPS quantitative analyses of the 870-5-air sample (280 nm in diameter particles).

Peak	Assignment	BE (eV)	At. %
C1s	C-C/C-H	285.0	14.9
	C-O	286.5	1.5
	C=O	288.6	1.3
	CO ₃	290.1	11.1
Li1s	NMC	54.4	3.0
	Li ₂ CO ₃	55.5	23.0
O1s	NMC	529.7	3.2
	CO ₃	531.9	37.0
	C-O	533.6	2.5
Ni3p	Ni	67.2-74.0	1.6
Co3p	Co	61.4	0.4
Mn3p	Mn	49.9-51.9	0.7

Table 30 : Transition metal ratios obtained from Ni, Mn and Co atomic percentages extracted from the global quantitative analyses performed from XPS spectra of the three materials.

	Atomic percentages				
	Ni3p	Co3p	Mn3p	ΣTM	Ni:Mn:Co
870-5-air	1.6	0.4	0.7	2.7	0.6:0.1:0.3
17-PL	4.3	1.1	1.5	6.8	0.6:0.2:0.2
86-PL	4.2	0.9	1.7	6.8	0.6:0.1:0.3

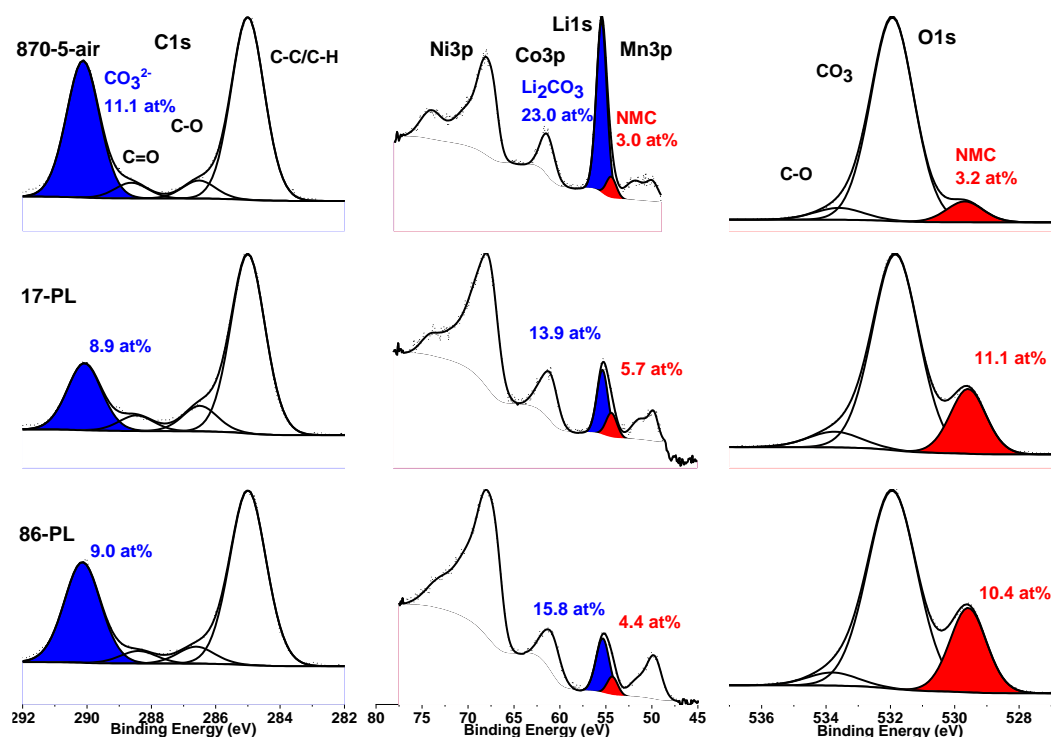


Figure 76 : C1s, Li1s, Ni3p, Co3p, Mn3p and O1s XPS spectra collected for the 870-5-air (conventional particles), 17-PL (17 nm thick platelets) and 86-PL samples (86 nm thick platelets). The C_{CO_3} and $\text{Li}_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$ peaks are highlighted in blue and the O_{NMC} and Li_{NMC} peaks are highlighted in red.

As XRD measurements did not show the presence of any impurity and as only a very small amount of carbon (< 1 wt.%) was detected by gas phase chromatography, we believe Li_2CO_3 detected by XPS is only located as a thin layer at the extreme surface of the particles. No obvious relationship exists between the quantity of Li_2CO_3 determined by XPS and, on one

side, the amount of Ni^{2+} ions present in the interslab space as determined for these three NMC622 materials by Rietveld refinement and, on the other side, their specific surface area. Nevertheless, the difference appears clearly between the conventional and the platelet-shaped particles showing $\{001\}$ crystallographic oriented facets (Figure 76). As shown by Quesne-Turin et al., $\{001\}$ facets of Li_2MnO_3 layered oxide preferentially consists, for the last layer, of transition metal slabs as terminal slabs rather than of Li ions interslabs.²⁹¹ Similarly, we can assume that the $\{001\}$ facets of our materials mainly consist of transition metal slabs. In the case of platelets with extended $\{001\}$ facets, Li^+ ions would thus be less exposed to ambient air than for conventional particles so the formation of Li_2CO_3 is reduced, in good agreement with a lower amount of Li_2CO_3 at the surface of the platelets. It was shown by theoretical calculations on NMC compounds of different compositions that CO_2 would adsorb easily on (012) facets, that are the facets making an angle of 19° with the (010) facets, leading to the enhanced formation of carbonates.²⁹² Despite the presence of carbonates, intense signals coming from oxygen atoms in the NMC network (Figure 76) and transition metals (Table 30) are detected for the platelets. This induces that Li_2CO_3 may be organised in clusters, as nanoparticles at the surface of the platelets, probably mostly located on the more reactive lateral facets, without a uniform covering of the surface of the primary particles.

IV.3.3. Electrochemical analyses

These samples were electrochemically tested in galvanostatic mode in CR2032 type coin cells versus Li. Figure 77 shows the charge-discharge curves obtained for the three materials during the 1st cycle performed at the cycling rate of C/10 (1 charge and 1 discharge in 10 hrs) in the 2.5-4.3V potential range and Figure 78 shows the corresponding $dQ/dV=f(V)$ and $V=f(x_{\text{Li}})$ curves. The inset in Figure 77 shows the evolution of the discharge capacities for the three materials when cycled at different rates (C/10, C/5, C, 2C and C/10 again, for 5 cycles at each rate) as a function of the cycle number. The 1st discharge capacities and irreversible capacities (IRCs) are gathered in Table 31. As shown in Figure 78a, the polarization at 1st cycle is very similar for the 3 materials. During the 1st cycle, the material made of 17 nm thick platelets (17-PL) delivers a slightly larger 1st discharge capacity at C/10 of 156 mAh/g with the lowest IRC of 9% compared to the two other materials. Furthermore, whatever the cycling rate, ranging between C/10 and 2C, it shows the best performance, even if the difference with those delivered by the material made of conventional shape particles (870-5-air) is reduced with increasing cycling rate. The benefit of the platelet morphology is thus not as important as what could have been expected considering previous results published by Jiang et al. and Ju et al.^{97,98}. This difference may probably be explained by the organization of the agglomerates: in references

^{97,98} the platelets are radially organised within spherical agglomerates so that the {010} faces are exposed to the electrolyte promoting fast Li^+ diffusion through the interslab spaces,¹⁰⁶ whereas in our case the platelet type particles are randomly distributed in the agglomerates decreasing the benefit of this particular morphology of the primary particles versus fast diffusion within the layered structure.

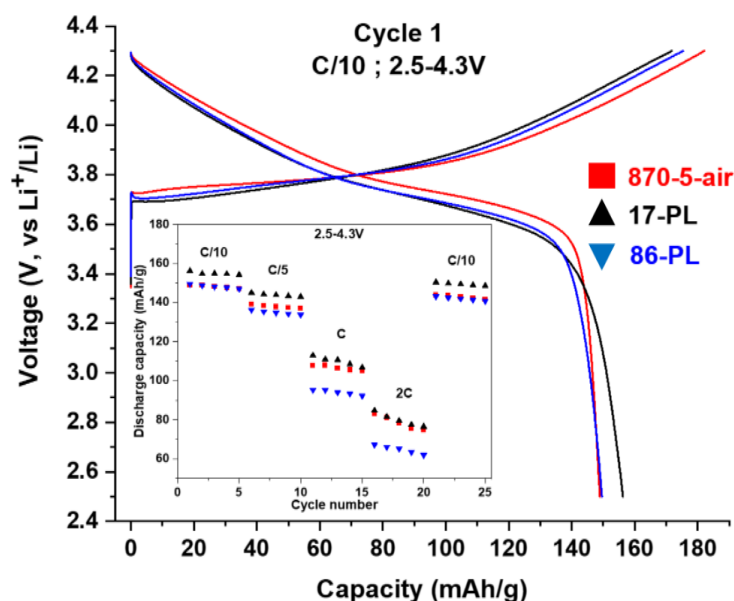


Figure 77 : Charge-discharge curves obtained during the 1st cycle for the conventional particles (870-5-air, red line), the 17 nm thick platelets (17-PL, black line) and the 86 nm thick platelets (86-PL, blue line) when cycled at C/10 in the 2.5-4.3V potential range. Evolution of the discharge capacities delivered by the three materials when cycled at C/10, C/5, C, 2C and C/10 for 5 cycles at each rate in the 2.5-4.3V potential range (inset) (870-5-air, red squares), (17-PL, black triangles) and (86-PL, blue triangles).

Table 31. 1st discharge capacities and irreversible capacities (IRC, %) obtained for the three NMC622 materials when cycled at C/10 in the 2.5-4.3V potential range and at C/5 in the 2.5-4.6V potential range.

Sample	C/10 ; 2.5-4.3V		C/5 ; 2.5-4.6V	
	1 st discharge capacity (mAh/g)	IRC (%)	1 st discharge capacity (mAh/g)	IRC (%)
870-5-air (280 nm)	149	18	161	21
17-PL (17 nm thick platelets)	156	9	171	28
86-PL (86 nm thick platelets)	150	15	171	18

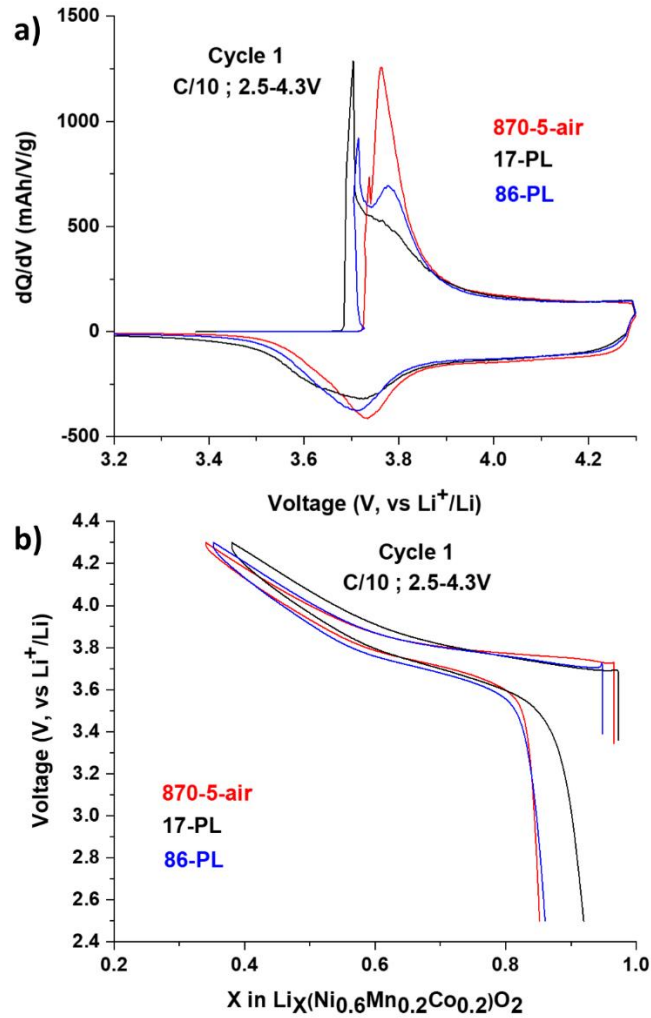


Figure 78 : dQ/dV curves (a) and $V=f(x\text{Li})$ cycling curves (b) obtained at 1st cycle at C/10 in the 2.5-4.3V potential window for the conventional particles (870-5-air), the 17 nm platelets (17-PL) and the 86 nm platelets (86-PL).

Other cycling tests were performed at a C-rate of C/5 (1 charge and 1 discharge in 5 hrs) in a larger potential window of 2.5-4.6V: the higher cut-off voltage potential was accompanied with an increase of the cycling rate in order to mitigate irreversible degradation of the electrolyte above 4.3V vs. Li^+/Li . In these cycling conditions, the material made of 17 nm thick platelet type particles delivers the largest 1st charge and 1st discharge capacities among the three materials (Figure 79 and Table 31). But it reveals also the lowest capacity retention compared to the materials made of conventional particles (870-5-air) and of thicker platelet type particles (86-PL), as shown in inset in Figure 6. In addition, as clearly observed in Figure 79 and on the derivative curve dQ/dV given in Figure 80a, an irreversible oxidation is observed at the end of the first charge between 4.4 and 4.6V vs. Li^+/Li for the material 17-PL with the thinner platelet type particles, this irreversible reaction inducing a large irreversible 1st discharge capacity (IRC) of 28% (Table 31). As seen by the evolution of this dQ/dV derivative curve upon cycling

(Figure 81), this phenomenon is actually partly reversible with a small contribution in discharge at 4.53V at 1st cycle and 4.47V at 2nd cycle, and it disappears in the following cycles. Furthermore, an increasing over-potential is observed upon charge with a continuous shift towards higher potentials of the oxidation peak at 3.67V for the 2nd cycle and at 3.72V for the 40th cycle. Similarly, in discharge, the reduction peak observed at 4.25V for the 2nd cycle shifts to 4.15V for the 40th cycle. This irreversible oxidation could be associated to a drastic degradation of the electrolyte during the 1st charge promoted by the high specific surface area of the 17-PL material (12 m²/g versus less than 4 m²/g for the two others), whereas the gradual formation of a resistive layer at the electrode/electrolyte interface would increasingly impede diffusivity of Li⁺ ions within the structure and suppress this phenomenon in the following cycles. The reversible part of the phenomena could be linked to the H2→H3 phase transition occurring at this potential for NMC622.⁸⁴

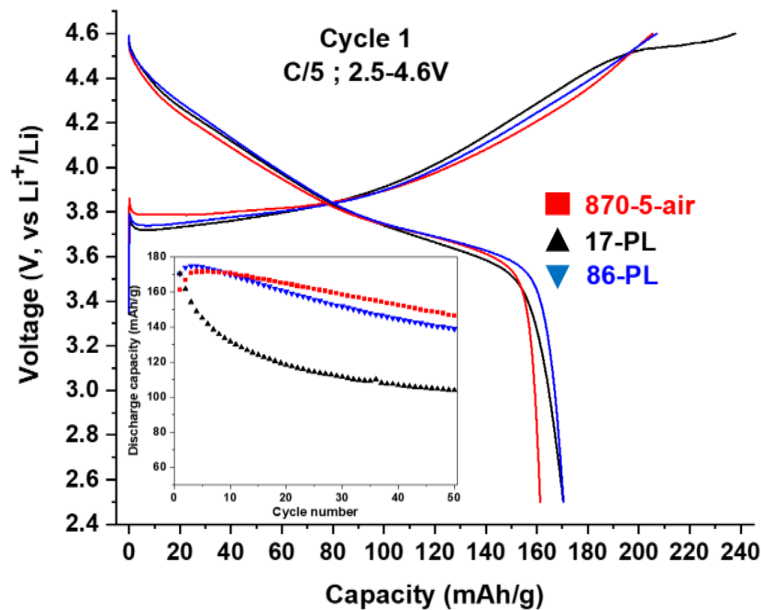


Figure 79 : Charge-discharge curves obtained during the 1st cycle for the conventional particles (870-5-air, red line), the 17 nm platelets (17-PL, black line) and the 86 nm platelets (86-PL, blue line) when cycled at C/5 in the 2.5-4.6V potential range. Evolution of the discharge capacities delivered by the three materials as function of the cycle number (inset) (870-5-air, red squares), (17-PL, black triangles) and (86-PL, blue triangles).

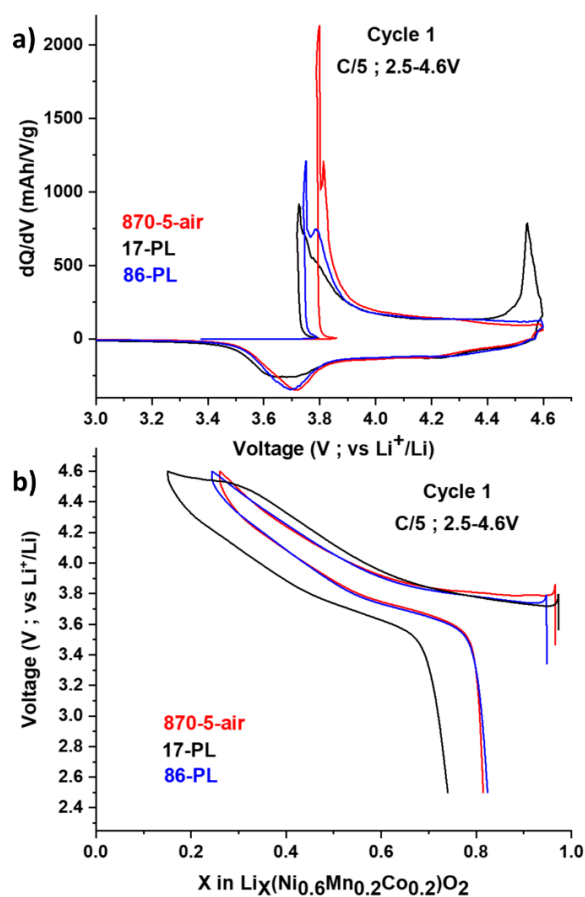


Figure 80 : dQ/dV curves (a) and $V=f(x\text{Li})$ cycling curves (b) obtained at 1st cycle at C/5 in the 2.5-4.6V potential window for the conventional particles (870-5-air), the 17 nm platelets (17-PL) and the 86 nm platelets (86-PL).

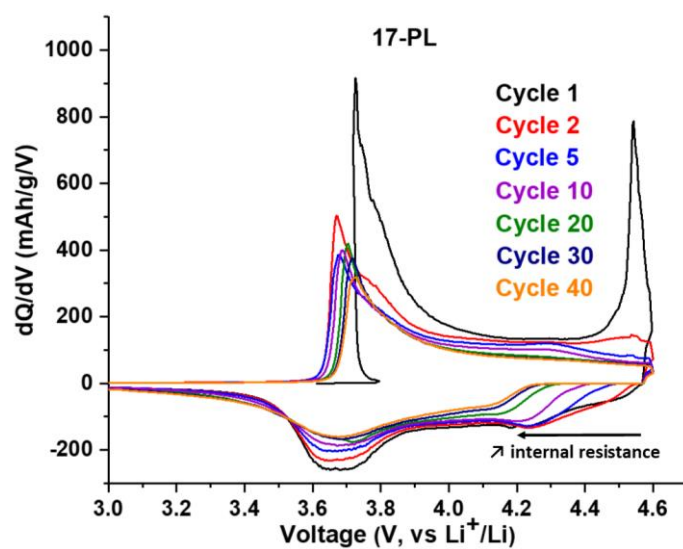


Figure 81 : dQ/dV derivative curves corresponding to the cycles 1, 2, 5, 10, 20, 30 and 40 for the 17-PL material (made of 17 nm thick platelets) when cycled at C/5 in the 2.5-4.6V potential range.

To better understand the behaviour observed for the 17 nm thick platelets (i.e. better performance in the 2.5-4.3 V potential window, whereas irreversible reaction at high voltage before fast performance degradation in the 2.5-4.6 V potential range), a comparative characterization of the three materials was performed upon cycling: by XRD to check for structural evolutions and by XPS to identify surface reactivity. In order to be as close as possible to the equilibrium and to promote all the irreversible reactions, coin cells were cycled in GITT conditions (slow C-rate of C/100 with intermediate relaxation periods) and were stopped at different states of charge and discharge during the 1st cycle: at 3.8V, 4.3V, 4.6V during the 1st charge and at 2.5V at the end of the 1st discharge. The cycling curves obtained are shown in Figure 82, Figure 83 and Figure 84 respectively for the 870-5-air sample, the 86-PL sample and the 17-PL sample.

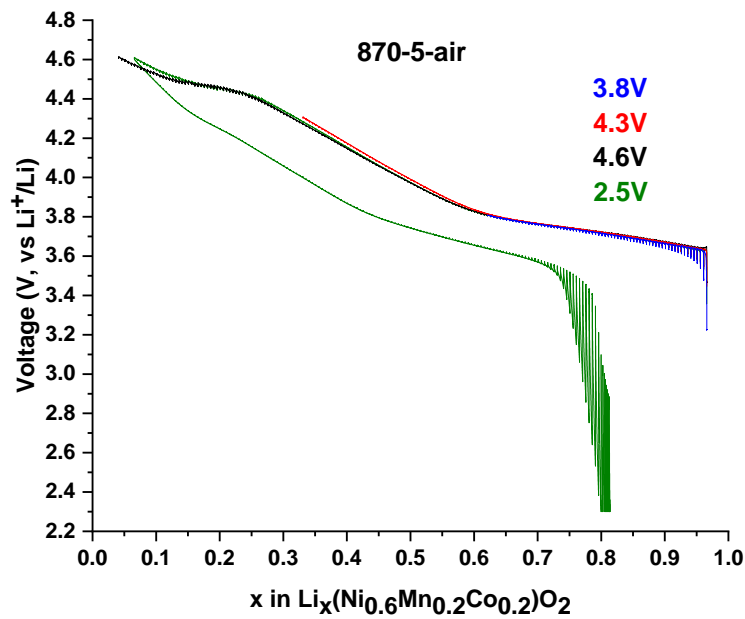


Figure 82 : Cycling curves obtained for the different coin cells cycled in GITT conditions for the conventional particles (870-5-air sample) and stopped at 3.8V, 4.3V, 4.6V and 2.5V.

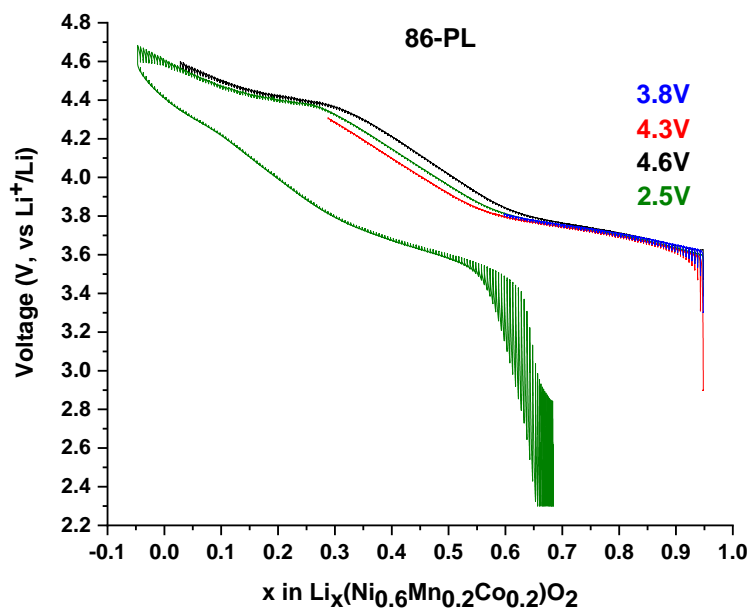


Figure 83 : Cycling curves obtained for the different coin cells cycled in GITT conditions for the 86 nm platelets (86-PL sample) and stopped at 3.8V, 4.3V, 4.6V and 2.5V.

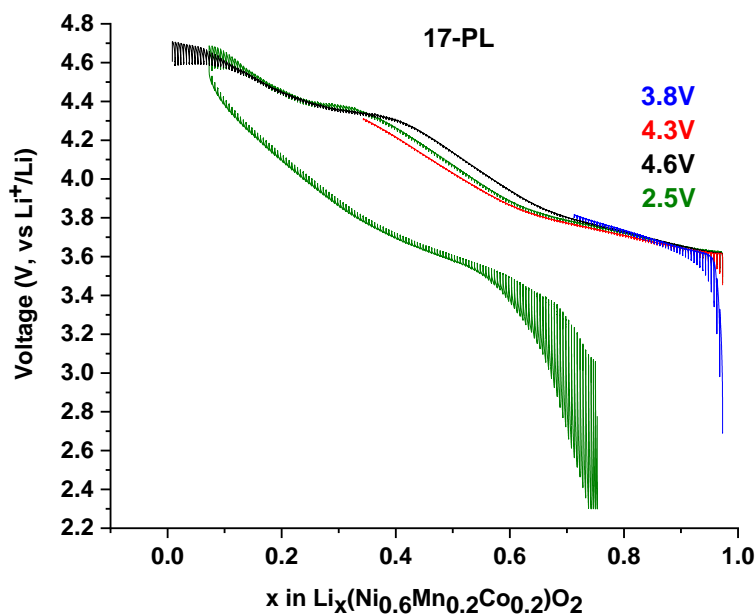


Figure 84 : Cycling curves obtained for the different coin cells cycled in GITT conditions for the 17 nm platelets (17-PL sample) and stopped at 3.8V, 4.3V, 4.6V and 2.5V.

IV.3.4. Electrode/electrolyte interface analyses

Cycling was performed in an electrolyte consisting of LiPF_6 in a mixture of DMC and FEC. As it was demonstrated that the degradation products of the salt are mostly LiF and $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ -type species while carbonaceous and oxygenated species are generated from the decomposition of the solvents,^{132–134,142,256–258} a particular attention has been paid to contributions corresponding to these degradation species in the C1s and F1s spectra. The coverage of the active electrode material by these degradation products has been estimated by the analysis of the Li1s, Ni3p, Co3p, Mn3p and O1s XPS spectra. Pristine electrodes and electrodes only exposed to the electrolyte, without any cycling, were also analysed as references (named as pristine and OCV electrodes hereafter). The F1s and C1s spectra obtained for the three materials at different states of charge and discharge are given in Figure 85, whereas the corresponding Li1s, Ni3p, Co3p, Mn3p and O1s XPS spectra are compared in Figure 86.

First, we discuss the additional contributions observed in the pristine electrodes. As the binder and the electrolyte contains fluorine species, XPS signal assigned to fluorine element is detected and we are particularly investigating the F1s spectra. They are composed of two contributions, one located at 688.0 eV attributed to the CF_2 environments from the PVDF binder and one contribution at 685.1 eV attributed to LiF , formed in small amount in the case of pristine electrodes by reaction between the fluorine of PVDF and the Li of the active material.^{259,260} As for the initial powder, adventitious carbon is always present at the electrode surface (located at 285.0 eV, 286.4 eV, 287.4 eV, 288.8 eV and 290.2 eV for C-C/C-H, -C-O, -C=O, O=C-O and $-\text{CO}_3^{2-}$ environments respectively^{259,260}). But, new contributions in the C1s spectra appear according to carbonaceous species present in the electrolyte, binder and carbon black. The PVDF binder is associated to two new components located at 286.5 eV ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CF}_2$) and 291.0 eV ($\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{F}_2$). The signature of the carbon black (B.E. C1s = 284.7 eV) in the electrode is well characterized by a set of black peaks corresponding to the XPS signal of our laboratory reference. The carbonate contribution comes from Li_2CO_3 at the surface of the active material, as already observed for the pristine powders of the three NMC622 samples in Figure 76. In the Li1s spectra, components associated to Li in the NMC material at 54.3 eV and the $\text{Li}_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$ one at 55.4 eV are still detected. A third component is appearing at 56.3 eV attributed to LiF species in accordance with the contribution observed at 685.1 eV in the F1s spectra. We highlight that a clear decrease of the O_{NMC} contribution at 529.6 eV (from 24 at.% to 10 at.% for the whole O1s signal) due to the presence of oxygenated species coming from the electrode formulation and thus to a partial coverage of the active electrode material. At first, the electrode prepared with platelets material contain, at the surface, more binder and CB than the electrode prepared

with the traditional morphology material. Moreover, at the surface of 870-5-air electrode, we note a large content of lithium carbonate, as already detected in the as-prepared material.

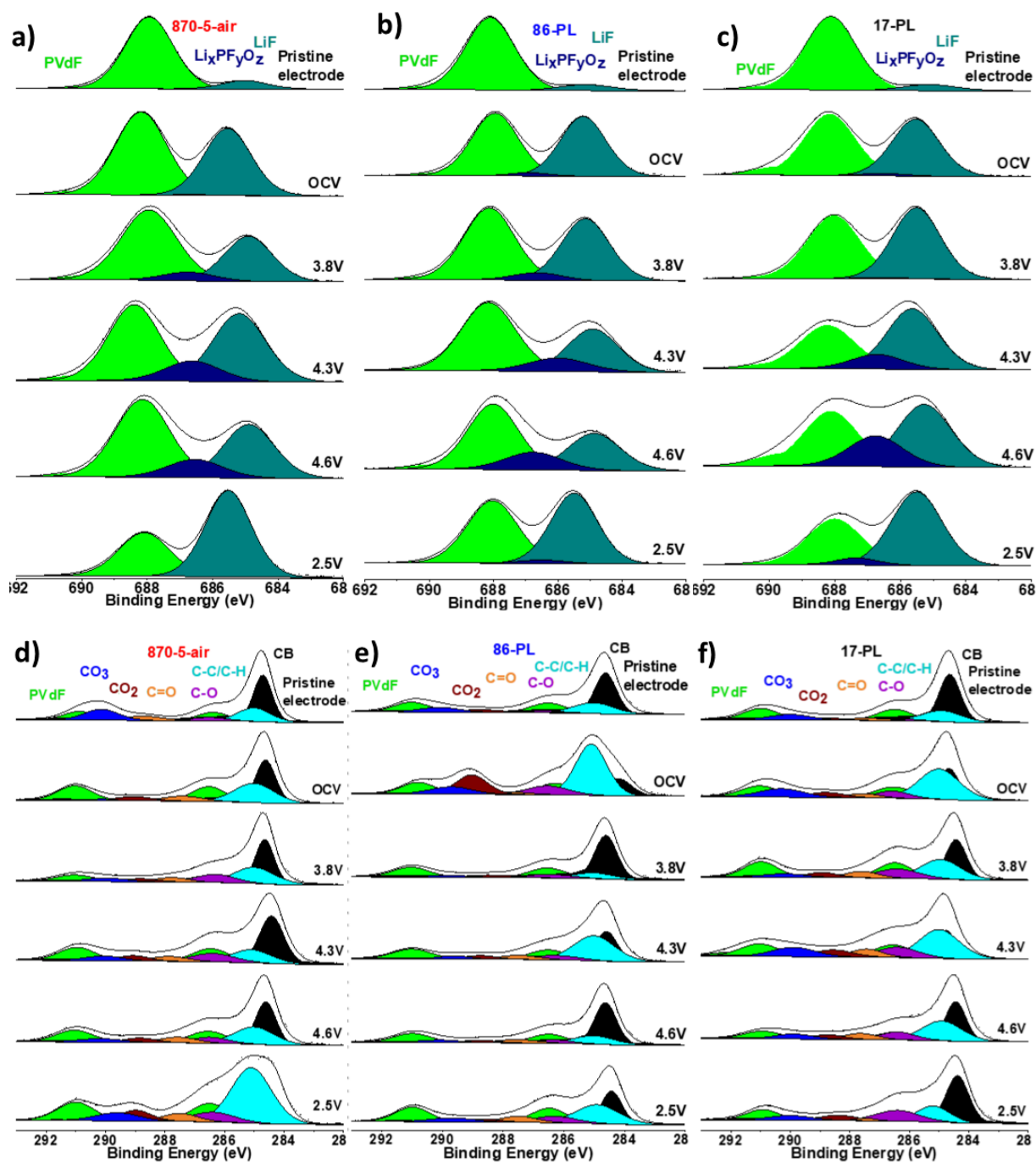


Figure 85 : F1s (a-c) and C1s spectra (d-f) obtained from XPS analyses of the 870-5-air sample (conventional particles) (a, d), the 86-PL sample (86 nm thick platelets) (b, e) and the 17-PL sample (17 nm thick platelets) (c, f) after their cycling versus Li metal.

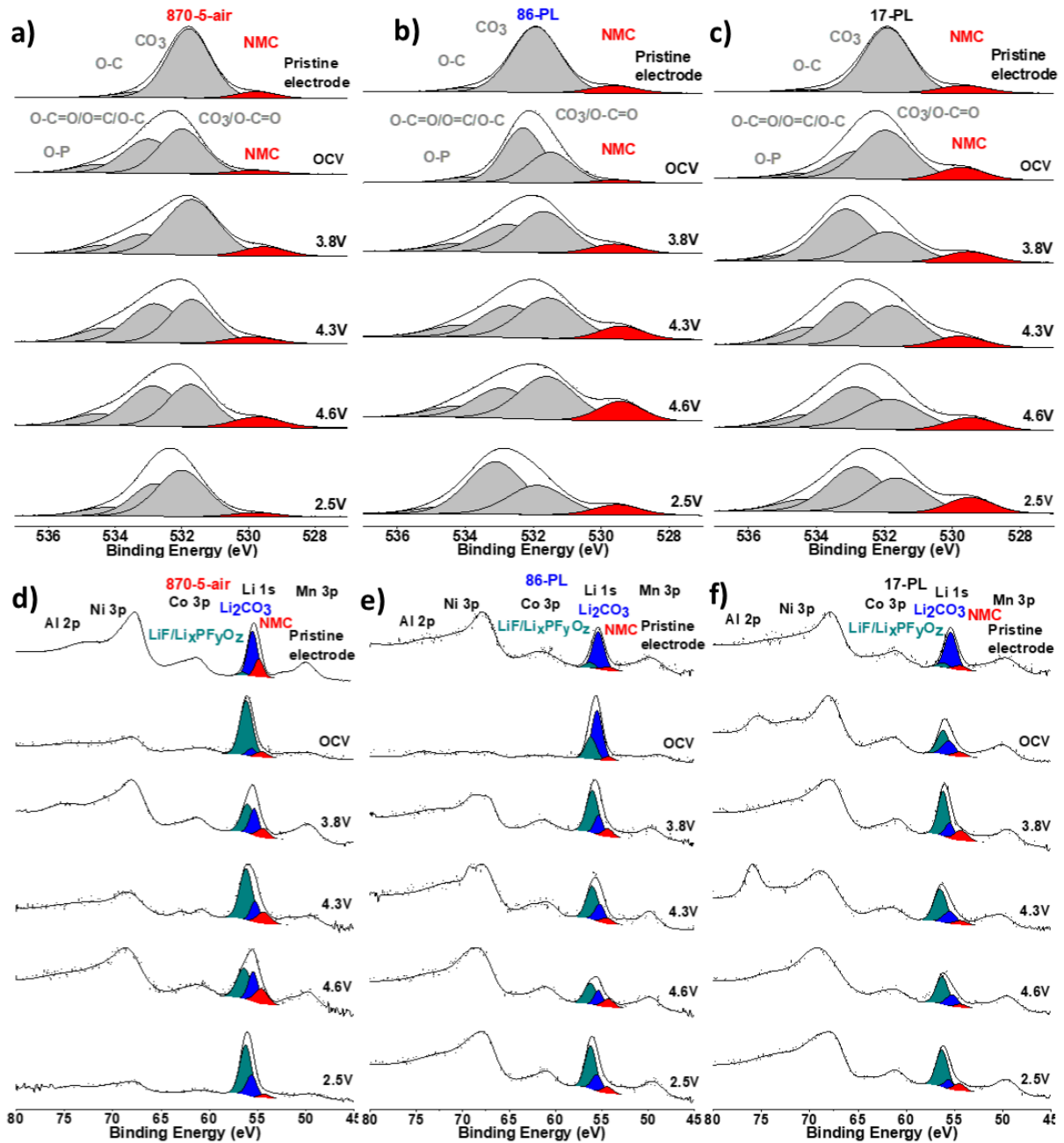


Figure 86 : O1s (a-c) as well as Li1s, Ni3p, Co3p and Mn3p spectra (d-f) obtained from XPS analyses of the 870-5-air sample (conventional particles) (a, d), the 86-PL sample (86 nm thick platelets) (b, e) and the 17-PL sample (17 nm thick platelets) (c, f) after their cycling versus Li metal.

After cycling, an evolution in the core peaks spectra is observed. First, we describe the new environment detected by XPS whatever the cycling step. In the F1s spectra, a third component (in dark blue) appears at 686.6 eV associated to the creation of $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species. A huge increase of the LiF component (in dark green) is also observed at the OCV step. Those species coming from the electrolyte salt decomposition induce the increase of the $\text{LiF/Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ components (in dark green) at 56.2 eV in the Li1s spectra and at 685.6 eV in the F1s spectra. In the O1s spectra, we observe an enlargement of the peak due the apparition of oxygen

component (located at 534.4 eV) associated to the fluorophosphates species and a large increase of the component at 532.5 eV associated to the C-O environment of the DMC and FEC solvents.^{259,260} The component assigned to the NMC oxygen atoms at 529.6 eV is still present along the first cycle. The area of the peak located at 531.5 eV is increasing as it includes oxygen function linked to solvent degradation like CO_2 or $\text{O}=\text{C}$ species. In the C1s spectra, the solvents degradation generates a clear increase of the contributions at 285.0 eV, 286.5 eV, 288.9 eV assigned to C-C/C-H, C-O, and CO_2 environments respectively, thus confirming the attributions previously made.

Quantitative analyses were performed to estimate the surface composition of those electrodes as a function of the state of charge in order to study the reactivity of the materials versus the electrolyte depending on their morphology. The results obtained from the quantitative surface analysis of the 870-5-air sample (conventional particles) recovered at 4.3V vs. Li^+/Li at the end of the 1st charge are given in Table 32 as an example. The overall quantitative analyses are reported in Table 33, Table 34 and Table 35 and summarized in Figure 87 and Figure 88, as a comparison of evolution observed for the three NMC622 samples. In those tables and figures, the different components reported in the XPS spectra are gathered into 5 chemical groups in order to follow the electrolyte degradation and the electrode covering during cycling. The quantitative results are obtained as following for: $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species, sum of the atomic percentages of LiF and $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ components from the Li1s, F1s, O1s and P2p spectra; for the active material, sum of the at.% of the Ni, Mn, Co, O_{NMC} and Li_{NMC} components in the O1s and Li1s spectra; for the carbon black (at.% of the as-named components in the C1s spectra); for PVDF, sum of the at.% of the PVDF components in C1s and F1s spectra; and for carbonaceous species, sum of the at.% of the remaining components (other than that of CB and PVDF) in C1s spectra, the remaining contributions in O1s spectra (different from O_{NMC} and phosphate species) and the Li_2CO_3 contribution in Li1s spectra. Only the most relevant values obtained from those quantitative analyses are discussed hereafter.

Table 32 : XPS quantitative surface analysis of the 870-5-air sample (280 nm in diameter particles) after being recovered at 4.3V vs Li^+/Li at the end of the 1st charge.

Peak	Assignment	BE (eV)	At. %
C1s	C-C/C-H	285.1	4.5
	C-O	286.4	3.0
	C=O	287.6	1.6
	CO ₂	289.2	1.5
	CO ₃	290.1	1.6
	CB	284.4	9.8
	CB	285.4	4.2
	CB	283.6	0.1
	CB	284.8	3.7
	CB	290.7	1.5
	CB	288.2	0.4
		CH ₂ PVDF	286.5
	CF ₂ PVDF	291.0	4.2
Li1s	NMC	54.3	3.3
	Li ₂ CO ₃	55.3	3.8
	LiF/Li _x PF _y O _z	56.3	13.2
O1s	NMC	530.0	0.9
	CO ₃ , CO ₂	531.7	5.5
	CO ₂ , O-C	532.8	5.7
	O-P	534.3	2.1
Ni3p	Ni	68.8	0.5
Co3p	Co	61.0	0.1
Mn3p	Mn	50.0	0.3
P2p	P	135.1	1.6
F1s	LiF	685.2	9.2
	CF ₂ PVDF	688.3	10.0
	Li _x PF _y O _z	686.5	2.9
	CF ₃ PVDF	690.0	0.7

Table 33 : Comparison of the contributions in atomic percentages of carbon black (CB), PVDF, active material (AM), LiF/Li_xPF_yO_z species and carbonaceous species extracted from the global quantitative surface analyses made from XPS spectra of the 870-5-air electrodes recovered at different states of charge and discharge during the 1st cycle. They are compared to the contributions obtained for the corresponding pristine and OCV electrodes.

870-5-air	Pristine electrode	OCV	3.8V	4.3V	4.6V	2.5V
At.% Carbon black (CB)	23.6	20.9	26.7	19.7	17.5	7.7
At.% PVDF	14.4	24.0	17.3	19.2	21.2	16.8
At.% Active material (AM)	9.0	2.7	4.3	5.0	6.5	2.7
At.% LiF/Li _x PF _y O _z	2.2	26.9	15.2	28.9	23.4	34.7
At.% Carbonaceous species	50.0	25.3	36.7	27.2	30.8	38.2

Table 34 : Comparison of the contributions in atomic percentages of carbon black (CB), PVDF, active material (AM), $\text{LiF/Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species and carbonaceous species extracted from the global quantitative surface analyses performed from XPS spectra of electrodes made of the 86-PL sample and recovered at different states of charge and discharge during the 1st cycle. They are compared to the contributions obtained for the corresponding pristine and OCV electrodes.

86-PL	Pristine electrode	OCV	3.8V	4.3V	4.6V	2.5V
At.% Carbon black (CB)	31.7	7.6	29.5	17.7	28.8	14.4
At.% PVDF	27.3	12.8	23.2	21.5	22.5	22.2
At.% Active material (AM)	3.8	3.0	3.8	4.4	6.0	6.0
At.% $\text{LiF/Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$	2.5	15.8	23.2	19.7	20.3	20.3
At.% Carbonaceous species	34.0	61.0	20.3	35.6	22.5	22.3

Table 35 : Comparison of the contributions in atomic percentages of carbon black (CB), PVDF, active material (AM), $\text{LiF/Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species and carbonaceous species extracted from the global quantitative surface analyses performed from XPS spectra of electrodes made of the 17-PL sample and recovered at different states of charge and discharge during the 1st cycle. They are compared to the contributions obtained for the corresponding pristine and OCV electrodes.

17-PL	Pristine electrode	OCV	3.8V	4.3V	4.6V	2.5V
At.% Carbon black (CB)	32.0	11.2	13.1	7.8	12.3	16.5
At.% PVDF	26.8	15.6	19.3	13.3	13.9	15.3
At.% Active material (AM)	4.0	7.7	7.2	6.9	7.6	7.8
At.% $\text{LiF/Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$	2.3	22.6	27.5	32.7	37.6	34.6
At.% Carbonaceous species	34.2	44.5	32.8	39.9	28.5	25.6

First, the pristine electrodes are compared to the OCV electrodes. For the two platelets materials, the decrease of carbon black and PVDF contributions after OCV step (from 31.7 at.% to 7.6 at.% and from 27.3 at.% to 12.8 at.% respectively for the 86-PL sample for example) while keeping roughly the same proportion of active material suggests a selective coverage of electrodes surface by the degradation products from the moment they are exposed to the electrolyte. Especially the important increase of $\text{LiF/Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ and carbonaceous species proportions (from 2.5 at.% to 15.8 at.% and from 34.0 at.% to 61.0 at.% respectively for the 86-PL sample for example) is in accordance with this observation. For the 870-5-air sample (conventional particles), the electrode surface reactivity is completely different as the at.% of CB and PVDF are not decreasing in the same manner than for the platelets samples. Thus, the degradation products are covering a major part of the active material. Indeed the proportion of PVDF contributions even increases from 14.4 at.% to 24.0 at.% after OCV step reflecting the uncovering of some parts of the electrode. At the same time, a significant decrease of the

carbonaceous species proportion is observed from 50.0 at.% to 25.3 at.% (Table 33), reflecting the dissolution of a large amount of carbonaceous impurities at the surface of the electrode, including Li_2CO_3 (from 36.8 to 7.2 at.%) present in large amount at the surface of the 870-5-air sample (conventional particles), as shown previously in Figure 76. Then, the surface composition of electrodes recovered at different states of charge or discharge during the 1st cycle is compared for the three morphologies. A larger amount of $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species is observed at the surface of the 17 nm thick platelets (17-PL sample) compared to the 2 other morphologies, regardless of the state of charge (Figure 87a) (37.6 at.% for the 17-PL sample at 4.6V for example versus 20.3 at.% for the 86-PL and 23.4 at.% for the 870-5-air): it reveals the more pronounced LiPF_6 degradation at the surface of those thin platelets. In good agreement with one of our previous works that studied the reactivity at the surface of NMC622 type samples depending on their particles' size, this would be due to the larger specific surface area observed for the sample made of the thinnest platelets ($12 \text{ m}^2/\text{g}$ vs. less than $4 \text{ m}^2/\text{g}$ for the others).²⁹³ More carbonaceous species are found at the surface of the conventional particles at the end of discharge (38.2 at.% for the 870-5-air sample at 2.5V versus 25.6 at.% and 22.3 at.% for the 17-PL and 86-PL samples, as shown in Figure 87b) while more similar amounts are found at the end of charge for the three morphologies, so the solvents (here DMC and FEC) would be more degraded in contact with conventional particles in discharge. Regarding the amount of carbon black observed at the surface of the electrodes after cycling, it is found to decrease significantly for 86-PL and 870-5-air at almost every state of charge whereas it is maintained constant, but at a lower level, for 17-PL (12.3 at.% for the 17-PL sample at 4.6V for example versus 28.8 at.% for the 86-PL sample and 17.5 at.% for the 870-5-air sample, as shown in Figure 87c). The cycling does not modify the amount of PVDF observed at the surface of the electrodes after the OCV step (as shown in Figure 88a, 13.9 at.% for the 17-PL sample at 4.6V for example versus 22.5 at.% for the 86-PL sample and 21.2 at.% for the 870-5-air sample). Both observations made for carbon black and PVDF suggest a larger coverage of the 17-PL electrodes by a layer built from the electrolyte degradation from the OCV step. The coverage results from two antagonist phenomena observed in parallel: the dissolution of Li_2CO_3 present at the surface of the pristine NMC in the electrolyte and the formation of a SEI layer at the surface of the cycled electrodes upon cycling (Figure 88b). For the particles having a large amount of Li_2CO_3 at their surface, like the conventional ones, the two phenomena, occurring simultaneously, lead to a fluctuant evolution of the covering at the beginning of cycling, until the formation of SEI becomes predominant and induces a pronounced increase of the particles covering. In the case of the 17-PL sample, with a lower amount of Li_2CO_3 at its surface, the dissolution of Li_2CO_3 is less pronounced, leading to a more monotonous evolution of the covering due to the formation of SEI.

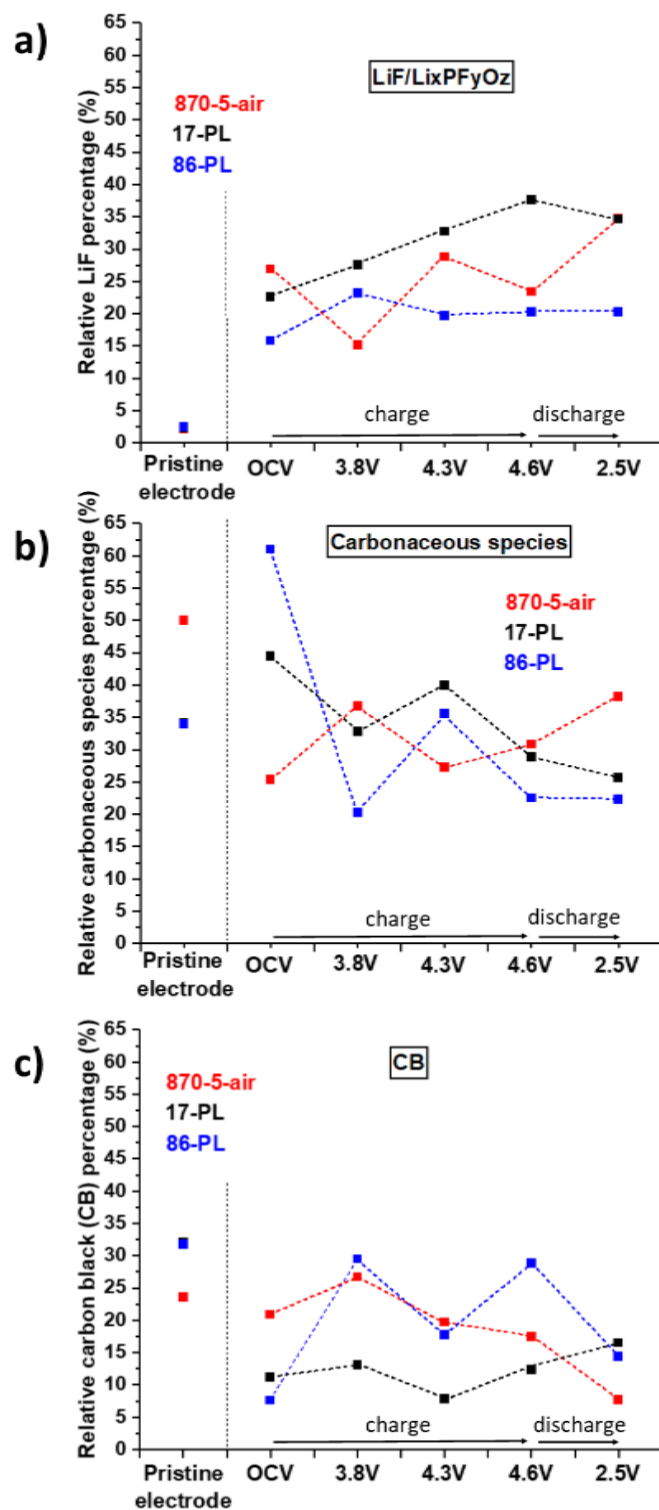


Figure 87 : $\text{LiF/Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species (a), carbonaceous species (b) and carbon black (c) surface proportions obtained from the XPS quantitative analyses performed on the 870-5-air (conventional particles), the 86-PL (86 nm thick platelets) and the 17-PL (17 nm thick platelets) cycled electrodes.

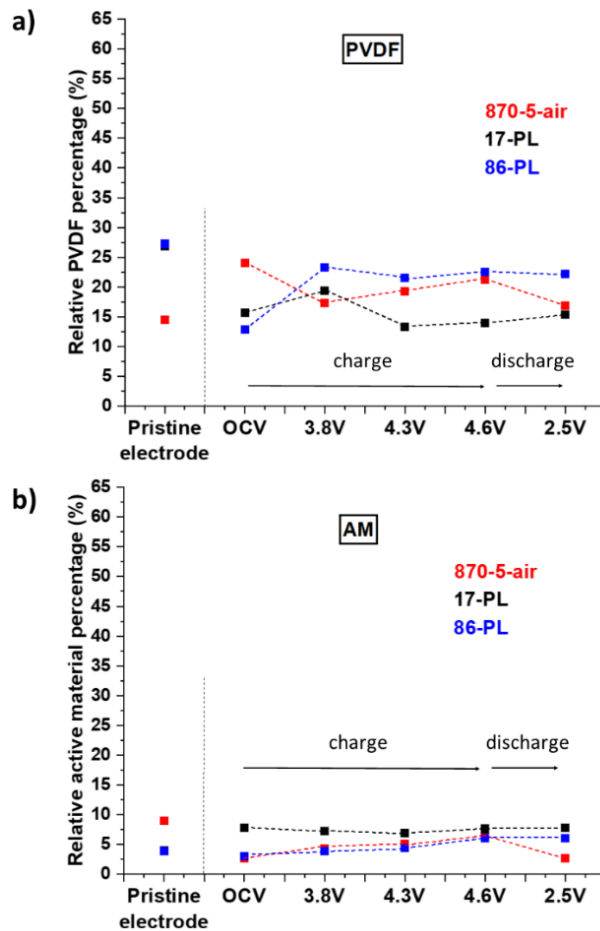


Figure 88 : PVDF (a) and active material (b) proportions obtained from the XPS quantitative surface analyses performed on the 870-5-air (conventional particles), the 86-PL (86 nm thick platelets) and 17-PL (17 nm thick platelets) cycled electrodes.

Depending on the morphology of the particles and the nature of the facets exposed, the nature and amount of degradation products is different from one sample to another. Regarding the amount of degradation products, these results showed that a larger amount of degradation products were formed at the surface of the 17 nm platelets (17-PL sample). Regarding the nature of those degradation products, these results reflect an exacerbated degradation of the salt LiPF_6 at the surface of the 17 nm thick platelets (17-PL sample), suggesting a much more pronounced reactivity of the $\{001\}$ facets (those of the platelets) versus the lithium salt, which generates a SEI layer richer in lithium salt degradation products at the electrode/electrolyte interface. Those results also show that the exposition of larger $\{010\}$ facets by increasing the thickness of the platelets, enables to minimize the proportion of $\{001\}$ facets leading to a lower reactivity of the material versus the lithium salt and the solvents, so a lower amount of degradation products is generated at the electrode/electrolyte interface compared to the 17 nm platelets and the conventional particles. We can also conclude that the SEI is less than 10 nm thick or does not

cover completely the surface as XPS signal associated to NMC material is still detectable at the end of the 1st cycle.

IV.3.5. Structural analysis after cycling

XRD analysis was also performed *ex situ* on electrodes recovered after cycling at the same states of charge during the 1st cycle to compare the structural changes occurring for the three samples. The XRD patterns collected for the 870-5-air sample (with conventional particles), the 86-PL sample (86 nm thick platelets) and the 17-PL (17 nm thick platelets) are gathered in Figure 89, Figure 90 and Figure 91 respectively.

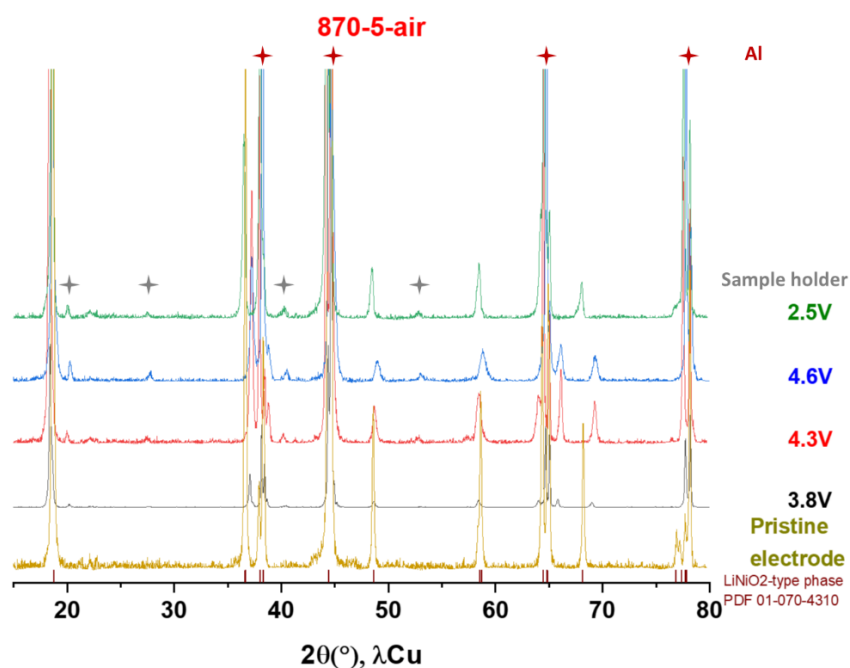


Figure 89 : XRD patterns of the 870-5-air (with conventional particles) pristine and cycled electrodes recovered at 3.8V, 4.3V, 4.6V and 2.5V vs Li^+/Li . The peaks emphasized by red and grey stars are contributions coming from aluminium of the current collector and from the sample holder respectively.

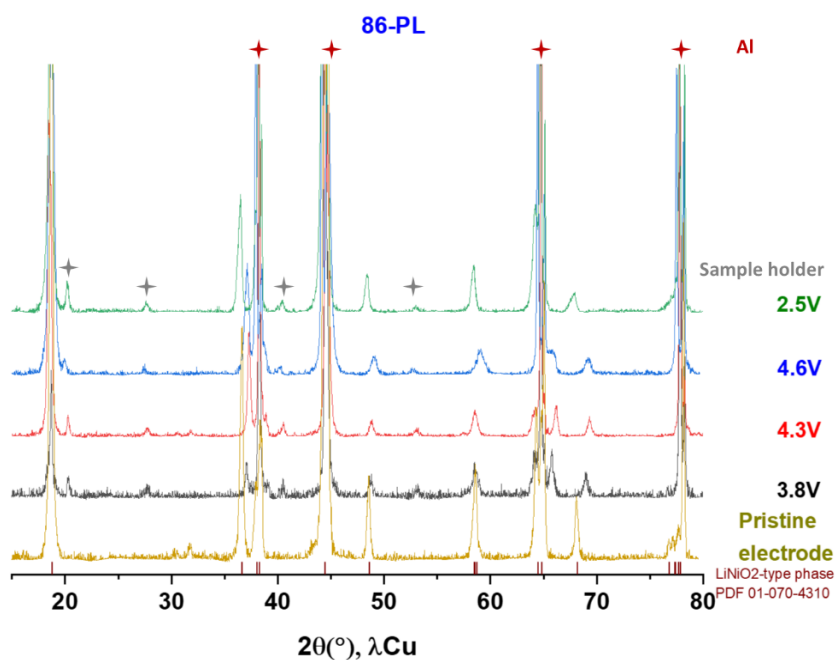


Figure 90 : XRD patterns of the 86-PL (86 nm thick platelets) pristine and cycled electrodes recovered at 3.8V, 4.3V, 4.6V and 2.5V vs. Li^+/Li . The peaks emphasized by red and grey stars are contributions coming from aluminium of the current collector and from the sample holder respectively.

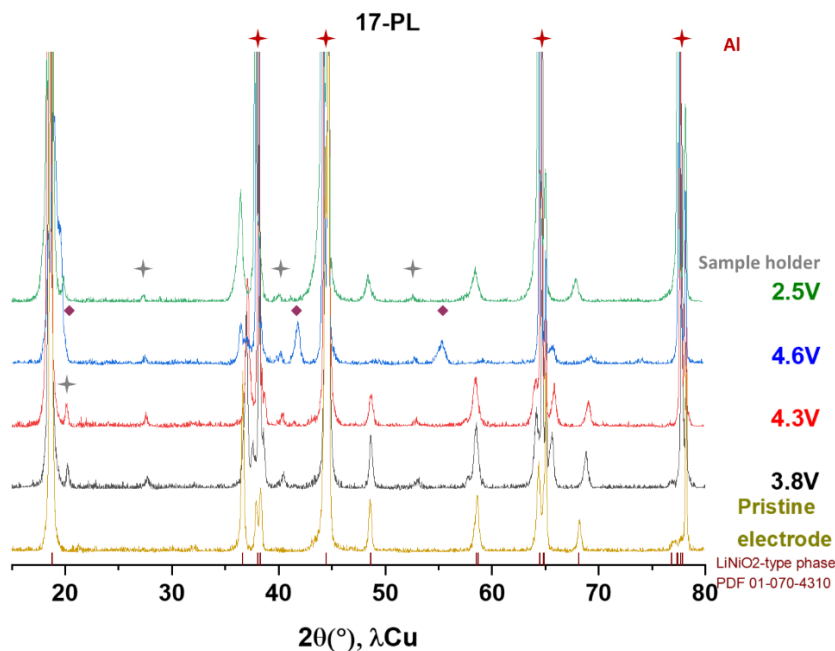


Figure 91 : XRD patterns of the 17-PL (17 nm thick platelets) pristine and cycled electrodes recovered at 3.8V, 4.3V, 4.6V and 2.5V vs. Li^+/Li . The purple diamonds emphasize the characteristic peaks of the H4 phase (whose structure is described in the P-3m1 space group) identified at the end of charge. The peaks emphasized by red and grey stars are contributions coming from aluminium of the current collector and from the sample holder respectively.

If no particular evolution, versus those already reported in literature for NMC622 type layered oxides, is observed for the conventional particles (870-5-air) and the 86 nm thick platelets (86-PL), additional reflections clearly appear at the end of charge for the 17 nm thick platelets (17-PL) at 19.9° , 41.8° and $55.4^\circ(2\theta)$ (Figure 91). Figure 92a-c focus on the $17\text{-}21^\circ(2\theta)$ angular range where the diffraction lines corresponding to the c_{hex} parameter are observed. Indeed, this cell parameter is very sensitive to structural variations occurring during cycling, as the amount of Li^+ ions present within the structure controls changes in the ionic-covalency of the M-O bonds in the MO_2 slabs and the electrostatic repulsions between the oxygen layers from both sides of the interslab spaces.^{53,65} As reported in literature,^{84,220,221,270,271} during delithiation the layered oxide NMC622 undergoes structural changes with first the pristine phase H1 for compositions in Li richer than 0.6 and whose structures are described in the $R\text{-}3m$ space group, then the phase H2 isostructural to H1 but with a smaller a_{hex} parameter and a larger c_{hex} parameter, and finally for lithium content lower than 0.3 the phase H3 isostructural to H1 and H2 but with an even smaller a_{hex} parameter and a contracted c_{hex} parameter. The a_{hex} parameter decreases continuously all along Li^+ deintercalation as the transition metal ions are oxidized leading to a higher covalency of the M-O bonds and thus to a decrease of the M-M ($= a_{\text{hex}}$) distance. The c_{hex} parameter is the sum of the slab and interslab thicknesses, the first decreases continuously upon Li^+ deintercalation as the M-O bond becomes more covalent and thus shorter, and the second increases first due to the electrostatic repulsions between the oxygen layers before decreasing due a higher covalency of the M-O bonds and thus a lower negative partial charge on the oxygen anions. The c_{hex} parameter thus increases first before decreasing.

The phase diagram and crystallographic parameters of the phases identified at each state of charge or discharge were determined from Le Bail refinements of all the XRD data collected *ex situ*. The evolution of the c_{hex} parameter as function of the content in lithium is illustrated in Figure 93, the Li content being that associated to the electrochemical experiment and to the number of electrons exchanged. For the materials obtained at 3.8 and 4.3V (lithium content in the range of about 0.8 to 0.3), whatever the morphology of the layered oxide NMC622, two phases are needed to refine the XRD data. The coexistence of the H1 and H2 phases can be deduced from the c_{hex} values, of 14.16-14.22 and 14.30-14.36 Å for H1 and H2 respectively. For the electrode materials recovered at 4.6V, one H2 phase is needed for the 870-5-air while two and three phases are needed to explain the XRD data of the 86-PL and the 17-PL material respectively (Figure 92d-f). The new phase, denoted H4, has a much smaller c_{hex} parameter of 13.40 Å compared to 13.79 Å for the H3 phase. This type of phase was already observed for the close-to-the-stoichiometry LiNiO_2 and appears only when the amount of Li and extra Ni ions present in the Li site is low, as the formation of the phase H4 requires slab gliding to

stabilize an AB AB type oxygen packing (S.G $P-3m1$) from the AB CA BC one observed for H1, H2 and H3, as described in Figure 93.^{220,221} The diffraction lines broadening observed, especially at high voltage, in comparison with that of the pristine XRD can be explained by the presence of 2 or 3 layered phases at the same time within the particles. These particles are intergrowths of domains of limited sizes showing different Li contents and possibly stacking (O3 vs O1). As highlighted in Figure 89-97, these phase transitions are reversible, with values of c_{hex} parameter obtained at end of discharge between 14.10 Å and 14.21 Å, close to the ones obtained for the pristine electrodes between 14.21 Å and 14.23 Å (see Figure 93).

The 17 nm thick platelets with less than 2.7% Ni^{2+} ions in excess in the Li sites as determined by Rietveld refinement (Table 26) are prone to favour easier Li^+ ions diffusion and formation of highly deintercalated compositions, and thus stabilization of the phase H4 with an O1-type stacking. The more drastic c_{hex} parameter drop is observed for the 17 nm thick platelets (17-PL), versus that observed for the 86 nm thick platelets (86-PL), with the apparition of the H4 phase: it can be partly explained by the lower amount of Ni^{2+} ions present in the Li sites, i.e. 2.7% for 17-PL versus 5.2% for 86-PL as determined by Rietveld refinement (Table 26). Indeed, the Ni ions present in the interslab spaces play the role of pillars preventing the collapse of the interslab space and the slab gliding required to form the O1 stacking from the O3 one.²²⁰ However, it is worth mentioning that the conventional particles with only 3.4% Ni ions in excess in the Li sites, versus 5.2% in the 86 nm thick platelets (86-PL), reveal limited Li deintercalation ratio: at the end of the charge only the phase H2 is observed whereas H3 and/or H4 are observed for the platelets morphologies, inferring that the morphology plays a significant role.

Those results show that the platelet morphology promotes phase transitions causing anisotropic volume changes. Those structural changes happening during cycling were known to be dependent on NMC composition and on the cut-off voltage. At higher Ni content (in $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$, $x > 0.6$), the H2→H3 phase transition can be observed at lower cut-off potentials, at around 4.2-4.3V for the $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ compounds with $x \geq 0.8$.^{42,270,271} These results show that those phase transitions are also dependent on the morphology.

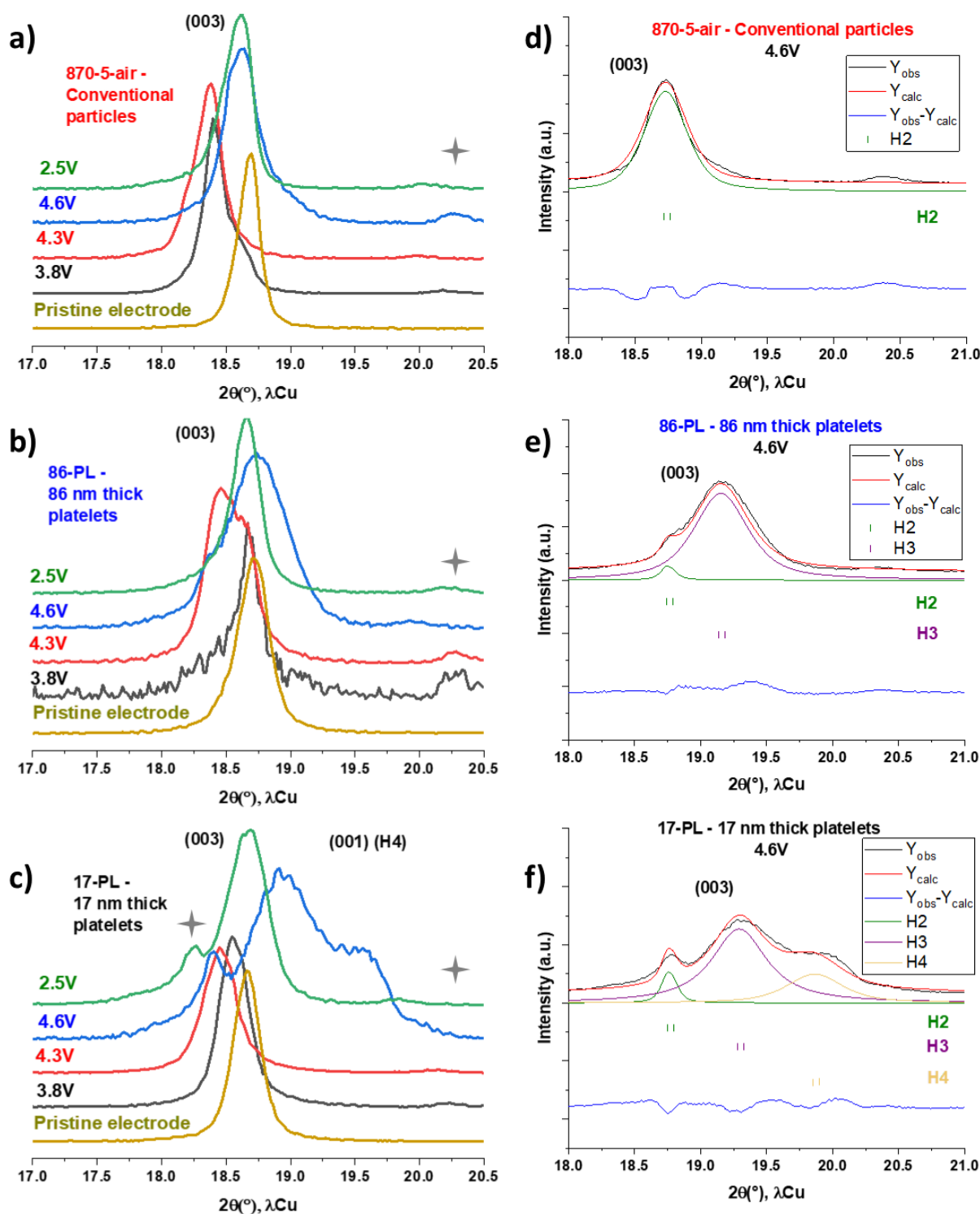


Figure 92 : (003) peak evolution obtained from the XRD patterns of the 870-5-air (conventional particles) (a), 86-PL (86 nm thick platelets) (b), and 17-PL (17 nm thick platelets) (c) cycled electrodes. Le Bail refinement and phase identification carried out on the XRD patterns collected for electrodes recovered at 4.6 V vs. Li^+/Li for the 870-5-air (with conventional particles) (d), 86-PL (with 86 nm thick platelets) (e) and 17-PL (with 17 nm thick platelets) (f) samples. The peaks emphasized by the grey stars are small contributions coming from the sample holder.

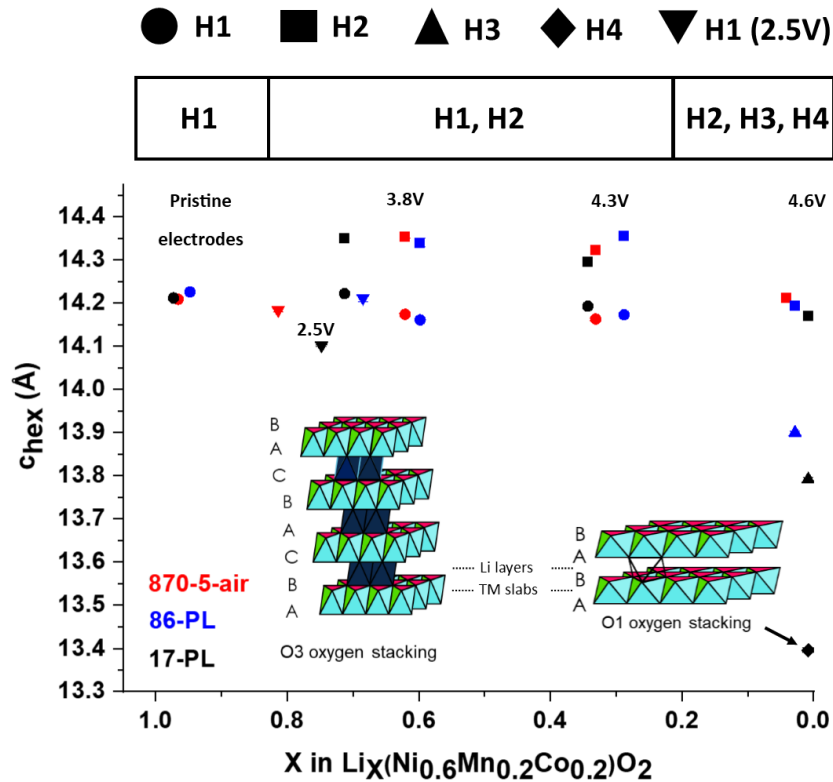


Figure 93 : Evolution of the c_{hex} parameter as a function of the Li content in the layered oxide Li_xMO_2 for the conventional particles (870-5-air, in red), the 17 nm thick platelets (17-PL, in black) and the 86 nm thick platelets (86-PL, in blue). The results are given for the pristine electrode ($X \approx 1$ depending on the amount of Ni ions in Li site as determined by Rietveld refinement) and the electrodes cycled and stopped at 3.8V, 4.3V, 4.6V and 2.5V. O3 oxygen stacking associated to H1, H2 and H3 phases and O1 oxygen stacking associated to the H4 phase are also displayed.

IV.3.6. Discussion

Three NMC622 layered oxides with different morphologies were studied in this work: one sample with 280 nm primary particles of conventional morphology and two other samples with platelet-shaped particles of 17 nm and 86 nm thickness. The three materials have a layered structure close to the ideal 2D layered structure, with less than 5.2% Ni^{2+} ions in the Li site and the desired composition in transition metals and lithium, both in the bulk and at the surface. Only differences in surface composition were observed with lower amounts of Li_2CO_3 at the surface of the platelets thanks to a higher proportion of less reactive surfaces to ambient air (see Figure 76). The three materials are then very similar in structure and in chemical composition, their main difference being their morphology. Cycling tests were performed on those three materials to investigate the influence of these different morphologies on the electrochemical

performances. The results obtained from the analyses performed after cycling up to 4.6V in GITT conditions helped us to explain the electrochemical performances observed.

IV.3.6.1. Phase transitions and surface composition depending on the delithiation rate/potential

For cyclings performed at different rates from C/10 to 2C in the 2.5-4.3V potential window, the 17 nm platelets showed slightly better performances than the two other morphologies but the difference with the performances of the conventional particles was not significant, especially at high rates (see Figure 77). In the 2.5-4.3V potential window, moderate delithiation ratios ($X \approx 0.34-0.38$ in $\text{Li}_X(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ at C/10 at 1st cycle, see Figure 78b) are reached so no significant structural changes are expected to occur in the materials and, as observed in the electrochemical tests, no significant capacity loss was observed for the three materials, whatever the cycling rates. Cyclings were also performed in a larger potential window (2.5-4.6V) at C/5 to study the behaviour of those materials when reaching higher delithiation ratios ($X \approx 0.15-0.26$ in $\text{Li}_X(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ at C/5 at 1st cycle, see Figure 80b) that may be critical for the stability of the material during cycling. Indeed, at such potential/delithiation ratios, phase transitions in the layered phase domain such as $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3$ are known to be harmful for the structure and the cyclability of the material because of pronounced c_{hex} parameter drop.^{84,220,221,270,271} In those cycling conditions, as observed in Figure 79 and Table 31, the platelets showed higher 1st discharge capacities than the conventional particles but the 17 nm platelets showed very reduced capacity retention caused by an irreversible oxidation occurring at the end of the 1st charge between 4.5 and 4.6V. The 86 nm platelets and the conventional particles showed similar capacity retentions. As shown in Figure 82-93, higher delithiation ratios are reached in GITT conditions at end of charge ($X \approx 0$ in $\text{Li}_X(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, some of them even going slightly into negative values because of the degradation of the electrolyte). As a consequence, and as shown in Figure 92 and Figure 93, $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3$ and even $\text{H}_3 \rightarrow \text{H}_4$ phase transitions occur causing large anisotropic volume changes, that would induce strains and a loss of percolation in the material. This causes a significant reduction of the performances along cycling. Those phase transitions are clearly enhanced by the platelet morphology because of their orientation that enhances the diffusion of Li^+ ions into the structure and the structural collapse at the particle level when high delithiation rates are reached. Regarding the XPS experiments, the large amount of $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ species at the surface of the 17 nm platelets at all the states of charge studied revealed an exacerbated reactivity of the lithium salt LiPF_6 versus the {001} facets that are extended versus other crystallographic orientations in this material. On the contrary, the slightly lower amount of degradation products at the surface of the 86 nm

platelets showed a reduced reactivity induced by the increase of the proportion of {010} facets in the material.

IV.3.6.2. Relation between the phase transitions and the surface composition

The more intense volume changes observed for the 17 nm thick platelets (17-PL) as well as the larger amount of $\text{LiF/Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ resistive species found at their surface must explain the lower capacity retention observed for the 17 nm platelets (17-PL) when cycled at C/5 in the 2.5-4.6V potential window (Figure 79). Contrary to the GITT experiments, the H3→H4 phase transition is not expected to intervene in the C/5 cycling conditions because the delithiation ratios reached are not high enough to allow such phase transition.^{220,221} However, the H2→H3 phase transition is very likely to occur, concomitantly with oxygen release due to the stabilization of the M^{4+} ions into M^{2+} ions.⁸⁴ This oxygen release would be limited to the near-surface region because of the limited diffusion length of oxygen anions in NMC particles at 25°C.⁸⁴ This could be associated to the irreversible oxidation observed for the 17 nm platelets at end of charge in Figure 79 and Figure 80. As the surface area is 3 times larger for the 17 nm thick platelets (17-PL) than for the 86 nm thick platelets (86-PL), it would explain why this surface phenomenon is significantly observed only for the 17 nm thick platelets (17-PL) in the C/5 cycling. This oxygen loss in the near-surface region inevitably accompanies with the transformation of the layered structure to spinel and/or rock-salt structure, although those phases were not observed on the XRD patterns obtained after cycling, since they must be limited to a few atomic layers. As this layer forms, the amount of oxygen released decreases because of the limited diffusivity of oxygen anions in the lattice, the oxygen-depleted surface layer gradually stops forming and the active material/electrolyte interface stabilizes. As observed with the evolution of the dQ/dV curves of the 17-PL sample (17 nm platelets) for the C/5 cycling in Figure 81, the irreversible oxidation occurs mainly at 1st cycle as the oxidation peak at 4.5-4.6V disappears almost completely from the 2nd cycle. This release of reactive oxygen may also be responsible for a more important degradation of the electrolyte by electrochemical oxidation.⁸⁴ This degradation would create a large amount of degradation products and the lower surface energy of the {001} facets would allow the deposition of those products and facilitate their adsorption at their surface, like it does for specific solvents.^{99,108,112,115} This would explain the more important covering of the 17-PL (17 nm platelets) electrodes by the SEI, as shown in Figure 87. Moreover, a quick increase of the internal resistance is observed from the shift of the potential at the beginning of discharge reflecting the formation of a resistive surface layer that hinders the reintercalation of Li ions into the structure. This internal resistance increases quickly during the

first cycles and less rapidly in the following cycles. Similarly, as observed in Figure 79, the capacity drop of the 17 nm platelets (17-PL) is very fast during the 10 first cycles and less rapid afterwards, reflecting a stabilization of the surface of the material.

IV.3.6.3. Stability of the different facets during cycling

Those results infer that the 17 nm platelets (17-PL), with extended $\{001\}$ facets, are more prone to undergo phase transitions and associated oxygen loss during cycling. This is in opposition with what was shown by Jung et al.²⁹⁴ They studied doped $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$ platelet-shaped particles of different thicknesses, boron-doped particles of 74 nm thickness and phosphorus-doped particles of 144 nm thickness in average, and they showed that the 144 nm platelets were more prone to oxygen loss and phase transition during cycling compared to the thinnest ones.²⁹⁴ From first-principle calculations, they revealed that the (102) planes, identified as the lateral planes of their particles, were more prone to undergo oxygen release compared to the (003) planes due to a lower oxygen vacancy formation energy.²⁹⁴ However, they also showed that doping had modified the surface composition of their particles and made them less prone to oxygen loss, so the reactivity of the facets was very likely modified by the doping. Zhu and Chen studied NMC333 materials with different morphologies.⁹⁹ They compared platelet-like particles with extended $\{001\}$ surfaces being ~ 100 nm thick and polyhedral particles of ~ 100 nm with a majority of $\{012\}$ (lateral) surfaces. Despite the larger capacities delivered by the polyhedral particles, thanks to the more opened Li^+ ion diffusion pathways, they also emphasized the higher stability of the platelet-like particles with extended $\{001\}$ facets, due to their lower surface energy making them less prone to Ni surface reduction, less reactive and more stable during electrochemical cycling.⁹⁹ However, in that case, their particles are closer to the morphology obtained for our 86 nm platelets and conventional particles, that showed to be more stable than our 17 nm platelets. Our 17 nm platelets, showing the most unstable behaviour during cycling, are mainly composed of $\{001\}$ facets that are supposed to be among the most stable during cycling. The main difference between our samples and the ones described in these articles is that, our 17 nm platelets are much thinner so they generate a much larger amount of surfaces, as shown by the BET surface area measurements given in Figure 73. As the oxygen release phenomenon is observed at the surface, it could explain why oxygen release is more intense for this morphology despite the relative stability of the $\{001\}$ facets compared to the others. The larger specific surface area may play a significant role here and must explain the relative instability of the 17 nm platelets compared to thicker platelets.

IV.3.6.4. Strategies to overcome the exacerbated reactivity of the thin platelets

Increasing the thickness of the platelets to some extent, up to around 100 nm for example, may allow to alleviate the high reactivity of the thin platelets morphology without exposing a too large amount of lateral facets that were shown to be more reactive than the {001}.^{99,294} Another efficient way could be also to increase the length of the platelets and to organize them radially into the agglomerates. Du et al. synthesized such NMC 811 particles organized radially into the secondary particles and revealed the important role played by the particles dimension and organization in the $\text{H2} \rightarrow \text{H3}$ phase transition at end of charge.¹⁰⁶ This strategy allowed them to obtain slightly better capacities compared to randomly distributed particles with a 1st discharge capacity of 222 mAh/g (versus 213 mAh/g for the randomly distributed particles) when cycling at C/5 in the 2.8-4.6V potential window, their radially grown platelet-like particles giving the Li^+ ions ideally oriented pathways. They showed that long radially-oriented platelet-like particles allowed to have gradually distributed Li^+ ions inside the diffusion channels, acting like a buffer at deep lithiation states, and thus delaying the $\text{H2} \rightarrow \text{H3}$ phase transition. This distribution alleviates the decrease of the c_{hex} parameter, impedes the structure collapse at the particle level and the generation of important volume variations and microstresses caused by this phase transition occurring at deep delithiation state. This particular morphology allowed the particles to deliver slightly improved capacity retention with 85% (versus 82% for the randomly distributed particles) after 150 cycles at C/5 and 76% (versus 70%) after 200 cycles at 1C in the 2.8-4.6V potential window.¹⁰⁶

Those results show that platelets dimensions must be chosen carefully because they can have a strong impact on the electrochemical performances and the cycling stability. For cycling at regular potentials such as 4.3V, thin platelets of 17 nm thickness and thicker platelets of 86 nm thickness can be used because no critical delithiation ratios are reached at this potential in regular cycling conditions. At higher potentials such as 4.6V, thicker and longer platelets must be preferred in order to improve the structural stability of the particles upon cycling.

IV.4. Conclusion

NMC622 samples with platelet-shaped particles were synthesized by NH_4OH -assisted coprecipitation of a mixed transition metal hydroxide precursor followed by a solid-state reaction with Li_2CO_3 at high temperature. Two samples with crystallographic structure close to the ideal 2D layered structure (less than 5.2% Ni^{2+} ions in Li^+ sites) and with platelet-shaped particles of 86 and 17 nm thickness were obtained. Those two samples were compared to a sample consisting of 280 nm particles with a regular morphology. Unexpectedly, the platelets didn't show better electrochemical performances than the conventional particles, the random orientation of the platelets in large micrometric agglomerates limiting the beneficial effect of oriented particles on the diffusion of Li^+ ions in the structure. The 17 nm platelets showed particular reactivity when cycled up to 4.6V, with an irreversible oxidation occurring at end of the 1st charge. GITT experiments and post cycling analyses were performed in order to explain this phenomenon. XPS analyses revealed an exacerbated degradation of the electrolyte salt versus the 17 nm platelets leading to a more important covering of the electrodes by the SEI. *Ex situ* XRD analyses after cycling revealed that the $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3$ and $\text{H}_3 \rightarrow \text{H}_4$ phase transitions were favoured at end of charge for the platelets because their crystallographic oriented growth enhances the Li^+ ions diffusion into the structure. Those structural changes are promoted when the platelet is thinner and are responsible for numerous anisotropic volume changes, causing lower capacity retention when cycling is performed at high potential. The smaller dimensions of the 17 nm platelets are also likely to enhance lattice oxygen release at the surface of the particles, which catalyses the degradation of the electrolyte and explains the larger amount of degradation products found at the surface of the particles.

IV.5. Supporting information

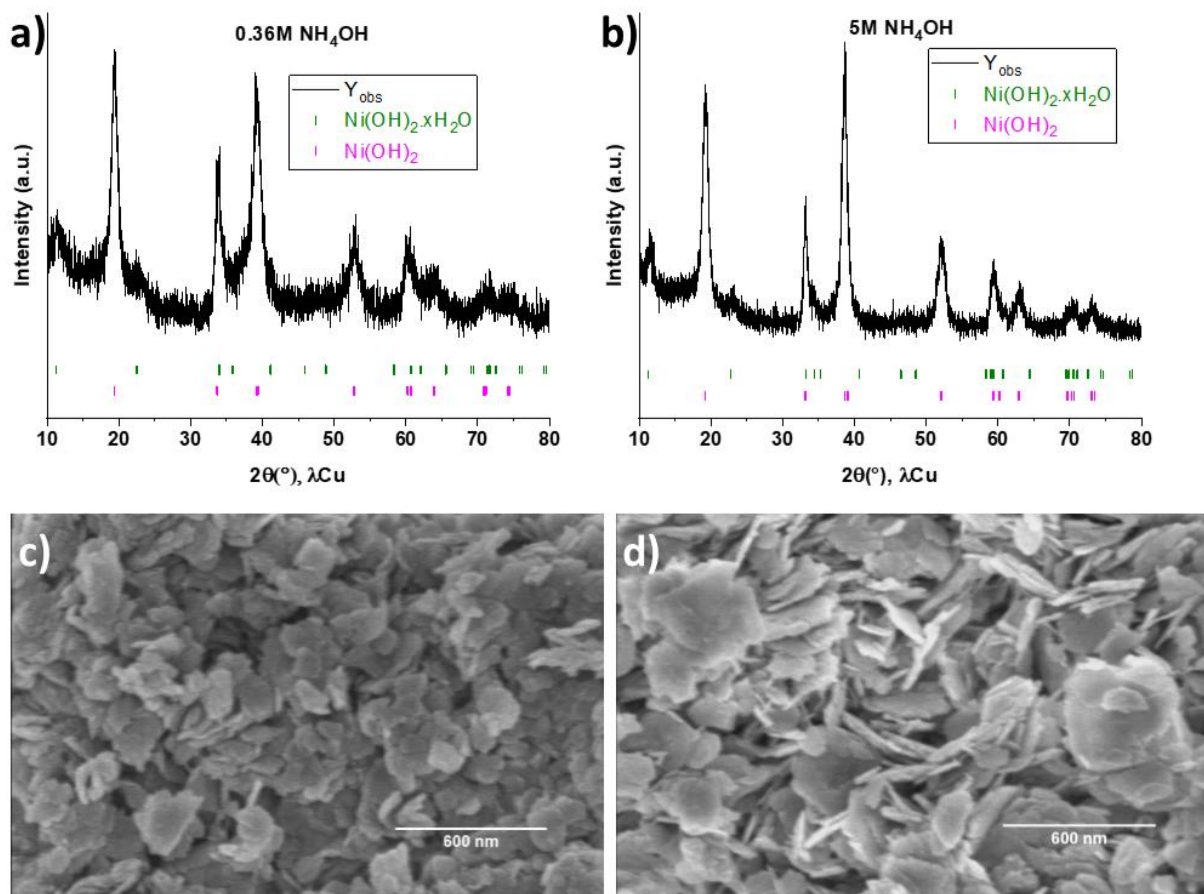


Figure S-IV 1 : XRD patterns (a,b) and SEM pictures (c,d) of the mixed TM hydroxide precursors synthesized by coprecipitation with a low-concentrated (0.36M) NH_4OH solution (a,c) to obtain the conventional NMC622 layered oxide and a highly concentrated (5M) NH_4OH solution (b) to obtain platelet-like NMC622 particles.

When the 0.36M NH_4OH solution is used during the coprecipitation, platelets of around 30 nm thick and 170 nm long are obtained while when the 5M NH_4OH solution is used, platelets of around 15 nm thick and 260 nm long are obtained. This shows that increasing the concentration of the NH_4OH solution during the coprecipitation helps forming particles with a more pronounced platelet shape, with a smaller thickness and a larger length.

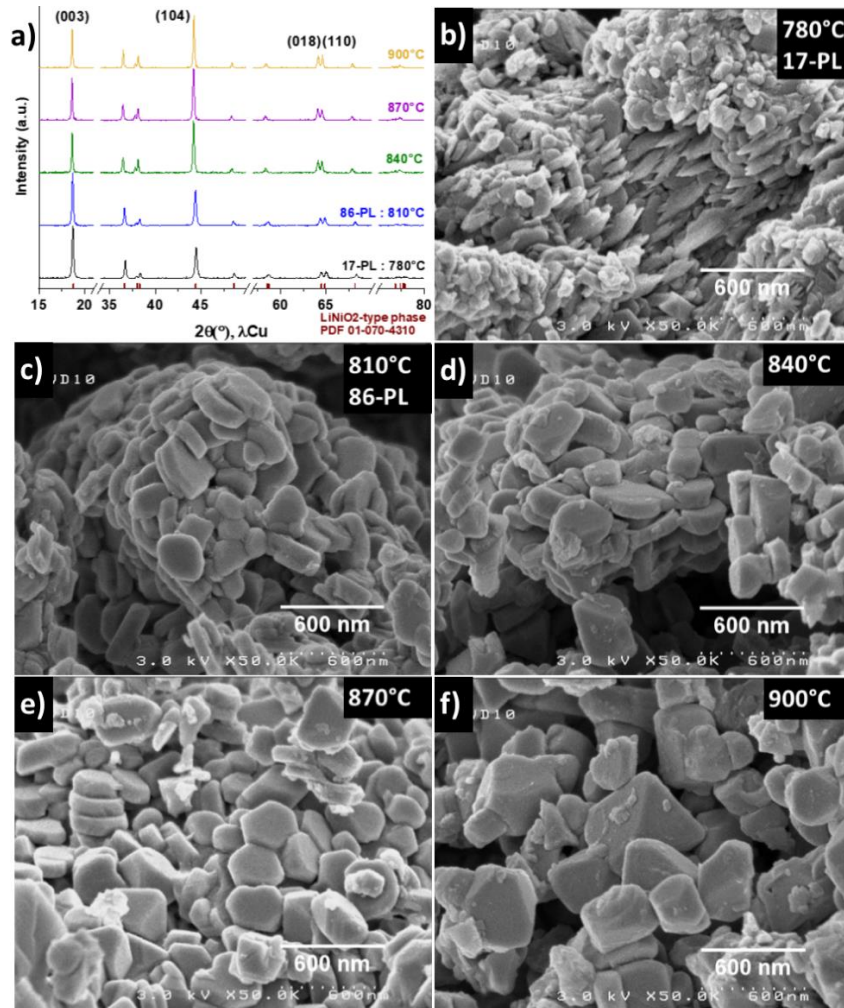


Figure S-IV 2 : XRD patterns (a) and morphologies (b-f) of the samples synthesized from the transition metal hydroxide obtained by coprecipitation using a highly concentrated 5 mol/L NH_4OH aqueous solution. Lithiation to obtain the lithiated layered oxides was performed at 780°C (17-PL sample), 810°C (86-PL sample), 840°C, 870°C or 900°C using Li_2CO_3 as Li precursor. The XRD patterns were obtained after 35 min analyses.

Figure S-IV 2 summarizes a preliminary study performed to identify the best synthesis conditions to obtain layered oxides with platelet-like morphologies. Figure S-IV 2 a shows that for the two lowest temperatures, 780°C and 810°C, the intensity of the (003) reflection is obviously higher than that of the (104) diffraction line, whereas when higher temperatures are used the contrary is observed. This observation shows that only the samples obtained at 780°C and 810°C have a structure close to the ideal 2D layered structure.^{41,79,94,243} Figure S-IV 2b-f shows the morphologies obtained for the five samples synthesized between 780°C and 900°C. Platelet-shaped particles are obtained between 780°C and 840°C with a clear increase of their thickness with increasing temperature. However, it is observed that the platelet morphology tends to disappear at temperatures higher than 870°C in favour of a more prismatic morphology. As they have the structure that is the closest to the ideal 2D one and platelet-shaped particles with different thicknesses, the samples obtained at 780°C and 810°C were selected for further characterizations. They are named respectively 17-PL and 86-PL.

Chapitre V - Etude de la réactivité des oxydes lamellaires $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ vis-à-vis de l'eau

V.1. Introduction

Dans les chapitres précédents, différentes séries de matériaux $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, présentant des particules primaires de différentes tailles et morphologies, ont été étudiées. Leur étude a permis de mettre en évidence des différences de réactivité et de performances électrochimiques en fonction de leur morphologie. Malgré le fait que nos matériaux aient été obtenus dans des conditions de synthèses variées, une quantité significative de Li_2CO_3 a été observée à leur surface quelle que soit leur morphologie.^{278,293,295} Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, ce carbonate peut provenir de l'excès utilisé lors de la synthèse pour favoriser la formation de la structure lamellaire ou bien être formé après synthèse à cause de la réactivité du matériau à l'air ambiant, même si, pour limiter ce phénomène, nos matériaux sont stockés en boîte à gants.²⁴⁴⁻²⁴⁶ Or, Li_2CO_3 a tendance à se décomposer dans l'électrolyte lors du fonctionnement de la batterie générant, dans le cas des électrolytes à base de LiPF_6 , un dégagement gazeux de CO_2 et de POF_3 pouvant entraîner un gonflement de la batterie lorsque ce dégagement est trop important.^{261,296} C'est pourquoi les industriels cherchent à minimiser la présence de Li_2CO_3 dans le matériau actif.

Plus généralement, les matériaux NMC riches en Ni sont particulièrement réactifs vis-à-vis de l'air et sont enclins à former une grande quantité d'impuretés lithiées en surface.^{245,297-304} S'il est parfaitement établi que le lavage à l'eau permet leur élimination de la surface des particules de matériau actif, il a aussi un fort impact négatif comme en témoignent les chutes importantes de performances électrochimiques observées après lavage dans la littérature.^{305,306} Les mécanismes de dégradation des matériaux actifs suite au lavage à l'eau sont encore relativement peu connus. Il est d'autant plus intéressant de s'y intéresser car leur compréhension conditionne l'utilisation de ces matériaux dans des systèmes aqueux. Ces systèmes et notamment l'utilisation de formulations d'encres aqueuses intéressent de plus en plus les industriels qui vont chercher dans les années à venir à limiter l'utilisation de solvants organiques toxiques, tel que le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), pour la production de batteries à très grande échelle.

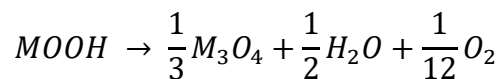
Il nous a donc paru intéressant d'étudier les effets d'un lavage à l'eau d'un de nos matériaux sur ses propriétés électrochimiques, d'explorer les mécanismes mis en jeu lors de ce lavage ainsi

que ceux qui permettent la restauration des propriétés électrochimiques. Cette étude a été initiée au début de la thèse et a été menée en parallèle des autres études décrites dans les chapitres précédents. Elle pourra être poursuivie par la suite en tirant les enseignements de toutes les synthèses et travaux réalisés au cours de la thèse.

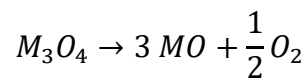
V.2. Etat de l'art sur le lavage à l'eau des NMC

Un lavage à l'eau permet d'éliminer les « bases solubles », notamment le carbonate de lithium, naturellement présent en surface des particules de NMC riches en Ni dû à leur réactivité vis-à-vis de l'air.^{305,307,308} Cependant, il a également été montré que le lavage à l'eau avait tendance à dégrader la structure lamellaire. En effet, il provoque un échange ionique entre les ions Li^+ et les ions H^+ au sein de la structure amenant la formation de LiOH en surface.^{305,306,308-310} Hamam et al. ont estimé le taux d'extraction d'ions Li^+ de la structure de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ due à la formation de LiOH , comme étant de l'ordre de 0,5 - 1 % mol. selon la morphologie du matériau et après 24h d'agitation dans l'eau déionisée.³⁰⁹

Suite à l'échange Li^+/H^+ , une couche composée d'oxyhydroxydes MOOH se forme puis se transforme en spinelle ou en structure de type MO en fonction de la température à laquelle est séchée la poudre après lavage.^{245,305,306,308,310} Entre 80 et 150°C environ, les oxyhydroxydes MOOH sont transformés en structure spinelle de type M_3O_4 selon la réaction³⁰⁵ :



Entre 250 et 360°C environ, la structure spinelle se transforme en structure de type MO selon la réaction³⁰⁵ :



Le lavage à l'eau provoque donc une détérioration de la structure lamellaire et la formation d'une couche résistive en surface des grains. Ceci induit une perte drastique des performances électrochimiques.^{305,306} Ainsi, par exemple, Pritzl et al. ont montré que le lavage à l'eau de particules de $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ entraînait une chute de la capacité de décharge de 178 mAh/g à 158 mAh/g pour un matériau séché à 80°C et jusqu'à 90 mAh/g pour un matériau séché à 300°C. De même, les capacités après 200 cycles ont chuté de 12% pour le matériau brut, de 20% pour le matériau lavé et séché à 80°C et jusqu'à 92% pour le matériau lavé et

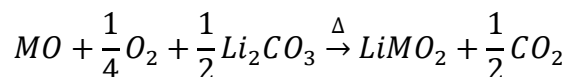
séché à 300°C .³⁰⁵ Les paramètres du lavage jouent aussi un rôle important. Sur des particules de $\text{LiNi}_{0.80}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$, Park et al. ont montré qu'en augmentant la quantité d'eau utilisée pour laver le matériau, le lithium résiduel en surface était plus facilement éliminé mais que cela entraînait une diminution des performances en cyclage.³¹¹ Ils ont établi que le ratio NMC/eau idéal pour effectuer ce lavage était de 1 : 1. Ils ont également montré que la température de séchage après lavage avait un impact notable sur la quantité d'impuretés lithiées reformées après lavage et que le meilleur compromis était 120°C .³¹¹

Si un lavage à l'eau a tendance à dégrader les performances électrochimiques du matériau, il a également été montré qu'un traitement thermique approprié pouvait permettre de retrouver une partie significative des performances perdues suite au lavage.^{306,312} Xiong et al. ont ainsi étudié l'effet d'un traitement thermique après lavage à l'eau sur les performances électrochimiques de particules de $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$.³⁰⁶ Si les performances électrochimiques du matériau lavé puis traité thermiquement à 300°C sont inférieures à la fois en termes de capacité initiale et de perte de capacité après 100 cycles comparativement au matériau non lavé, une élévation de la température jusqu'à 700°C permet de les améliorer sensiblement grâce à une reconstruction du matériau. Certes, la capacité reste plus faible que celle obtenue avec le matériau initial mais les auteurs montrent que la perte de capacité au bout de 100 cycles a été diminuée de moitié pour le matériau lavé et recuit à 700°C par rapport à celle observée pour le matériau initial.³⁰⁶

Après un stockage de 30 jours en atmosphère humide (80% d'humidité relative) à 60°C d'un échantillon de NMC 701515, Huang et al. ont constaté la formation d'une couche de Li_2CO_3 d'environ 90 nm à la surface des particules, ainsi qu'une fine couche de structure rock-salt de type MO entre cette couche de Li_2CO_3 et le matériau actif, rendant le matériau quasiment électrochimiquement inactif.³⁰¹ Ils ont montré qu'un traitement thermique à 800°C pendant trois heures sous O_2 permettait de restaurer complètement les propriétés électrochimiques du matériau en réinjectant les ions Li^+ au sein de la structure lamellaire et en réoxydant la couche de MO. Leurs travaux démontrent que la qualité de la régénération/reconstruction est fonction de la température mais aussi de l'atmosphère utilisée pendant le traitement thermique, l'atmosphère O_2 étant nécessaire pour réoxyder la structure MO tout en empêchant la reformation de Li_2CO_3 en surface du matériau pendant le traitement thermique.³⁰¹

Martinez et al. ont montré que le stockage de différents composés riches en Ni ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) sous une atmosphère CO_2/Ar (8/92, ratio molaire) humide (90% d'humidité relative) à 35°C pendant 6 jours entraînait la formation de Li_2CO_3 , d'oxyhydroxydes MOOH et de phase de type rock-salt

MO. Il ont également montré la reformation de la structure lamellaire à partir de la structure rock-salt à des températures supérieures à 300°C , par réaction avec le carbonate de lithium de surface, selon la réaction²⁴⁵ :



Le Tableau 1 récapitule les informations données par quelques articles récents axés sur l'étude de matériaux NMC de différentes compositions suite à une exposition à une atmosphère humide ou un lavage à l'eau. Il reprend les compositions étudiées, les conditions utilisées pour laver et sécher les matériaux, les mécanismes de dégradation proposés ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour proposer ou vérifier ces mécanismes.

Dans ces articles, beaucoup de composés ont été étudiés dans des conditions de lavage, de séchage et de traitement thermique variées. Globalement, les éléments qui ressortent de ces articles sont les suivants :

- L'exposition de NMC à une atmosphère humide aboutit à la formation d'une grande quantité d'impuretés lithiées (Li_2CO_3 et LiOH) en surface. La mobilisation des ions Li^+ de la structure lamellaire pour la formation de ces composés entraîne la formation de couches délithiées, induisant la formation d'oxyhydroxydes MOOH, suite à l'incorporation d'ions H^+ , et de MO de structure rock-salt, suite à une densification causée par une perte d'oxygène et à la diffusion des métaux de transition des feuillets vers les espaces interfeuillets dans les sites laissés libres par les ions Li^+ .^{245,301}
- Un lavage à l'eau permet l'élimination de ces impuretés lithiées de la surface des composés, par leur dissolution dans l'eau de lavage.^{305,308,310} Le lavage entraîne un échange Li^+/H^+ au sein de la structure lamellaire induisant la formation d'oxyhydroxydes MOOH, et la réaction des ions Li^+ avec l'eau entraîne la formation continue de LiOH en surface au cours du lavage.^{305,306,308-310,313} La délithiation due au lavage entraîne également la diffusion de métaux de transition des feuillets vers les espaces interfeuillets et une perte d'oxygène entraînant une densification et la formation de structure spinelle de type M_3O_4 et/ou rock-salt de type MO.^{305,306,310}
- Le séchage après lavage favorise la conversion de la couche d'oxyhydroxydes MOOH, formée suite à l'échange Li^+/H^+ , en oxydes de type spinelle et/ou rock-salt par élimination d'eau.^{245,305}

- Un traitement thermique effectué sous O_2 après le lavage permet de reformer la structure lamellaire, en réoxydant la couche de structure spinelle/rock-salt et en réinjectant les ions Li^+ contenus dans LiOH formé lors du lavage en surface.^{245,301,306}
- Le lavage et le « nettoyage » de la surface accroissent la sensibilité des composés à l'air et à l'humidité et une nouvelle exposition à l'air ambiant entraîne la formation d'une quantité encore plus importante d'impuretés carbonates et/ou hydroxydes.^{306,308,310,314}

Malgré ces grandes tendances bien établies, de grandes disparités persistent entre les articles quant aux mécanismes proposés pour expliquer ces tendances. Chaque article ayant étudié un composé donné, lavé ou traité dans des conditions particulières (temps de lavage ou d'exposition à l'atmosphère humide, taux d'humidité dans l'atmosphère, pH de la solution de lavage, température à laquelle a été effectuée le lavage ou l'exposition, température de séchage et de l'éventuel traitement thermique réalisé suite au lavage ou à l'exposition), les mécanismes donnés pour expliquer ces traitements diffèrent significativement d'un article à l'autre et relèvent parfois plus de l'hypothèse que du mécanisme clairement vérifié et observé. C'est pourquoi nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier la réactivité de nos composés NMC622 vis-à-vis de l'eau afin de voir si nous pouvions compléter ces recherches et contribuer à l'établissement d'un mécanisme clair pour expliquer l'impact d'un lavage à l'eau sur la structure lamellaire de nos matériaux.

Tableau 1 : Récapitulatif des mécanismes de dégradation proposés dans la littérature pour des composés NMC lavés ou exposés à l'eau, et les méthodes de caractérisation utilisées pour proposer ces mécanismes.

Article	Matériaux / Conditions de lavage et séchage	Mécanismes proposés et/ou observations	Méthodes de caractérisation utilisées
Martinez, A. C.; Grugeon, S.; Cailieu, D.; Courty, M.; Tran-Van, P.; Delobel, B.; Laruelle, S. <i>J. Power Sources</i> , 2020 , <i>468</i> , 228204 ²⁴⁵	NMC532, 622, 622-coaté Al ₂ O ₃ , 811, 901 Exposé pendant 6 jours à une atmosphère Ar/CO ₂ 8/92 (ratio molaire) avec 90% d'humidité relative à 35°C Séché au Buchi pendant 24h à 110°C	Après exposition à l'atmosphère H ₂ O/CO ₂ , transformation de LiOH en Li ₂ CO ₃ $LiMO_2 \xrightarrow{H_2O/CO_2} \frac{1}{2} Li_2CO_3 + MOOH + x MO + x MnO_2$ $MOOH \xrightarrow{150-400^\circ C} MO + \frac{1}{2} H_2O + \frac{1}{4} O_2$ $MO + \frac{1}{4} O_2 + \frac{1}{2} Li_2CO_3 \xrightarrow{>300^\circ C} LiMO_2 + \frac{1}{2} CO_2$ Note : cette dernière réaction ne peut avoir lieu pour des matériaux lavés	Titration acide-base ATG-MS
Huang, B.; Liu, D.; Qian, K.; Zhang, L.; Zhou, K.; Liu, Y.; Kang, F.; Li, B. <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 2019 , <i>11</i> , 14076-14084 ³⁰¹	NMC701515 Exposé pendant 30 jours à une atmosphère humide (80% d'humidité relative) à 60°C Recuit à 800°C pendant 3h sous oxygène	Après l'exposition sous atmosphère humide, formation d'une couche de Li ₂ CO ₃ et d'une fine couche de structure rock-salt de type MO à la surface Après le recuit, réinjection des ions Li ⁺ au sein de la structure lamellaire et réoxydation de la couche de MO	XPS DRX HRTEM & FFT ATG
Jung, R.; Morasch, R.; Karayaylali, P.; Phillips, K.; Maglia, F.; Stinner, C.; Shao-Horn, Y.; Gasteiger, H. <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 2018 , <i>165</i> (2), A132–A141 ³¹⁴	NMC333, 811 Exposé pendant 3 mois ou 1 an à l'air ambiant (30-50% d'humidité relative) à température ambiante	Après 1 an de stockage à l'air ambiant, formation d'une couche de ≈10 nm d'impuretés en surface du NMC 811, majoritairement des carbonates et une fraction plus faible d'hydroxydes et essentiellement à base de Ni.	Raman GC XPS
Pritzl, D.; Teufl, T.; Freiberg, A. T. S.; Strehle, B.; Sicklinger, J.; Sommer, H.; Hartmann, P.; Gasteiger, H. A. <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 2019 , <i>166</i> (16), A4056–A4066 ³⁰⁵	NMC850510 Lavage à l'eau déionisée, en une ou deux étape(s) sous différentes atmosphères (Ar ou air) pendant 20 min à TA Séchage sous vide à différentes températures	Pendant les lavages : Dissolution du Li ₂ CO ₃ , LiOH et échange Li ⁺ /H ⁺ produisant LiOH et MOOH en surface Pendant le séchage : MOOH → 1/3 M ₃ O ₄ + 1/2 H ₂ O + 1/12 O ₂ (80-150°C) M ₃ O ₄ → 3 MO + 1/2 O ₂ (250-360°C)	OEMS Titration XPS EIS ATG-MS
Azhari, L.; Zhou, X.; Sousa, B.; Yang, Z.; Gao,	NMC333, 622, 811	Dissolution de Li ₂ CO ₃ , de LiOH et formation d'une phase cubique MO. 2 mécanismes hypothétiques :	XRD SEM + EDS

G.; Wang, Y. <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 2020 , 12 (52), 57963–57974 ³¹⁰	Lavé à l'eau déionisée entre 0 et 24h Séché à l'air à 80°C et sous vide pendant 1 nuit à 80°C	<ul style="list-style-type: none"> - Réduction $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ et perte d'oxygène - Echange Li^+/H^+ (perte d'H et O après séchage) Formation de carbonates de Ni après lavage à l'eau, séchage et exposition à l'air	TEM ICP-OES XPS
Lee, C.; Yokoyama, Y.; Kondo, Y.; Miyahara, Y.; Abe, T.; Miyazaki, K. <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> 2020 , 12 (50), 56076–56085 ³¹³	LiNiO_2 cyclé dans un électrolyte aqueux à 1 M de LiNO_3	Formation d'un film NiOOH_x à la surface par intercalation d'ions H^+ Formation d'une phase de type spinelle sous la surface, provoquée par l'absence de Li dans la couche de NiOOH_x créée Dissolution d'ions Ni	Raman in-situ, TEM XPS DRX
Bichon, M.; Sotta, D.; Dupré, N.; De Vito, E.; Boulineau, A.; Porcher, W.; Lestriez, B. <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> 2019 , 11 (20), 18331–18341 ³⁰⁸	NMC532 lavé pendant 1h dans l'eau ou eau+ H_3PO_4 , séché à 50°C ou filtré à température ambiante	Pendant le lavage : dissolution des composés basiques de surface \rightarrow formation de LiOH par échange Li^+/H^+ Après le lavage à l'eau+ H_3PO_4 : <ul style="list-style-type: none"> - Couche de surface avec mélange de cations - Dissolution partielle des métaux de transition - Phase polycristalline et couche amorphe fine et non uniforme, peut être composée de LiOH, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ et $\text{Mn}(\text{OH})_2$ pour l'échantillon lavé à l'eau 	XPS RMN HRTEM-HAADF et STEM-BF XPS EELS
Hamam, I.; Zhang, N.; Liu, A.; Johnson, M. B.; Dahn, J. R. <i>J. Electrochem. Soc.</i> 2020 , 167 (13), 130521 ³⁰⁹	LNO, NCA831502, NMC532 Agité dans l'eau ou une solution de 0,05M d' HCl ou à pH constant de 2, 7 ou 10 Pendant 15 min, puis répété pendant 30 min, 1h, 4h, 6h, 24h ou 48h	2 régimes selon le pH : <ul style="list-style-type: none"> - Haut pH : échange Li^+/H^+ (production de LiOH) et peu/pas de dissolution de métaux de transition - Bas pH : peu d'échange Li^+/H^+ mais délithiation et dissolution significative de métaux de transition Valeur du pH entre les 2 régimes : 7-10, dépend du taux de Ni dans le NMC et de la morphologie du matériau	ICP-OES, ATG-MS, Titration pH DRX
Xiong, X.; Wang, Z.; Yue, P.; Guo, H.; Wu, F.; Wang, J.; Li, X. <i>J. Power Sources</i> 2013 , 222, 318-325 ³⁰⁶	NMC811 Agité dans l'eau pendant 20 min, filtré et traité thermiquement à 700°C sous flux d' O_2	Lavage à l'eau : délithiation, perte d'oxygène, formation d'une fine couche de type MO en surface Traitement thermique : réoxydation de la couche de MO qui réagit avec $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH}$ formé continuellement suite au lavage Après lavage et traitement thermique : $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH}$ éliminé \rightarrow moins de HF produit \rightarrow moins de dissolution de métaux de transition dans l'électrolyte Couche amorphe de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}$ et couche intermédiaire de MO observées à la surface du matériau lavé et traité thermiquement après stockage à l'air (augmentation de la sensibilité après lavage)	TEM & FFT EDX DRX

V.3. Choix et préparation des échantillons

Parmi les matériaux que nous avons préparés, l'échantillon 900-5-air, décrit dans le chapitre II, a été choisi pour mener cette étude. En effet, la présence d'une quantité importante de carbonate de lithium (environ 5 % mol. et 10 % at. en surface) a été détectée. Néanmoins la préparation d'un nouveau lot a été nécessaire pour mener à bien l'étude de l'impact du lavage, éventuellement suivi d'un traitement thermique. Ce nouvel oxyde, nommé 900-5-air-2, a été préparé en reprenant les conditions expérimentales de l'échantillon de référence 900-5-air, détaillées dans le chapitre II, en utilisant néanmoins des quantités de réactifs beaucoup plus importantes afin d'avoir suffisamment de matériau entre chaque traitement pour le caractériser. Comme détaillé plus tard lors des caractérisations structurales, ce nouvel échantillon possède une quantité plus importante d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet (8,9 %, voir Tableau 3), suggérant une structure plus éloignée de la structure lamellaire idéale 2D que les échantillons présentés jusqu'alors. Nous avons constaté lors de synthèses ultérieures l'impact important que pouvait avoir la quantité de matière utilisée sur la réactivité entre le précurseur hydroxyde mixte de métaux de transition et le Li_2CO_3 lors de la calcination. L'utilisation de plus grandes quantités de réactifs diminue en effet la surface d'échange entre la poudre et l'atmosphère de synthèse, ce qui a probablement tendance à modifier la réactivité de Li_2CO_3 et l'incorporation du Li au sein de la structure lamellaire. Une partie de cet oxyde 900-5-air-2 (1,2 g) a été lavée dans 10 mL d'eau déionisée pendant 2h dans un bécher sous agitation. Cette quantité d'eau a été choisie afin de garantir un large excès d'eau par rapport à la masse de poudre et d'exacerber l'effet du lavage sur la structure. La poudre a ensuite été filtrée sur Buchner puis séchée pendant une nuit à l'étuve à 80°C. L'oxyde obtenu est appelé 900-5-air-2-W. Enfin, une partie de l'échantillon 900-5-air-2-W (0,5 g) a été recuite sous flux d' O_2 à 550°C pendant 3h pour obtenir l'oxyde 900-5-air-2-WH.

Ces trois matériaux ont été caractérisés par différentes techniques pour analyser leur structure, les comparer entre chacun des traitements et tenter de proposer des mécanismes de dégradation et de réparation. Les résultats seront ensuite comparés à ceux proposés dans la littérature et nous tenterons de comprendre comment chacun de ces traitements a pu affecter la structure lamellaire de nos composés.

V.4. Effet du lavage et du traitement thermique sur les propriétés électrochimiques

Les performances électrochimiques des trois matériaux ont été comparées afin d'évaluer l'impact du lavage à l'eau et du traitement thermique sur ces dernières. Les matériaux ont été cyclés en piles bouton de type CR2032 en mode galvanostatique face au Li métallique. Les conditions de préparation des électrodes correspondent à celles décrites dans les chapitres précédents.^{278,295} Les cyclages ont été réalisés à C/20 (1 charge et 1 décharge réalisée en 20h) entre 2,5 et 4,3V vs. Li^+/Li dans un électrolyte à base de LiPF_6 dans un mélange DMC/FEC (70 : 30). La Figure 94 compare les courbes de charge et décharge (Figure 94a), les courbes de cyclage (Figure 94b), les courbes dérivées $dQ/dV=f(V)$ obtenues au 1^{er} cycle (Figure 94c) et l'évolution des capacités de décharge au cours du cyclage (Figure 94d) pour l'oxyde lamellaire lithié initial (900-5-air-2), lavé à l'eau (900-5-air-2-W) et lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH).

Les capacités de 1^{ère} décharge, les taux de capacité irréversible (IRC) et les rétentions de capacité après 30 cycles sont comparés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Capacités de 1^{ère} décharge, taux de capacité irréversible (IRC) et rétention de capacité après 30 cycles pour l'oxyde lamellaire lithié initial (900-5-air-2), lavé à l'eau (900-5-air-2-W) et lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH).

Echantillon	C/20 ; 2.5-4.3V		
	Capacité de 1 ^{ère} décharge (mAh/g)	IRC (%)	Rétention de capacité après 30 cycles (%)
900-5-air-2	130	24	83
900-5-air-2-W	79	25	61
900-5-air-2-WH	150	14	55

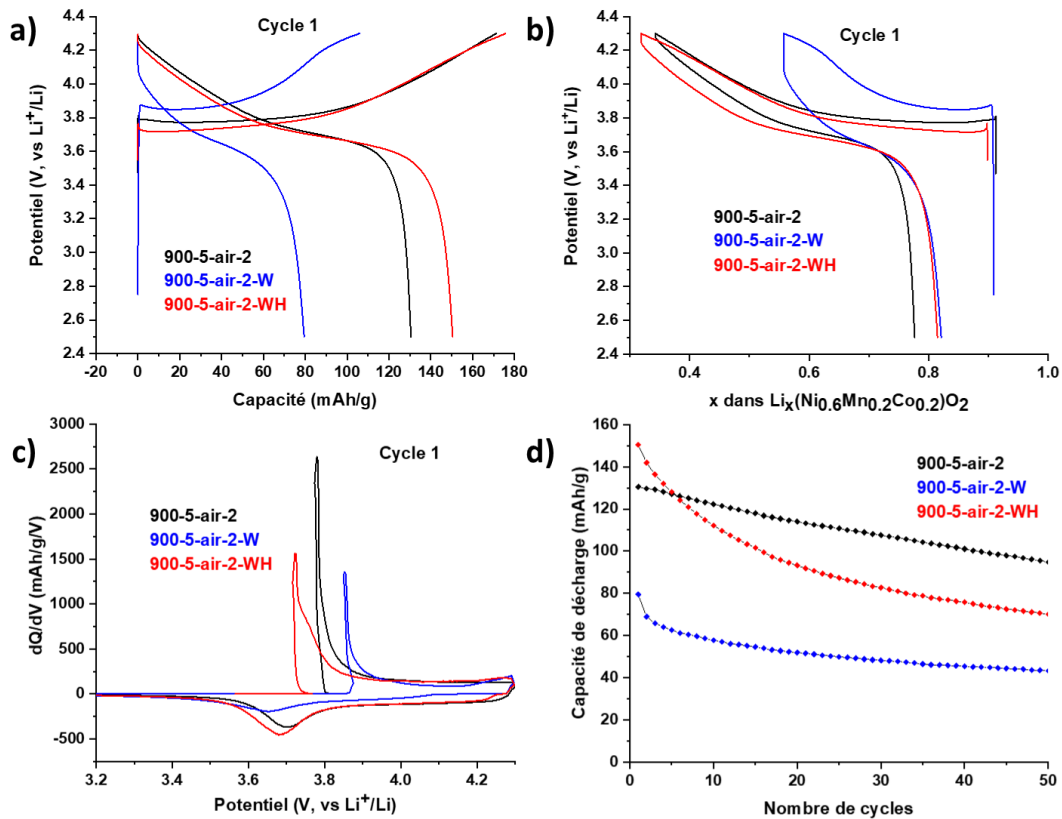


Figure 94 : Courbes de charge et de décharge (a), courbes de cyclage $V=f(x)$ (b), courbes dérivées dQ/dV obtenues au 1^{er} cycle (c) et évolution de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles (d) pour l'oxyde lamellaire lithié initial (900-5-air-2), lavé à l'eau (900-5-air-2-W) et lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH). Les échantillons ont été cyclés à un régime de C/20 entre 2,5 et 4,3V vs. Li^+/Li .

On remarque tout d'abord que l'échantillon 900-5-air-2 délivre des performances loin d'être optimales par rapport aux performances des meilleurs échantillons présentés dans les chapitres précédents. Néanmoins, comme observé à la Figure 94a, le lavage du matériau actif a un impact important :

- La capacité de 1^{ère} décharge de l'échantillon lavé est largement inférieure à celle du matériau initial (79 mAh/g pour le matériau 900-5-air-2-W contre 130 mAh/g pour le matériau 900-5-air-2). La quantité d'ions électrochimiquement actifs est très réduite dans le cas de l'échantillon lavé ($\Delta x_{\text{Li}} \approx 0,35$ pour 900-5-air-2-W contre environ 0,55 pour 900-5-air-2), comme le montrent les courbes de cyclage à la Figure 94b.
- La polarisation augmente après le lavage comme le montre le plus grand décalage entre le pic d'oxydation et le pic de réduction (à 3,85V et 3,66V respectivement contre 3,78V et 3,71V pour l'oxyde lamellaire initial) sur les courbes dérivées dQ/dV données à la Figure 94c.

- L'évolution des capacités de décharge donnée à la Figure 94d montre que les performances de l'échantillon lavé restent inférieures à celles de l'échantillon initial tout au long du cyclage et qu'elles se dégradent bien plus vite. Après 30 cycles, la capacité de décharge n'est plus que de 61% par rapport à la capacité initiale pour 900-5-air-2-W contre 83% pour 900-5-air-2.

Ces résultats sont en ligne avec les résultats de la littérature.^{305,306}

En revanche, le traitement thermique permet une amélioration significative des performances électrochimiques par rapport à l'échantillon lavé, que ce soit en termes de capacité de première décharge, de polarisation ou de nombre d'ions Li^+ électrochimiquement actifs, comme le montre la Figure 94.

Dans la suite de ce chapitre nous allons nous efforcer de comprendre les mécanismes de dégradation et de restauration mis en jeu lors du lavage des matériaux à l'eau et ainsi que lors du traitement thermique suivant.

V.5. Caractérisation des matériaux

V.5.1. Caractérisations structurales et physico-chimiques

V.5.1.1. Analyse structurale par diffraction des rayons X

Des analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur ces échantillons afin de comparer leur structure et d'évaluer l'impact des traitements réalisés sur celle-ci. Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO MPD dans des conditions identiques à celles utilisées dans les chapitres précédents.^{278,293,295}

La Figure 95a montre les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les trois matériaux. Ils se décrivent sans surprise dans le groupe d'espace R-3m. Des agrandissements sont réalisés dans les zones $20\text{-}35^\circ$ (2θ) (Figure 95b) et $36\text{-}39^\circ$ (2θ) (Figure 95c). Comme le montre la Figure 95b, des traces de Li_2CO_3 sont visibles dans le matériau initial 900-5-air-2 mais le carbonate n'est plus détecté après le lavage ou après le lavage suivi d'un traitement thermique. Comme on le voit sur la Figure 95c et comme confirmé par les valeurs reportées dans le Tableau 3, les largeurs à mi-hauteur (FWHM) évoluent très peu entre les échantillons : les traitements n'affectent donc pas significativement la taille des cristallites.

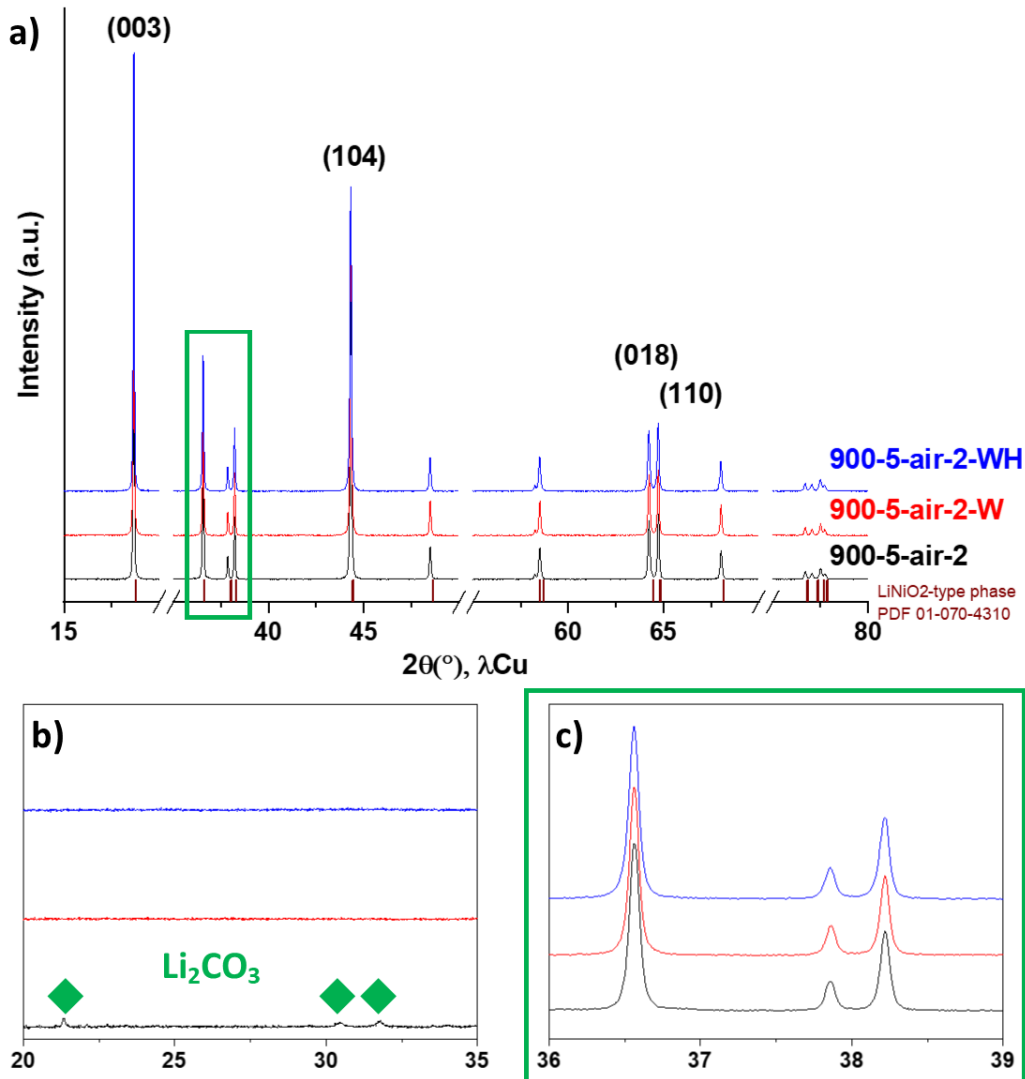


Figure 95 : Diffractogrammes des rayons X obtenus pour le matériau initial (900-5-air-2), lavé à l'eau (900-5-air-2-W) et lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH).

Le Tableau 3 compare les paramètres de maille et les rapports c/a déterminés par affinement Rietveld de ces diffractogrammes de rayons X. Les affinements ont été effectués en considérant la présence d'ions Ni^{2+} en site Li, en accord avec la littérature et les travaux réalisés dans les chapitres précédents sur ce type d'échantillons.^{76,77,95,247-249,278} Les affinements et l'ensemble des données issues de ces affinements sont présentés Figure 96 et Tableau 4 pour le matériau initial (900-5-air-2), Figure 97 et Tableau 5 pour le matériau lavé (900-5-air-2-W) et Figure 98 et Tableau 6 pour le matériau lavé et traité thermiquement (900-5-air-2-WH).

Tableau 3 : Comparaison des paramètres de maille, des rapports c/a, des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction d'indexation (003) et (104), des distributions cationiques et rapports Li/MT calculés à partir des affinements Rietveld des diffractogrammes de rayons X obtenus pour l'oxyde lamellaire lithié initial (900-5-air-2), lavé à l'eau (900-5-air-2-W) et lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH). Tailles de particules primaires moyennes déterminées en mesurant 100 particules primaires sur les clichés MEB avec le logiciel ImageJ. Les images MEB correspondantes sont données à la Figure 99.

	a (b) (Å)	c (Å)	c/a	FWHM (003)	FWHM (104)	Composition et distribution cationique	Li/MT	Taille moyenne des particules primaires
900-5-air-2	2.87713(3)	14.2413(4)	4.9498(2)	0.06	0.09	$(\text{Li}_{0.912(3)}^{+}\text{Ni}_{0.088(3)}^{2+})$ $(\text{Ni}_{0.306(4)}^{2+}\text{Ni}_{0.259(5)}^{3+}\text{Mn}^{4+})$ $0.222(1)\text{Co}^{3+}0.222(1)\text{O}_2$	0.83(1)	460 nm
900-5-air-2-W	2.87737(3)	14.2399(3)	4.9489(2)	0.06	0.08	$(\text{Li}_{0.909(3)}^{+}\text{Ni}_{0.091(3)}^{2+})$ $(\text{Ni}_{0.309(4)}^{2+}\text{Ni}_{0.254(5)}^{3+}\text{Mn}^{4+})$ $0.218(1)\text{Co}^{3+}0.218(1)\text{O}_2$	0.83(1)	440 nm
900-5-air-2-WH	2.87773(3)	14.2431(4)	4.9494(2)	0.06	0.10	$(\text{Li}_{0.898(3)}^{+}\text{Ni}_{0.102(3)}^{2+})$ $(\text{Ni}_{0.322(4)}^{2+}\text{Ni}_{0.237(5)}^{3+}\text{Mn}^{4+})$ $0.220(1)\text{Co}^{3+}0.220(1)\text{O}_2$	0.82(1)	440 nm

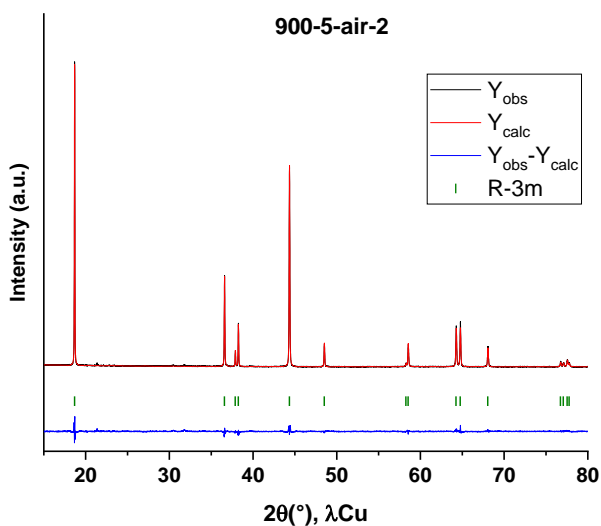


Figure 96 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du matériau initial (900-5-air-2).

Tableau 4 : Paramètres structuraux déterminés pour l'échantillon 900-5-air-2 par affinement Rietveld de son diffractogramme de rayons X.

900-5-air-2						
Groupe d'espace : $R\text{-}3m$, $Z=3$						
$a = 2.87713(3) \text{ \AA} = b$; $c = 14.2413(4) \text{ \AA}$; $c/a = 4.9498(2)$						
DRX: $R_{wp} = 7.45\%$; $R_p = 5.67\%$; $R_{bragg} = 3.57\%$						
Atome	Position de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	Occ.
Li	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	1	0.912(3)
Ni	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	1	0.088(3)
Ni	3a	0	0	0	0.2	1
O	6c	0	0	0.2582(4)	0.5(1)	1

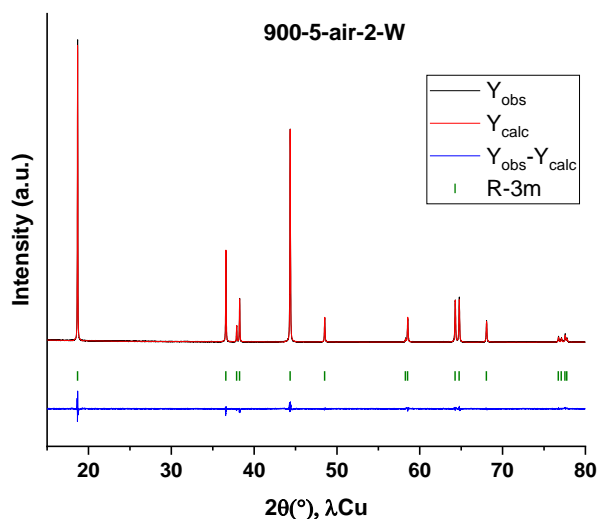

Figure 97 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de l'échantillon lavé (900-5-air-2-W).

Tableau 5 : Paramètres structuraux déterminés pour l'échantillon lavé 900-5-air-2-W par affinement Rietveld de son diffractogramme de rayons X.

900-5-air-2-W						
Groupe d'espace : $R\text{-}3m$, $Z=3$						
$a = 2.87737(3) \text{ \AA} = b$; $c = 14.2399(3) \text{ \AA}$; $c/a = 4.9489(2)$						
DRX: $R_{wp} = 6.64\%$; $R_p = 5.17\%$; $R_{bragg} = 4.12\%$						
Atome	Position de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	Occ.
Li	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	1	0.909(3)
Ni	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	1	0.091(3)
Ni	3a	0	0	0	0.2	1
O	6c	0	0	0.2584(3)	0.3(1)	1

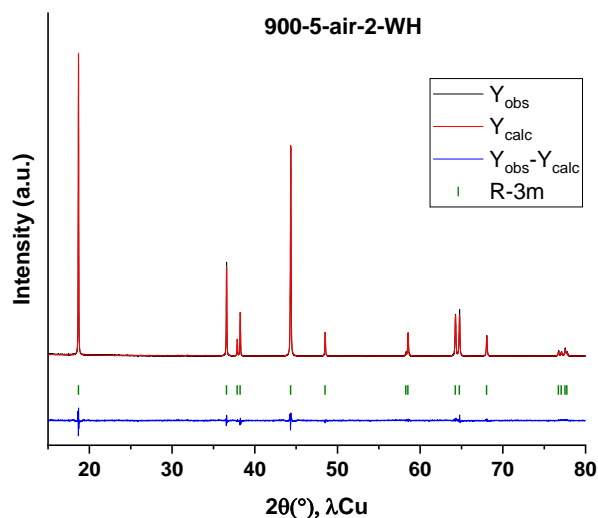


Figure 98 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de l'échantillon lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH).

Tableau 6 : Paramètres structuraux déterminés pour l'échantillon 900-5-air-2-WH par affinement Rietveld de son diffractogramme de rayons X.

900-5-air-2-WH						
Groupe d'espace : $R-3m$, $Z=3$						
$a = 2.87773(3) \text{ \AA} = b$; $c = 14.2431(4) \text{ \AA}$; $c/a = 4.9494(2)$						
DRX: $R_{wp} = 6.92\%$; $R_p = 5.46\%$; $R_{bragg} = 3.74\%$						
Atome	Position de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	Occ.
Li	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	1	0.898(3)
Ni	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	1	0.102(3)
Ni	3a	0	0	0	0.2	1
O	6c	0	0	0.2579(3)	0.2((1))	1

La première remarque qu'il convient de faire est que le taux d'ions Ni^{2+} présents en site du Li et les paramètres de maille de l'oxyde lamellaire lithié initial (900-5-air-2) sont élevés ($\text{Ni}_{\text{Li}} = 8.8\%$, $a = 2.87713(3) \text{ \AA}$ et $c = 14.2413(4) \text{ \AA}$). Ils sont supérieurs à ceux des échantillons étudiés dans les chapitres précédents et à ceux trouvés usuellement dans la littérature pour un échantillon NMC622.⁹²⁻⁹⁵ Ceci démontre que le matériau a une structure assez éloignée de la structure lamellaire idéale 2D, ce qui explique les performances électrochimiques moindres de ce matériau.

Entre l'oxyde lamellaire lithié initial (900-5-air-2) et celui obtenu après lavage (900-5-air-2-W), les paramètres de maille et le taux d'ions Ni^{2+} présents en site du Li n'ont pas significativement évolué (de 8,8(3)% à 9,1(3)% pour le taux de Ni en site Li, de 2,87713(3) Å à 2,87737(3) Å pour a et de 14,2413(4) Å à 14,2399(3) Å pour c). La structure globale du bulk n'a donc pas été significativement modifiée par le lavage à l'eau. En revanche, entre l'oxyde lavé (900-5-air-2-W) et l'oxyde lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH), les paramètres de maille et le taux d'ions Ni^{2+} en site Li ont augmenté (de 9,1(3)% à 10,2(3)% pour le taux de Ni en site Li, de 2,87737(3) Å à 2,87773(3) Å pour a et de 14,2399(3) Å à 14,2431(4) Å pour c). Ceci témoigne que, bien que la structure de l'oxyde est éloignée de la structure idéale initialement, celle-ci s'éloigne encore de la structure lamellaire idéale 2D, à cause d'une stabilisation plus importante d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillelet.^{41,79,94,243} L'augmentation des paramètres de maille est en effet en accord avec l'augmentation du taux d'ions Ni^{2+} en site Li. Suite à ces deux traitements, la structure lamellaire s'est donc globalement dégradée par rapport à celle de l'oxyde initial. Le taux d'ions Ni^{2+} présents dans l'espace interfeuillelet, déterminé par affinement Rietveld, permet de déterminer les distributions cationiques pour les trois échantillons, en considérant l'équilibre des charges et la stabilisation des ions Ni à l'état divalent dans les espaces interfeuillelets et celle du Co et du Mn dans les feuillelets respectivement à l'état trivalent et à l'état tétravalent.²⁴⁹ Ces distributions cationiques sont également présentées dans le Tableau 3. On peut ainsi déterminer les rapports Li/MT dans les trois oxydes lamellaires. Ce rapport n'évolue pas entre l'oxyde initial (900-5-air-2) et l'oxyde lavé (900-5-air-2-W) (0,83(1)) et n'évolue pas significativement entre l'oxyde lavé et l'oxyde lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH) (de 0,83(1) à 0,82(1)), ce qui suggère très peu d'évolution du taux de Li au sein de la structure lamellaire suite au lavage et au traitement thermique.

V.5.1.2. Analyses chimiques

Des analyses chimiques des trois matériaux ont été effectuées par ICP-OES, selon le protocole déjà décrit dans les chapitres précédents.^{278,293,295} Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau 7. Les trois matériaux ont des compositions en métaux de transition qui correspondent à celles attendues avec une stœchiométrie Ni : Mn : Co telle que 6 : 2 : 2. Une légère surlithiation est obtenue comme attendue pour l'échantillon initial (900-5-air-2) avec un rapport Li/MT de 1,08(7). La comparaison avec le rapport Li/MT de 0,83 déterminé pour l'oxyde lamellaire suite aux affinements Rietveld en DRX suggère que cette surlithiation est essentiellement due à la présence d'une quantité importante de carbonate de lithium. D'après la différence entre le rapport Li/MT obtenu en DRX, correspondant aux ions Li^+ réellement inclus dans l'oxyde lamellaire, et celui obtenu en ICP-OES, correspondant à tous les ions Li^+

contenus dans l'échantillon, qu'ils soient dans l'oxyde lamellaire ou sous forme de carbonate de lithium, la quantité de carbonate de lithium présent dans l'oxyde initial (900-5-air-2) est estimée à environ 12,5% molaire et 9,7% massique.

Tableau 7 : Analyses chimiques effectuées par ICP-OES de l'échantillon initial (900-5-air-2), de l'échantillon lavé (900-5-air-2-W) et de l'échantillon lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH).

Echantillons	ICP-OES			
	Ni/ $\sum xTM$	Mn/ $\sum xTM$	Co/ $\sum xTM$	Li/ $\sum xTM$
900-5-air-2	0.60(5)	0.20(1)	0.21(1)	1.08(7)
900-5-air-2-W	0.60(4)	0.20(1)	0.20(1)	0.76(5)
900-5-air-2-WH	0.60(5)	0.20(1)	0.21(1)	0.78(6)

Pour l'échantillon lavé à l'eau (900-5-air-2-W), une forte chute du taux de Li dans le matériau est observée avec une diminution du rapport Li/MT à 0,76(5). Cette diminution importante a également été observée sur un échantillon différent ayant subi le même lavage. Elle a été observée sur plusieurs mises en solution de ce même échantillon, sachant que le résultat d'une mesure sur une mise en solution est en réalité une moyenne de 5 dosages réalisés par l'appareil. Cette valeur est relativement proche de celle obtenue avec la composition de l'oxyde déterminée en DRX (0,83(1)). Cette diminution suggère donc l'élimination du lithium sous forme de carbonate de lithium, qui n'entre pas dans la composition de l'oxyde lamellaire, lors du lavage. La différence entre les deux valeurs (0,76(5) et 0,83(1)) pourrait être le reflet de l'extraction d'une certaine quantité d'ions Li⁺ de la structure (7% molaire) par échange ionique Li⁺/H⁺ tel que proposé par certains mécanismes de dégradation.^{305,306,308-310,313}

Pour tenter d'évaluer l'ampleur de cet échange ionique, des mesures de chromatographie en phase gaz ont été effectuées afin de déterminer le taux d'ions H⁺ présents dans les matériaux. Les valeurs obtenues sont quasi-égales à zéro pour les trois matériaux et suggèrent que, s'il y a eu échange d'ions Li⁺/H⁺, il a eu lieu en très faible proportion et que le taux d'atomes d'hydrogène introduit dans la structure lamellaire des matériaux est très faible. En revanche, ces mesures ont permis de détecter des traces de carbone (environ 1 % mol.) dans l'oxyde initial (900-5-air-2), attribuées au Li₂CO₃ (environ 6 % mol.), en accord avec les traces de Li₂CO₃ détectées en DRX (Figure 95b) et des 9 % massiques de Li₂CO₃ suggérés par les mesures ICP-OES (Tableau 7). Par comparaison, les mesures de chromatographie effectuées sur le matériau lavé (900-5-air-2-W) et le matériau lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH) ont donné

des valeurs inférieures à 1 %mol., ce qui est en accord avec la moindre quantité de Li_2CO_3 présente au sein de ces matériaux, due à sa probable élimination au cours du lavage comme suggéré précédemment. Cette estimation reste néanmoins peu précise du fait de la faible sensibilité de la mesure à des pourcentages massiques détectés aussi faibles (<2 %mol.).

Après traitement thermique, tout comme celui déterminé en DRX, le rapport Li/MT n'évolue pas de manière significative, de 0,76(5) pour l'échantillon lavé (900-5-air-2-W) à 0,78(6) pour l'échantillon lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH), ce qui suggère que le taux de lithium n'évolue pas entre les deux matériaux. Cette observation pourrait suggérer la reformation d'une petite quantité de Li_2CO_3 en surface suite au traitement thermique, entraînant l'extraction d'ions Li^+ (1 % molaire) de la structure lamellaire et la stabilisation d'une petite quantité supplémentaire d'ions Ni^{2+} dans les espaces interfeuillet (de 9,1(3)% à 10,2(3)%) comme démontré précédemment avec les affinements Rietveld. De par l'incertitude sur ces valeurs, ces tendances doivent être vérifiées par d'autres caractérisations.

V.5.1.3. Analyses de morphologie

Ni le lavage, ni le traitement thermique suivant le lavage, n'affectent la morphologie des matériaux, comme le montrent clairement les images MEB présentées à la Figure 99. Les tailles moyennes des particules primaires données dans le Tableau 3 et les distributions de tailles à la Figure 99 sont similaires pour les trois l'échantillons. La seule différence visible est l'aspect plus lisse des particules après le lavage, ceci étant probablement dû à l'élimination des impuretés de surface.

Ces observations sont tout à fait conformes aux divers travaux publiés^{306,309,310}

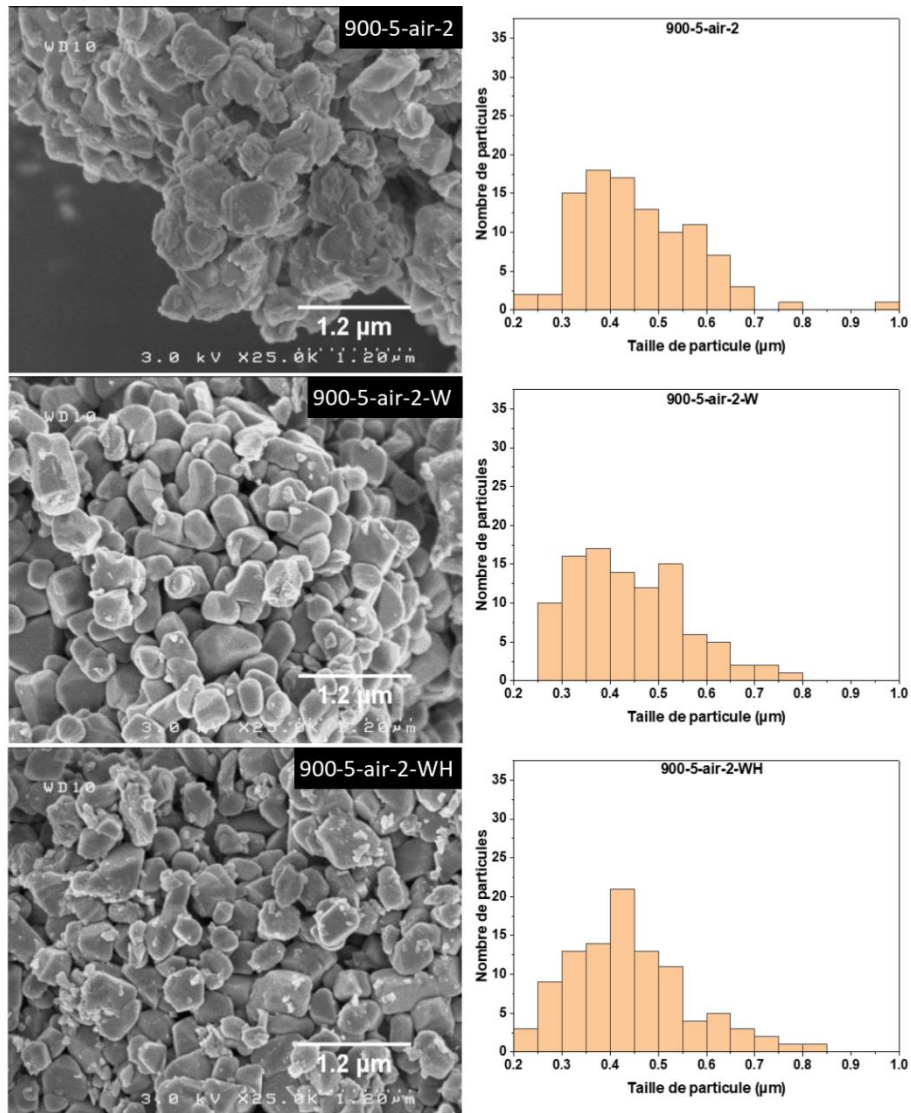


Figure 99 : Morphologies de l'échantillon initial (900-5-air-2), de l'échantillon lavé à l'eau (900-5-air-2-W) et de l'échantillon lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH). Distributions de taille de particules primaires issues des mesures effectuées sur 100 particules avec ImageJ.

V.5.2. Analyses de surface

Nous venons donc de voir que les traitements post synthèse n'avaient que peu d'impact sur la structure cristallographique, aboutissaient à une forte diminution du rapport Li/MT dans l'échantillon et nettoyaient la surface des particules. Une caractérisation précise de la surface est donc nécessaire pour mieux appréhender les mécanismes mis en jeu.

La Figure 100 montre les spectres C1s, O1s, Ni3p, Co3p, Li1s et Mn3p obtenus pour les 3 matériaux.

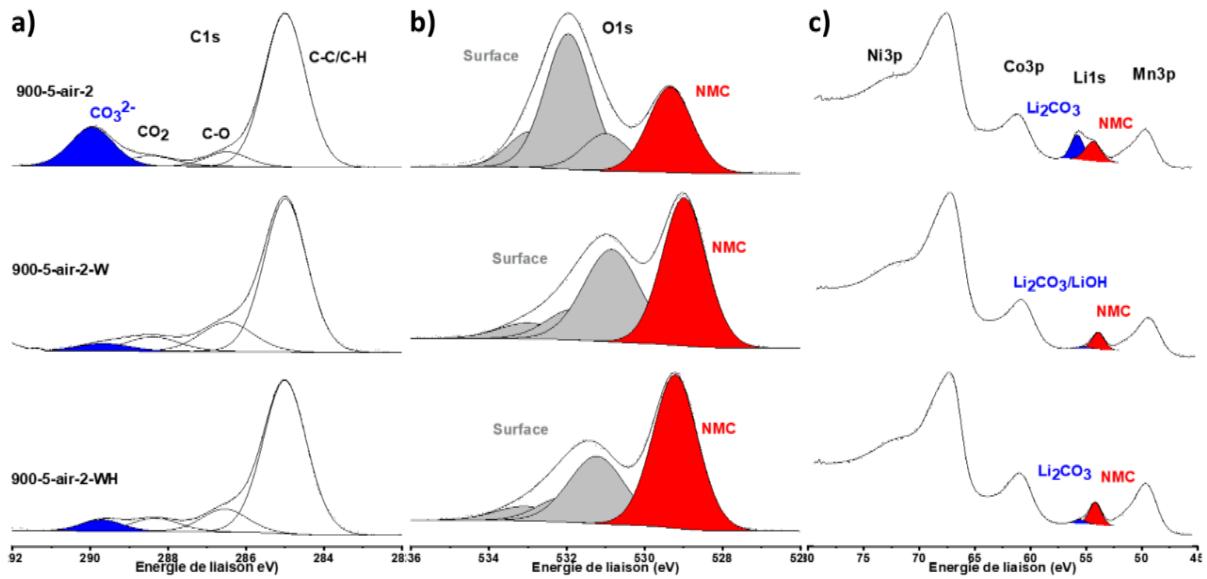


Figure 100 : Spectres C1s (a), O1s (b), Ni3p, Co3p, Li1s, Mn3p (c) obtenus pour l'échantillon initial (900-5-air-2), l'échantillon lavé (900-5-air-2-W) et l'échantillon lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH).

Pour l'échantillon initial (900-5-air-2), le spectre C1s est décomposé en quatre contributions observées à 285,0, 286,5, 288,4 et 289,9 eV correspondant respectivement aux environnements C-C/C-H, C-O, O-C=O et CO_3^{2-} .¹³² Le spectre O1s présente une contribution à 529,3 eV correspondant aux anions O^{2-} dans le réseau cristallin NMC (O_{NMC}) et trois autres contributions situées à plus hautes énergies de liaisons attribuées aux espèces oxygénées de surface, y compris l'environnement CO_3^{2-} du Li_2CO_3 .¹³² Dans le domaine d'énergie de liaison 45-80 eV, les spectres Ni3p, Co3p et Mn3p ont été identifiés avec des maximums de pic situés respectivement à 67,5 eV ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$)²⁵⁵, 61,2 eV (Co^{3+})²⁵⁴ et 49,6 eV (Mn^{4+})²⁵⁵. Le pic Li1s est décomposé en 2 contributions à 54,2 eV et 55,7 eV correspondant respectivement aux atomes de Li dans le réseau cristallin NMC (Li_{NMC}) et au Li_2CO_3 .^{254,279} Le Tableau 8 présente l'ensemble des quantifications issues de ces décompositions.

Après lavage, entre l'échantillon initial (900-5-air-2) et l'échantillon lavé (900-5-air-2-W), nous observons clairement une diminution de la contribution des composantes attribuées aux environnements CO_3^{2-} dans le pic de cœur C1s (de 5,4% at. à 1,1% at.), O1s (de 16,5 % at. à 4,4 % at.) et Li1s (de 13,5% at. à 2,4 % at.). Ces observations traduisent clairement l'élimination du carbonate de lithium en surface lors du lavage.

Pour l'échantillon lavé à l'eau (900-5-air-2-W), une augmentation nette de la contribution attribuée au hydroxyles de surface ($E_L = 530,9$ eV) apparaît (Figure 100b) et est associée à une

augmentation des composantes C-O.^{308,315} Ces évolutions sont liées au changement de composition de la surface dû à la réactivité du matériau avec l'eau de lavage. Elles suggèrent la présence de groupements hydroxyles probablement due à la formation de LiOH en surface par réaction des ions Li^+ de la structure avec l'eau, en accord avec les mécanismes proposés dans la littérature.^{305,306,308,309} La formation de LiOH n'est cependant pas clairement démontrée car la contribution due à LiOH dans le pic Li1s se recouvre avec celle du Li_2CO_3 à 55.5 eV.^{308,315}

Tableau 8 : Analyses quantitatives par XPS de l'échantillon initial (900-5-air-2), de l'échantillon lavé (900-5-air-2-W) et de l'échantillon lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH).

Pic	Attribution	900-5-air-2		900-5-air-2-W		900-5-air-2-WH	
		EL (eV)	At. %	EL (eV)	At. %	EL (eV)	At. %
C1s	C-C/C-H	285.0	20.5	285.0	18.1	285.0	17.5
	C-O	286.5	1.9	286.5	4.2	286.5	2.7
	CO ₂	288.4	1.7	288.5	2.1	288.4	1.7
	CO ₃	289.9	5.4	289.7	1.1	289.7	1.3
Li1s	NMC	54.2	13.6	53.9	17.1	54.2	19.7
	Li ₂ CO ₃ /LiOH	55.7	13.5	55.2	2.4	55.7	3.7
O1s	NMC	529.3	9.9	529.1	17.3	529.1	20.2
	Surface	530,8	4.5	530.8	13.8	530,8	11.1
	Surface	531.7	16.5	531.7	4.4	531.7	3.8
	Surface	533.0	4.3	533	2.5	533,0	2.5
Ni3p	Ni	67.5	5.5	68.0	11.4	68.0	9.7
Co3p	Co	61.2	1.0	60.6	2.1	60.8	2.1
Mn3p	Mn	49.6	1.8	50.0	3.5	50.0	4.0

L'augmentation de la contribution O_{NMC} (9,9 % at. pour l'échantillon initial à 17,3 % at. après le lavage) et des métaux de transition (8,3 % at. à 17,0 % at.) dans le spectre O1s confirme le nettoyage de la surface.

L'allure des spectres 2p et 3p des métaux de transition n'est pas impactée. On peut tout de même noter une faible augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic du $\text{Ni}2p$ ainsi qu'une augmentation du rapport $I_{\text{sat}}/I_{\text{main}}$, allant vers une proposition de formation de NiO en faible quantité en surface.

Pour l'échantillon lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH), l'intensité de la contribution à 530.8 eV attribuée aux groupements hydroxydes diminue (de 13,8 %at. à 11,1 %at.) (Figure 100b). Une augmentation significative du signal des contributions O_{NMC} (de 17,3 %at. à 20,2 %at.) et Li_{NMC} (de 17,1 %at. à 19,7 %at.) est également observée entre l'échantillon lavé (900-5-air-2-W) et l'échantillon lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH) (Figure 100b). Ces changements suggèrent la reconstruction de la surface de l'oxyde lamellaire, en accord avec les mécanismes proposés dans la littérature.^{305,306}

Dans le Tableau 9, les rapports Ni : Mn : Co en surface ont été déterminés à partir des résultats des analyses quantitatives. Les rapports Ni : Mn : Co obtenus sont très proches de la stœchiométrie 6 : 2 : 2 obtenue pour les trois matériaux en ICP-OES (Tableau 7). La surface semble être un peu plus enrichie en Ni que le bulk d'après le rapport Ni : Mn : Co de 0,66 : 0,22 : 0,12 obtenu pour l'échantillon initial (900-5-air-2). Ce rapport n'évolue pas significativement après lavage, le lavage semble donc ne pas affecter significativement la composition en métaux de transition en surface. En revanche, la surface semble s'appauvrir en Ni après le traitement thermique, comme suggéré par le rapport Ni : Mn : Co de 0,61 : 0,25 : 0,13 obtenu pour l'échantillon lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH). Ce résultat suggère la migration des cations de Mn vers la surface lors du recuit.

Dans le Tableau 10, les rapports Li/MT , $\text{Li}_{\text{NMC}}/\text{MT}$, $\text{O}_{\text{NMC}}/\text{MT}$ et $\text{Li}_{\text{NMC}}/\text{O}_{\text{NMC}}$ sont calculés afin de mieux mettre en évidence d'éventuels changements de composition de la surface de l'oxyde lamellaire. Entre l'échantillon initial (900-5-air-2) et l'échantillon lavé (900-5-air-2-W), la diminution du rapport Li/MT (de 3,3 à 1,2) reflète l'élimination du Li_2CO_3 de surface au cours du lavage. Une nette diminution du rapport $\text{Li}_{\text{NMC}}/\text{MT}$ de 1,7 à 1,0 est également observée, ce qui suggère l'extraction d'une partie significative des ions Li^+ de la structure lamellaire en surface (Figure 100b). Une nette diminution du rapport $\text{O}_{\text{NMC}}/\text{MT}$ de 1,2 à 1,0 est également observée entre l'échantillon initial et l'échantillon lavé. Ceci témoigne d'une perte significative d'atomes d'oxygène de l'oxyde lamellaire et suggère la formation d'une couche de surface appauvrie en oxygène de type spinelle et/ou rock-salt MO durant le lavage. La faible évolution du rapport $\text{Li}_{\text{NMC}}/\text{O}_{\text{NMC}}$ de 1,4 à 1,0 entre l'échantillon initial (900-5-air-2) et l'échantillon lavé

(900-5-air-2-W) confirme la perte simultanée d'ions Li^+ et d'atomes d'oxygène de la structure lamellaire durant le lavage.

L'analyse XPS prouve donc que le lavage enlève la couche de carbonate de lithium en surface des particules, extrait simultanément du lithium et de l'oxygène de la structure lamellaire en surface et induit vraisemblablement la formation de LiOH en surface.

Tableau 9 : Pourcentages atomiques des métaux de transition et ratios Ni : Mn : Co calculés en surface pour l'échantillon initial (900-5-air-2), l'échantillon lavé (900-5-air-2-W) et l'échantillon lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH).

Echantillons	Pourcentages atomiques				(Ni:Mn:Co)/ Σ TM
	Ni 3p	Mn 3p	Co 3p	Σ TM	
900-5-air-2	5.5	1.8	1.0	8.3	0.66 : 0.22 : 0.12
900-5-air-2-W	11.4	3.5	2.1	17.0	0.67 : 0.21 : 0.12
900-5-air-2-WH	9.7	4.0	2.1	15.8	0.61 : 0.25 : 0.13

Tableau 10 : Rapports Li/MT , $\text{Li}_{\text{NMC}}/\text{MT}$, $\text{O}_{\text{NMC}}/\text{MT}$ et $\text{Li}_{\text{NMC}}/\text{O}_{\text{NMC}}$ calculés à partir des analyses quantitatives par XPS de l'échantillon initial (900-5-air-2), de l'échantillon lavé (900-5-air-2-W) et de l'échantillon lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH).

Echantillons	Li/MT	$\text{Li}_{\text{NMC}}/\text{MT}$	$\text{O}_{\text{NMC}}/\text{MT}$	$\text{Li}_{\text{NMC}}/\text{O}_{\text{NMC}}$
900-5-air-2	3.3	1.7	1.2	1.4
900-5-air-2-W	1.1	1.0	1.0	1.0
900-5-air-2-WH	1.5	1.3	1.3	1.0

Après le traitement thermique, l'augmentation des rapports $\text{O}_{\text{NMC}}/\text{MT}$ et $\text{Li}_{\text{NMC}}/\text{MT}$ (Tableau 10) attestent de la reformation de la structure lamellaire à partir de la couche appauvrie en oxygène suite à la réintroduction d'ions Li^+ et d'atomes d'oxygène dans le matériau actif, recouverte néanmoins de carbonate de lithium en quantité beaucoup plus faible que pour le matériau initial.

La formation d'une couche appauvrie en oxygène de type spinelle et/ou rock-salt MO en surface implique une réduction des métaux de transition. L'étude du pic $\text{Ni}2p$ permet d'obtenir des informations sur l'évolution du degré d'oxydation du nickel. En effet, d'après l'étude de Moses

et al., le rapport des aires entre le pic satellite et le pic principal du pic $\text{Ni}2p_{3/2}$ évolue selon le degré d'oxydation du Ni.³¹⁶ Plus le degré d'oxydation du nickel se rapproche de +II (cas de NiO), plus le rapport d'aire du pic satellite sur le pic principal sera élevé. Plus il sera proche de +III (cas du LiNiO_2), plus ce rapport sera faible.³¹⁶ Les spectres $\text{Ni}2p$ des trois matériaux sont présentés à la Figure 101.

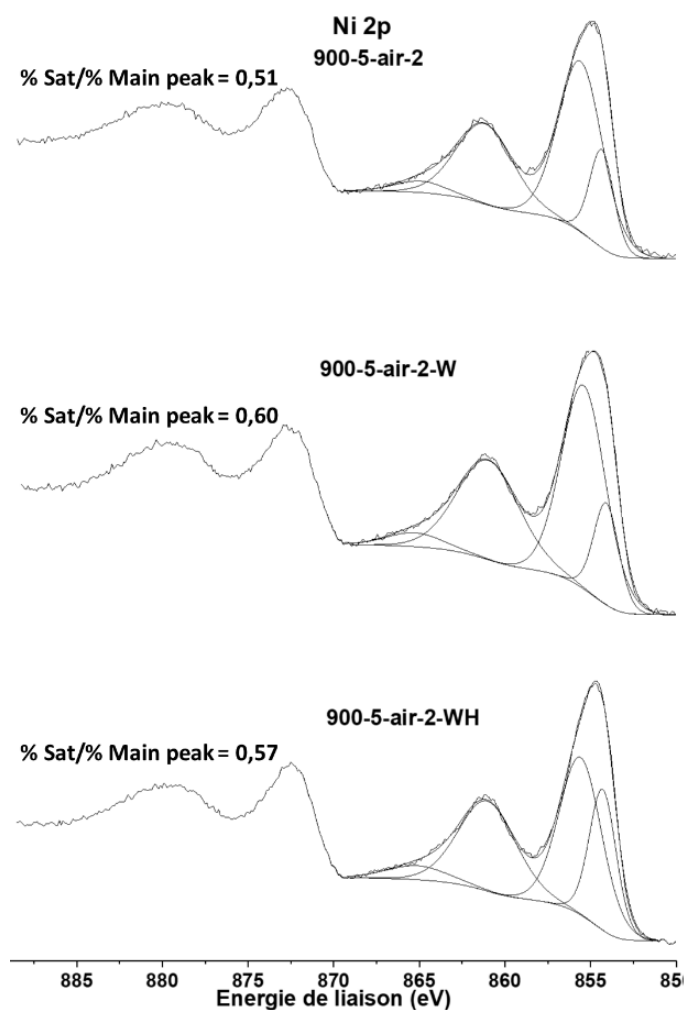


Figure 101 : Spectres $\text{Ni}2p$ et rapports d'aires du pic satellite sur le pic principal obtenus pour l'échantillon initial (900-5-air-2), l'échantillon lavé (900-5-air-2-W) et l'échantillon lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH).

Les spectres sont décomposés en utilisant deux contributions pour le pic principal à 854,2 eV et 855,5 eV et deux contributions pour le pic satellite à 861,1 eV et 865,1 eV. Les contributions n'ont pas de signification chimique particulière et servent uniquement à déterminer l'aire des pics satellites et principaux et calculer les rapports $I_{\text{sat}}/I_{\text{main}}$. Entre l'échantillon initial (900-5-air-2) et l'échantillon lavé (900-5-air-2-W), le rapport $I_{\text{sat}}/I_{\text{main}}$ augmente de 0,5 à 0,6 (Figure 101). Cela va dans le sens d'une diminution du degré d'oxydation du Ni après lavage, induite

par la formation d'une couche appauvrie en oxygène comme suggéré précédemment. Nous identifions également un faible déplacement vers les basses énergies (0,2 eV) de liaison de la composante Ni2p, ce qui confirmerait la réduction partielle du Ni^{3+} en Ni^{2+} . En considérant, d'après les compositions déterminées en DRX, que le degré d'oxydation moyen du Ni est de 2,4 pour l'oxyde initial, alors une diminution de ce degré d'oxydation entraînerait la formation d'une structure de type rock-salt MO, où le métal est de degré d'oxydation +II. La formation d'une structure de type rock-salt induite par le lavage est en accord avec les mécanismes de la littérature.^{305,306,310}

Après traitement thermique, le rapport reste constant, ce qui ne nous permet pas de conclure quant à une possible réoxydation des métaux de cette couche appauvrie en oxygène et reformation de la structure lamellaire. Si il y a reformation de structure lamellaire à partir de cette couche appauvrie en oxygène, comme cela est suggéré par la littérature^{245,301,305,306}, celle-ci est peut être très limitée dans notre cas. Nous pouvons tout de même noter l'évolution de l'écart en énergie des deux composantes du pic de cœur Mn3s, sensible au degré d'oxydation moyen du manganèse. Cet écart diminue de 4,7 à 4,4 eV après le traitement thermique, ce qui traduit une oxydation sensible du manganèse, et suggère une valence unique Mn^{4+} .

Les résultats de ces analyses de surface attestent de l'élimination du carbonate de lithium en surface de l'oxyde durant le lavage. La délithiation et la perte d'atomes d'oxygène de la structure lamellaire ont également été mises en évidence, entraînant la formation d'une couche appauvrie en oxygène de type rock-salt MO en surface pendant le lavage. Après le traitement thermique, la reformation d'une petite quantité de Li_2CO_3 en surface a pu être mise en évidence. Si la réinjection d'ions Li^+ et d'atomes d'oxygène au sein de la structure lamellaire a suggéré la reconstruction de la structure lamellaire en surface suite au traitement thermique, la réoxydation des métaux de transition dans la couche appauvrie en oxygène, induite par cette reconstruction, n'a pas été observée de façon significative.

V.5.3. Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse (ATG-MS)

Des analyses d'ATG-MS ont été effectuées sur l'échantillon initial (900-5-air-2) et l'échantillon lavé (900-5-air-2-W) afin d'avoir plus d'informations sur l'impact du lavage à l'eau sur la surface du matériau. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une ATG Setaram TAG 2400 couplée avec un spectromètre de masse Pfeiffer Balzer Thermostar pour identifier les composés chimiques libérés par les matériaux durant leur dégradation thermique. Les analyses ont été

effectuées sous argon à une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. L'analyse thermogravimétrique (Figure 102b, d) n'enregistre jusqu'à 600°C qu'une faible perte de masse ($\Delta m/m = -2.7\%$ pour 900-5-air-2 et $\Delta m/m = -3.3\%$ pour 900-5-air-2-W). Celle-ci ne peut provenir que de la désorption et/ou de la décomposition des espèces présentes à la surface des matériaux puisque ceux-ci ne se décomposent qu'au-delà de 650°C .^{244,317}

L'ATG seule ne permet pas de conclure sur la nature des espèces présentes en surface, et ce d'autant plus que la spectrométrie de masse associée montre clairement que ces pertes de masse sont dues à plusieurs phénomènes simultanés.

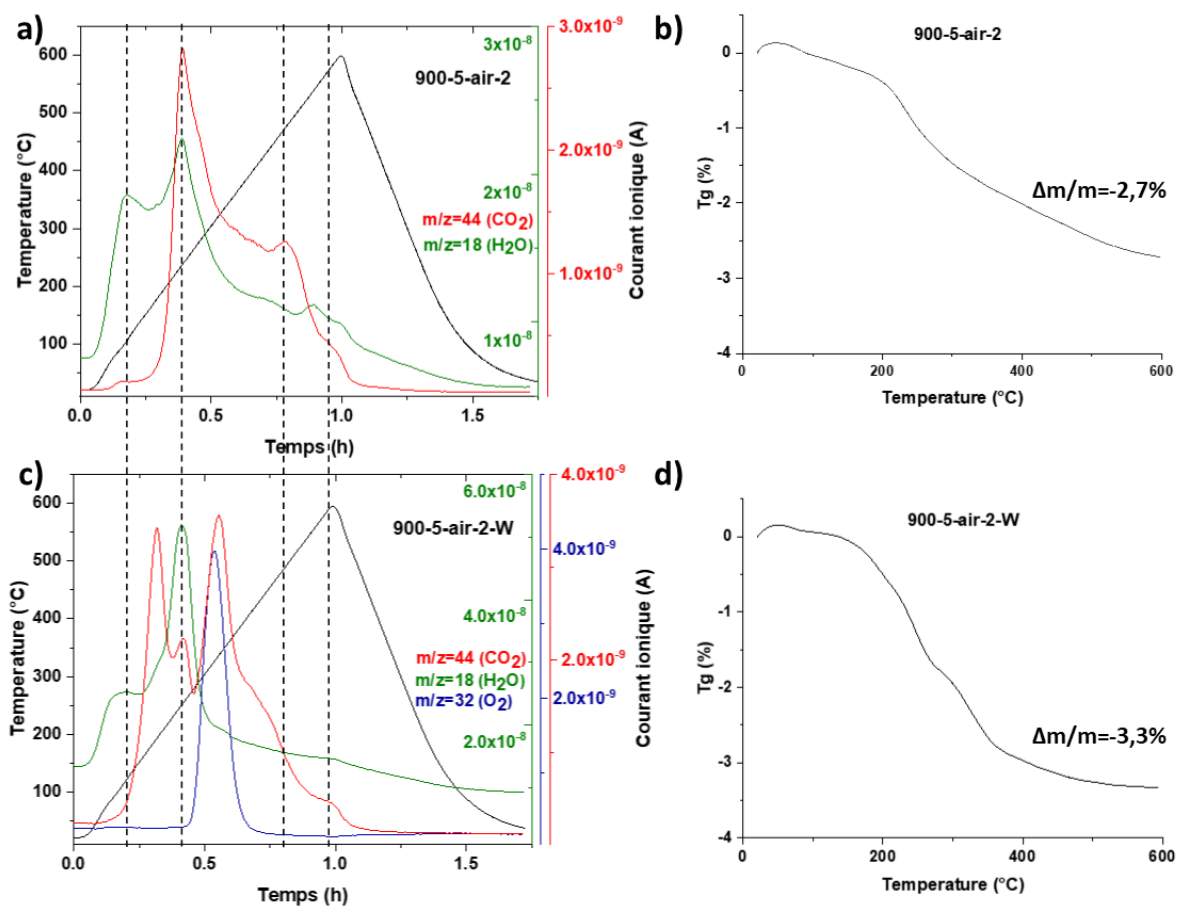


Figure 102 : Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse (ATG-MS) effectuées sur l'échantillon initial (900-5-air-2) (a, b) et l'échantillon lavé (900-5-air-2-W) (c, d). Données de spectrométrie de masse (a, c) et pertes de masses mesurées (b, d).

Dès le début du chauffage les deux matériaux étudiés perdent de l'eau. Ceci se traduit par un pic vers 100°C sur le spectre de masse (Figure 102a, c). Alors que le dégagement d'eau se poursuit, un pic de CO_2 est clairement mis en évidence dans le spectre du matériau lavé à 200°C .

A 250°C, les spectres des deux matériaux montrent clairement des pics correspondants au dégagement simultané d'eau et de CO_2 . Néanmoins, par rapport au matériau initial, le matériau lavé perd plus d'eau et moins de CO_2 comme l'attestent les courants ioniques enregistrés (des masses identiques ont été utilisées afin de permettre la comparaison d'un échantillon à l'autre). A 330°C, le spectre du matériau lavé montre un dégagement simultané de CO_2 et d' O_2 . Au-delà de cette température, les deux matériaux ont un comportement semblable : la spectrométrie enregistre un pic de CO_2 vers 480°C puis un pic simultané de CO_2 et H_2O vers 580°C.

Une étude proche a été menée par Sicklinger et al. sur un composé NMC 811. Ces auteurs ont étudié, par ATG-MS réalisée dans les mêmes conditions que les nôtres, la décomposition des espèces en surface d'un NMC 811, soit immédiatement après sa préparation, soit après stockage dans une atmosphère à 85% d'humidité.³¹⁷ Ils ont mis en évidence pour les deux matériaux une perte initiale d'eau, puis vers 225°C une perte simultanée d'eau et de CO_2 , à l'image de ce que nous avons observé. Ils ont également montré que le matériau stocké en atmosphère humide perdait simultanément du CO_2 et de l' O_2 vers 300°C, tout comme nous l'avons observé pour 900-5-air-2-W. Par contre, contrairement à ce que nous observons, ils n'ont pas mis en évidence de dégagement significatif de CO_2 vers 200°C. Pour expliquer leurs observations, Sicklinger et al. ont étudié la décomposition thermique de divers contaminants de surface envisageables. Ils ont ainsi montré que :

- Li_2O est stable sur l'ensemble du domaine de température qui nous intéresse ici ;
- LiOH se décompose à partir de 400°C en émettant de l'eau ;
- Le carbonate Li_2CO_3 se décompose à partir de 725°C en émettant du CO_2 ;
- La décomposition d'un hydroxy-carbonate de nickel hydraté $(\text{NiCO}_3)_2(\text{Ni}(\text{OH})_2).x\text{H}_2\text{O}$ montre une perte d'eau vers 125°C puis un dégagement simultané de CO_2 et d'eau entre 250°C et 350°C ;
- La décomposition d'un carbonate de manganèse hydraté $\text{MnCO}_3.x\text{H}_2\text{O}$ montre un dégagement simultané d'eau et de CO_2 entre 320°C et 450°C ;
- Et la décomposition d'un carbonate de cobalt hydraté $\text{CoCO}_3.x\text{H}_2\text{O}$ montre un dégagement simultané d'eau et de CO_2 entre 220°C et 425°C.

La comparaison de cette étude avec nos résultats permet donc probablement d'expliquer les phénomènes observés pour le matériau initial : la désorption de molécules d'eau à 100°C et la décomposition de carbonates et d'hydroxydes de métaux de transition, majoritairement du nickel étant donné la température de la principale émission simultanée d'eau et de CO_2 , à

environ 250°C .³¹⁷ Par contre, cela n'explique pas les pics seulement observés dans les spectres obtenus pour le matériau après lavage, c'est-à-dire le dégagement de CO_2 vers 200°C et les dégagements simultanés de CO_2 et O_2 à 330°C .

Un tel dégagement simultané de CO_2 et O_2 a été mis en évidence par Liu et al. vers 350°C lors d'une étude sur la nature des contaminants de surface de l'oxyde de composition $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ suite à un stockage à l'air à température ambiante pendant 6 mois.³⁰³ Notons cependant que les conditions de l'analyse sont différentes des nôtres puisque la vitesse de montée en température est deux fois celle que nous avons choisie et l'atmosphère employée est un flux d'hélium. Ces auteurs expliquent ce phénomène par la décomposition d'espèces carbonatées adsorbées à la surface du matériau. Ils mettent également en évidence, par XPS, la réduction d'une partie du Ni^{3+} en Ni^{2+} . Cela leur permet de conclure que cette réduction en surface du nickel s'accompagne sans doute de la formation d'espèces oxygénées actives qui, pour leur matériau, se combinent aisément avec H_2O et CO_2 pour former des espèces hydroxydes, carbonates voire bicarbonates adsorbées en surface. Ces espèces peuvent, selon ces auteurs, réagir avec le lithium en surface, dégradant ainsi la structure lamellaire et favorisant l'apparition de NiO .³⁰³

Un tel scénario pourrait être envisagé pour notre matériau lavé sans toutefois expliquer le dégagement de CO_2 vers 200°C . Les différences entre les résultats obtenus par ces auteurs et les nôtres peuvent s'expliquer par le fait que, au-delà de la différence de composition chimique des composés étudiés, nous étudions l'effet d'un lavage alors que ces derniers ont étudié l'effet d'un stockage prolongé à l'air ou à une atmosphère humide. Il n'est donc pas étonnant de constater des différences dans les émissions de gaz entre un matériau lavé et un matériau stocké à l'air. Le dégagement de CO_2 observé à 200°C pourrait être un phénomène lié à la décomposition quasi-simultanée de carbonates ou d'hydroxydes de Ni et Co, générant une émission simultanée d' H_2O et de CO_2 entre 220°C et 250°C d'après les résultats de Sicklinger et al.³¹⁷ L'émission simultanée d' O_2 et de CO_2 observée à 330°C exclusivement pour le matériau lavé nous indique la formation de MO de structure rock-salt émettant des espèces oxygénées actives et réagissant ensuite avec du CO_2 et de l'eau pour former de nouveaux composés carbonates et hydroxydes.

Comme observé en XPS à la Figure 100, malgré le lavage à l'eau, des espèces carbonatées résiduelles sont toujours présentes en surface. Ce carbonate pourrait être du Li_2CO_3 si tout ce carbonate n'avait pas été dissous lors du lavage mais le Li_2CO_3 étant soluble dans l'eau et le lavage ayant été effectué dans un large excès d'eau par rapport à la masse de poudre, cela paraît peu probable. Li_2CO_3 aurait également pu se reformer à la surface de nos poudres après lavage

par réaction à l'air ambiant. Il a en effet été montré que les matériaux lavés présentaient une sensibilité accrue à l'air une fois lavés.^{306,308,310} Les expositions à l'air ambiant du matériau lavé ont cependant été minimisées en les stockant sous argon dès la fin des manipulations afin de ne pas altérer sa composition chimique de surface. Il paraît donc plus probable que les traces de composés carbonatés observés en XPS à la Figure 100 correspondent en effet à des carbonates ou hydroxy-carbonates de métaux de transition formés durant le lavage. L'évolution des pics O1s suggèrent également la présence de composés hydroxylés après lavage ne comprenant pas de lithium. Il est donc probable que ces composés correspondent aux hydroxy-carbonates de métaux de transition évoqués précédemment. Enfin, la diminution du degré d'oxydation moyen du Ni observée après lavage corrobore les observations faites par Liu et al. et l'émission d' O_2 pour l'échantillon lavé.

V.5.4. Analyses en spectroscopie infra-rouge

Les matériaux ont été analysés en spectroscopie infra-rouge afin de mieux identifier la nature des liaisons organiques présentes dans le matériau. Les analyses ont été effectuées sur un ATR Shimadzu Miracle 10. Les données ont été acquises et traitées avec le logiciel Labsolution. Les acquisitions ont été effectuées à température ambiante de 400 à 4000 cm^{-1} . Les spectres obtenus pour les 3 matériaux sont présentés à la Figure 103. Pour le matériau initial, on observe des bandes de vibrations caractéristiques du groupement carbonate de Li_2CO_3 à 870 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} .³⁰⁶ On note aussi la présence de bandes caractéristiques des liaisons C-O à $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, des liaisons C-C à $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ et des liaisons C=O à $1600\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$, telles qu'identifiées en XPS.³¹⁸⁻³²¹ On note l'absence de bandes dans le domaine de nombre d'onde $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, caractéristiques des liaisons -OH, comme attendu d'après l'XPS et la DRX. A 555 cm^{-1} et 590 cm^{-1} , on trouve les bandes de vibration attribuées à une superposition des modes d'élongation des liaisons M-O et de flexion des liaisons O-M-O.^{322,323} Pour le matériau lavé, l'absence de liaisons -OH se maintient même après lavage ce qui prouve l'absence de LiOH, comme observé lors des analyses de surface par XPS. Ceci témoigne également de l'absence ou de la présence d'une quantité non détectable à l'échelle du bulk, d'impuretés sous forme d'hydroxydes. Ceci suggère la présence de ces impuretés hydroxydes exclusivement en extrême surface et en très faible quantité et que les impuretés formées suite au lavage sont majoritairement carbonatées, en accord avec les analyses précédentes. On observe aussi une nette diminution des bandes caractéristiques de Li_2CO_3 à 870 et 1450 cm^{-1} , ce qui constitue une nouvelle preuve de l'élimination du Li_2CO_3 après lavage. On note de manière générale une diminution de la quantité d'impuretés carbonées après lavage avec la diminution des bandes caractéristiques des liaisons C-C, C-O et C=O. Il a été montré que les bandes de vibration des

liaisons M-O avaient tendance à se déplacer vers les bas nombres d'onde lorsque la covalence des liaisons M-O diminuait.^{322,323} L'absence de déplacement de ces bandes de vibration entre le matériau initial et le matériau lavé montre, qu'à l'échelle du bulk, la covalence des liaisons M-O n'évolue pas significativement, en accord avec les analyses structurales en DRX précédentes qui n'avaient pas révélé de changement structural significatif à l'échelle du bulk. Pour le matériau lavé puis traité thermiquement, on observe la reformation d'une petite quantité de Li_2CO_3 , comme suggéré lors des analyses précédentes, avec l'augmentation de l'intensité des bandes à 870 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} . Comme pour le matériau lavé, l'absence de déplacement des bandes de vibration des liaisons M-O révèle l'absence de modification de la covalence des liaisons à l'échelle du bulk après traitement thermique. Ces analyses constituent donc une nouvelle preuve de l'élimination du Li_2CO_3 après lavage et de sa reformation en quantité plus faible après traitement thermique. Elles montrent également que les impuretés formées au cours du lavage sont majoritairement carbonatées plutôt qu'hydroxydes, de par l'absence de bandes caractéristiques des liaisons -OH sur les spectres des 3 matériaux. Elles ont également montré que, malgré les changements structuraux observés à une échelle plus réduite proche de la surface, la nature des liaisons M-O n'a pas significativement évolué à l'échelle du bulk dans les matériaux suite aux différents traitements.

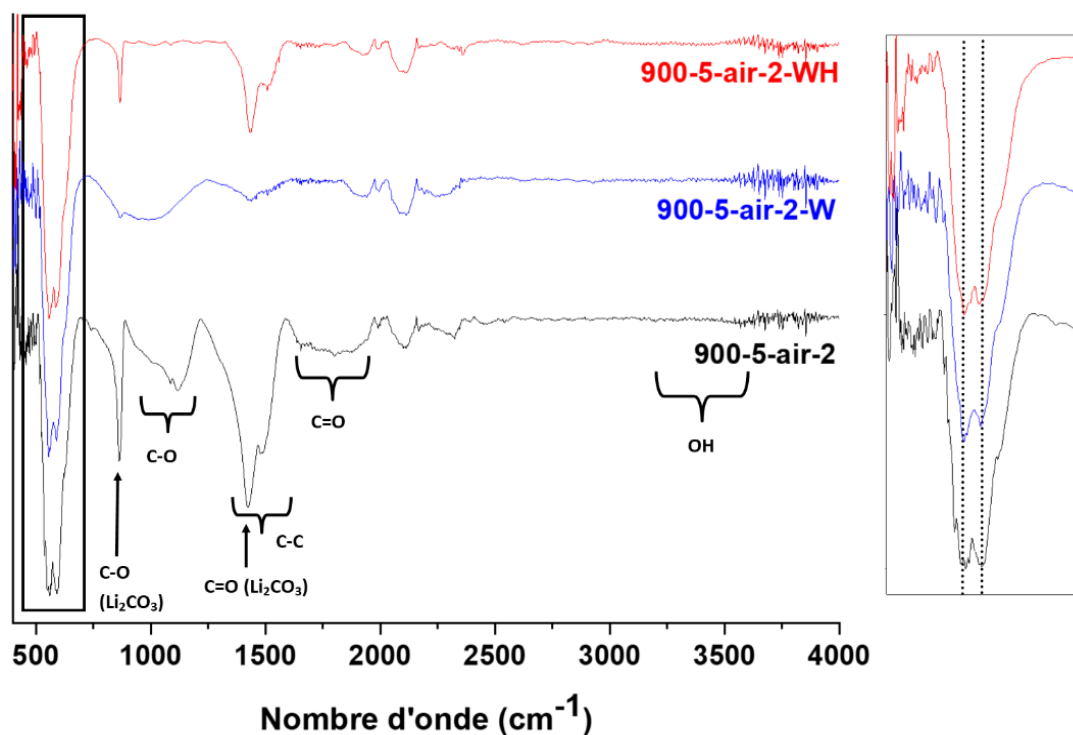


Figure 103 : Spectres IR obtenus pour le matériau initial (900-5-air-2), le matériau lavé (900-5-air-2-W) et le matériau lavé puis traité thermiquement (900-5-air-2-WH).

V.5.5. Microscopie électronique en transmission et diffraction des électrons

Des observations en microscopie électronique en transmission (MET) ont été effectuées pour tenter d'identifier les modifications des surfaces suite au lavage, notamment la formation de structure rock-salt suggérée par les analyses de surface. Ces observations et les expériences de diffraction électronique correspondantes ont été effectuées sur un FEI Tecnai G2-20 twin à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) de Lille, en collaboration avec Marielle Huvé et Pascal Roussel, et sur un JEOL JEM-2100 sur la Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT). Les clichés haute résolution ont été obtenus sur un FEI TITAN Themis 300 (UCCS) équipé d'un correcteur de sonde ayant une résolution en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) de 0,7 Å. Pour réaliser ces observations, les poudres ont été broyées et dispersées dans l'éthanol. Une goutte de cette suspension a été déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane carbone à trous (UCCS) ou continue (PLACAMAT).

La Figure 104 montre un cristal représentatif de l'échantillon lavé (900-5-air-2-W). Les clichés de diffraction ou les transformées de Fourier, obtenus sur diverses zones du cristal, apparaissent clairement différents, démontrant ainsi le caractère mosaïque du cristal. Une image haute résolution a été réalisée sur un bord fin du cristal (Figure 105). Deux zones de contrastes très différents sont observées, séparées par une région identifiée par les deux lignes ondulées rouge et caractérisée par un contraste qui apparaît plus irrégulier. Visuellement, il semble y avoir eu une densification de la structure dans la région située au bord du cristal sur une profondeur de l'ordre de 60 nm à partir du bord du cristal. Les transformées de Fourier réalisées sur chacune des deux régions confirment, de manière évidente, la différence entre le bord du cristal (côté droit de l'image) et la région située plus au cœur (côté gauche de l'image). La transformée de Fourier relative à cette dernière région s'indexe parfaitement, en utilisant la maille de la structure du matériau lamellaire, selon l'axe de zone $[-111]$. Nous avons vu lors de l'étude de l'état de l'art, que le lavage est susceptible de créer une couche de type rock-salt, plus dense que le composé lamellaire, en surface du matériau.^{306,310} Effectivement, la transformée de Fourier de la région au bord du cristal peut s'indexer avec une maille cubique Fm-3m de type NiO. La projection des deux types structuraux selon les axes de zone $[-111]$ pour le NMC et $[112]$ pour la couche de type NiO explique bien la densification du matériau mise en évidence sur l'image (Figure 106).

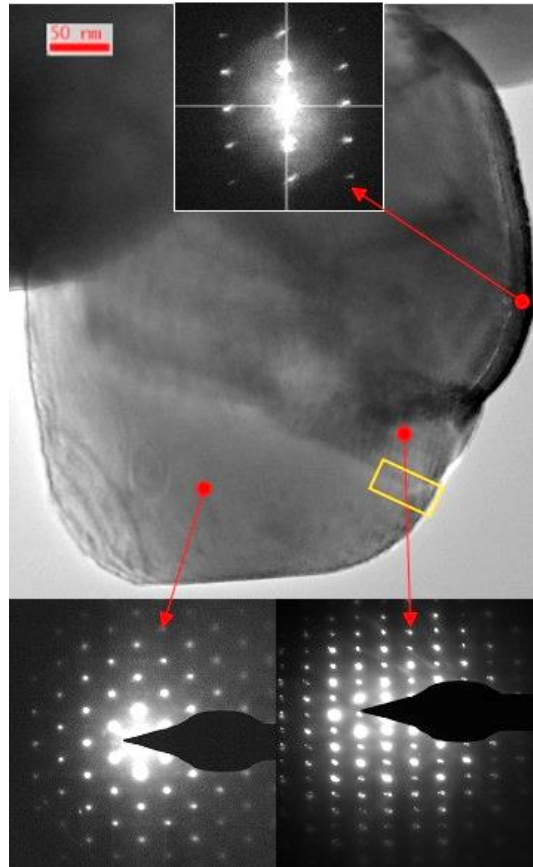


Figure 104 : Cristal mosaïque de l'oxyde de métaux de transition lithié lavé (900-5-air-2-W). Les zones ayant permis l'obtention des clichés de diffraction sont indiquées par les flèches. Le rectangle jaune indique le lieu de l'image haute résolution de la Figure 105.

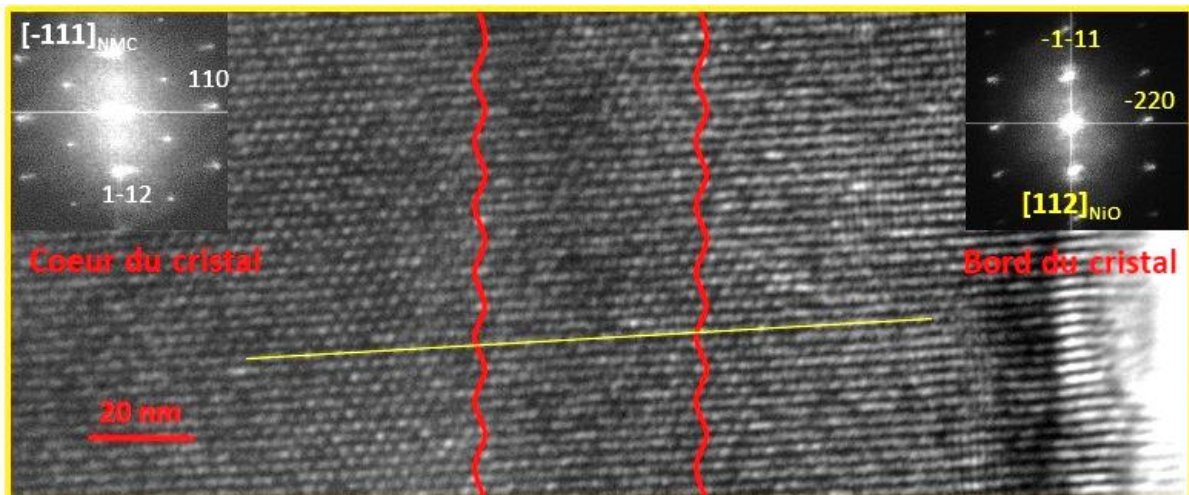


Figure 105 : Image haute résolution obtenue sur la zone délimitée par le rectangle jaune sur la Figure 104. Les deux lignes ondulées rouges marquent la zone de changement de contraste entre le bord du cristal, à droite, et la région située plus au cœur du cristal, à gauche. Les transformées de Fourier sont données pour chacune des zones. La ligne jaune permet de visualiser la continuité du contraste du bord au cœur du cristal.

Observons toutefois que l'épaisseur de la couche, d'environ 60 nm, mise en évidence sur l'image haute résolution est bien plus importante que celle montrée, de 2 à 5 nm, par les images publiées par Xiong et al.³⁰⁶ Par ailleurs, rappelons qu'aucune impureté n'a été détectée par diffraction des rayons X sur le matériau lavé (Figure 95). Il est improbable qu'une couche aussi épaisse en bordure des cristaux ne soit pas détectée par la diffraction des rayons X. Nous avons donc cherché si une autre explication pouvait éventuellement être trouvée.

La transformée de Fourier de la région située au bord du cristal peut, en effet, aussi s'interpréter comme étant associée à un domaine orienté selon l'axe de zone $[-11-2]$ de la structure NMC (Figure 107). En effet, $\left(\frac{d_{-220}}{d_{-1-11}}\right)_{\text{NiO}} \cong 1.64 \cong \left(\frac{d_{110}}{d_{-111}}\right)_{\text{NMC}}$. La différence d'orientation entre le domaine orienté selon $[-111]$ et celui orienté selon $[-11-2]$ correspondrait à un angle de $29,14^\circ$.

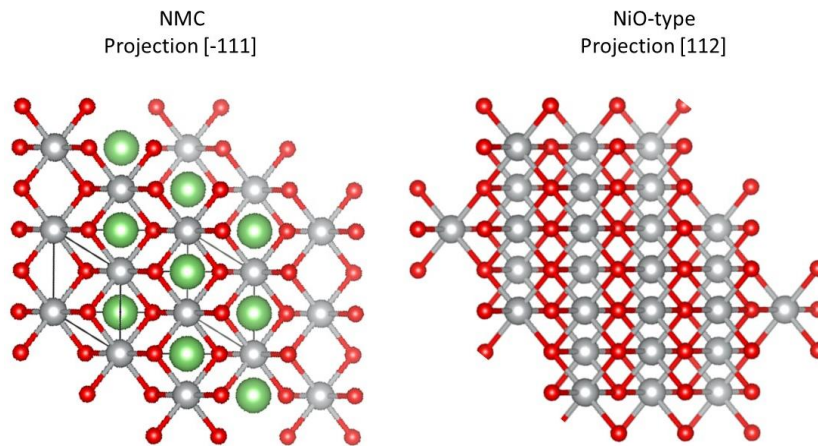


Figure 106 : Projections des structures NMC et NiO suivant les directions $[-111]$ et $[112]$ respectivement. Les métaux de transition sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de lithium en vert.

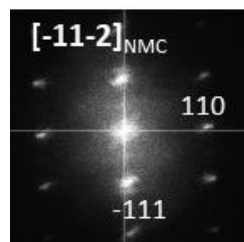


Figure 107 : Indexation dans la maille NMC de la transformée de Fourier de la région située au bord du cristal.

La Figure 108 compare les projections de la structure NMC selon $[-11-2]$ et de la structure de type NiO selon $[112]$. Dans ces deux projections, les positions des métaux de transition sont identiques. Ces deux projections se différencient par la position des atomes d'oxygène et la présence d'atome de lithium pour la structure lamellaire. Ces deux atomes contribuant très peu à l'image haute résolution, la densification que nous avons soulignée au bord du cristal pourrait donc aussi s'expliquer par une orientation du cristal différente au bord comparée à celle du cœur du cristal.

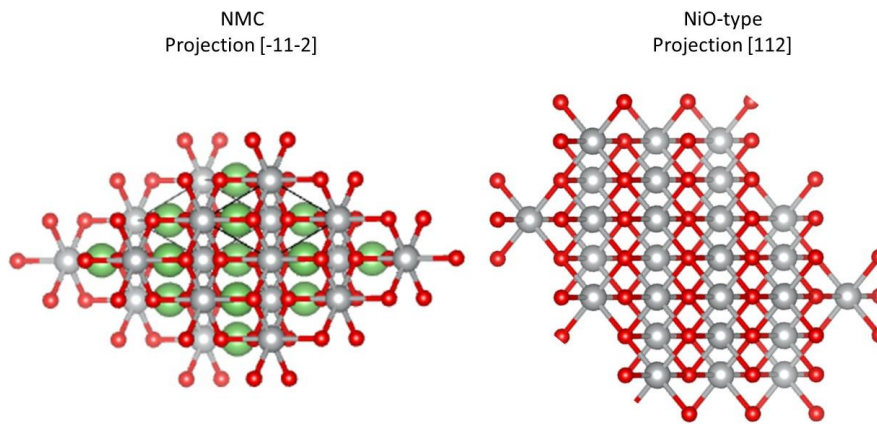


Figure 108 : Comparaison des structures NMC et de type NiO selon $[-11-2]$ et $[112]$ respectivement.

Pour essayer de trancher entre ces deux explications, nous avons observé par MET l'oxyde initial afin de déterminer la nature des domaines cristallins présents au bord et au cœur du cristal et leurs orientations relatives. En effet, nous n'attendons pas de modifications de surface pour cet échantillon.

A différents endroits d'un cristal représentatif de l'oxyde lamellaire lithié initial, des expériences de nano-diffraction ont été réalisées. Utilisant un faisceau de 4 à 5 nm de diamètre, ces expériences renseignent sur l'orientation locale du cristal. Comme le montre la Figure 109, trois régions présentant des axes de zones différents, donc des orientations différentes, ont été trouvées.

Avant tout traitement, les cristallites de l'oxyde initial apparaissent donc comme des cristaux maclés. L'orientation $[-111]$ trouvée par nano diffraction sur l'oxyde initial correspond à l'orientation mise en évidence dans le cœur du matériau lavé par la transformée de Fourier. De même, le cliché d'axe de zone $[-11-2]$ de l'oxyde initial est similaire à celui obtenu au bord du cristal lavé et pour lequel une double explication a été proposée.

Il semble donc clair que le lavage du matériau n'est pas responsable des défauts d'orientation présents dans les cristallites. Le fort taux de nickel présent dans l'interfeuillet pourrait être à l'origine de ce phénomène, mais cette hypothèse reste à démontrer. Dans le cadre de notre étude, la présence de ces défauts d'orientation dans le matériau initial, ainsi que la proximité entre la structure lamellaire et la structure rock-salt rendent difficile, voire impossible, la détection par microscopie d'une dégradation de la surface par un lavage à l'eau. Ces observations ont cependant permis de constater que les matériaux ne possédaient pas de cristaux d'oxyhydroxydes MOOH ou de structure spinelle, en accord avec les analyses XPS. Ces structures, formées suite à un échange Li^+/H^+ lors du lavage et du séchage du matériau, tel que cela est évoqué dans de nombreux articles^{305,310,313}, ne sont donc pas présentes dans nos matériaux après lavage.

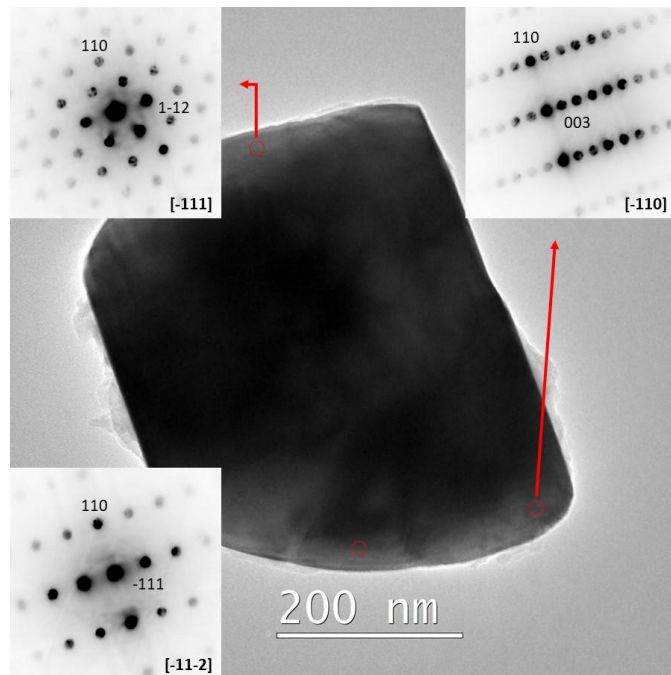


Figure 109 : Nano-diffraction montrant l'orientation locale d'un cristal de l'oxyde initial (900-5-air-2).

V.6. Discussion des mécanismes

V.6.1. Effet du lavage sur la structure

Grâce aux différentes caractérisations effectuées sur nos échantillons, nous avons pu observer les effets d'un lavage à l'eau sur la structure lamellaire de nos matériaux. Les tests

électrochimiques ont montré une forte dégradation des performances électrochimiques du matériau lavé par rapport au matériau initial, suggérant une dégradation importante de la structure du matériau ainsi qu'une perte significative d'ions Li^+ électrochimiquement actifs, comme observé dans la littérature.^{305,306} Les analyses structurales par diffraction des rayons X et spectroscopie IR ont montré que, le lavage n'avait pas entraîné de dégradation significative de la structure du matériau au niveau du bulk, malgré le fait que la structure de l'oxyde lamellaire initial était assez éloignée de la structure idéale (8,8% d'ions Ni^{2+} présents en site du Li). Ces analyses, couplées aux analyses chimiques, ont montré l'élimination de Li_2CO_3 présent initialement dans l'échantillon au cours du lavage. Les analyses de spectroscopie IR ont également témoigné de l'élimination d'impuretés carbonées suite au lavage avec la diminution significative des bandes caractéristiques des liaisons C-C, C-O et C=O. Elles ont également montré l'absence de liaisons -OH dans les 3 matériaux, suggérant à la fois l'absence de LiOH dans le matériau initial et la formation d'une quantité très faible, non significative, de composés hydroxydes suite au lavage. La formation de structures oxyhydroxydes MOOH suite à un échange Li^+/H^+ lors du lavage n'est pas non plus suggérée ici, contrairement à ce qui est mentionné dans de nombreux articles.^{305,310,313} Les observations de l'échantillon lavé en microscopie électronique en transmission n'ont effectivement pas montré de cristaux d'empilement P2, qui auraient permis de démontrer la formation de telles structures. La présence d'impuretés, essentiellement sous forme de carbonates de métaux de transition et éventuellement de composés mixtes carbonates/hydroxydes, a été suggérée par ATG-MS pour le matériau initial et le matériau lavé avec des émissions successives, parfois simultanées, d' H_2O et de CO_2 entre 200°C et 400°C lors de la dégradation thermique du matériau. Ces impuretés sont majoritairement à base de nickel, étant donné la température de la principale émission simultanée d'eau et de CO_2 , à environ 250°C.^{303,317} La diversité des composés possibles, avec la combinaison des trois métaux de transition et l'hydratation plus ou moins importante de ces composés rend cependant très difficile l'identification précise de la nature de ces composés.

Le lavage affectant tout particulièrement la surface du matériau, il était nécessaire de se focaliser sur l'analyse de la surface des matériaux entre chacun des traitements. Les analyses XPS ont montré qu'une quantité significative de Li_2CO_3 était située en surface du matériau et que le lavage avait permis son élimination. Ces analyses ont également témoigné du changement de composition de la surface, notamment de la nature des espèces oxygénées, suite à l'élimination du carbonate de lithium en surface du matériau durant le lavage. La présence d'espèces carbonatées résiduelles a également été observée. La présence d'une très faible quantité d'ions Li^+ associés à ces espèces carbonatées a suggéré la présence de carbonates de

métaux de transition, comme suggéré par les analyses ATG-MS. Si beaucoup d'articles évoquent la formation de LiOH en surface suite à l'extraction d'ions Li^+ de la structure lors du lavage^{305,306,308-310,313}, nos analyses XPS ont montré cette délithiation de la structure lamellaire mais n'ont pas témoigné de la présence significative de LiOH en surface. Elles ont mis en évidence la possible présence de groupements hydroxyles en surface, mais difficilement distinguables des groupements $-\text{CO}_3$ et probablement inclus dans des composés mixtes carbonates/hydroxydes, comme suggéré en ATG-MS. Ces résultats suggèrent donc que les impuretés liées au lavage sont majoritairement sous la forme de carbonates. Ces résultats rejoignent ceux obtenus suite aux mesures de chromatographie en phase gaz, qui avaient suggéré le très faible taux d'hydrogène dans les composés. Les analyses quantitatives et l'analyse des pics $\text{Ni}2p$ en XPS ont suggéré la formation d'une couche appauvrie en oxygène et en lithium de type rock-salt MO en surface de l'échantillon lavé, suite à la perte d'une fraction significative d'ions Li^+ et d'atomes d'oxygène de la structure lamellaire. Ces analyses XPS ont suggéré la diminution du degré d'oxydation moyen des métaux de transition au niveau de la surface suite à la formation de cette couche. L'émission simultanée d' O_2 et de CO_2 détectée dans le cas de l'échantillon lavé en ATG-MS a constitué une autre preuve de la formation d'une structure rock-salt, la formation de cette structure étant responsable de la génération d'espèces oxygénées actives entraînant la décomposition d'impuretés carbonatées ou hydroxylées particulières. Si la formation de cette structure rock-salt a été détectée en XPS et en ATG-MS, elle n'a pas été directement détectée en DRX ni en spectroscopie IR. Elle doit donc se limiter à petits domaines cristallins proches de la surface du matériau et ayant subi une perte de lithium importante suite au lavage. Cette perte d'ions Li^+ et cette formation de structure MO suite au lavage est en corrélation avec la chute des performances électrochimiques observées pour le matériau lavé et est en accord avec la littérature.^{305,306,310}

Les principaux phénomènes induits par le lavage sur le matériau et sa structure lamellaire sont donc :

- L'élimination du Li_2CO_3 de la surface du matériau ;
- La formation de composés essentiellement assimilés à des carbonates de métaux de transition en surface ;
- Et la délithiation importante de la structure, entraînant la réduction des métaux de transition et la formation de domaines de structure rock-salt en surface du matériau.

Malheureusement, ces effets n'ont pas pu être observés directement sur les composés en microscopie électronique en transmission, à cause d'un trop grand nombre de défauts

structuraux présents au sein de la structure du matériau initial, qui a rendu impossible l'identification des modifications structurales apparues suite au lavage.

V.6.2. Effet du traitement thermique sur la structure

Nous avons également pu observer les effets d'un traitement thermique sur la structure lamellaire suite au lavage de nos matériaux. Les performances électrochimiques de l'échantillon lavé puis traité thermiquement sont significativement améliorées par rapport au matériau lavé et surpassent même celles du matériau initial sur les premiers cycles, ce qui suggère une réparation de la structure précédemment endommagée lors du lavage. Les analyses par diffraction des rayons X ont mis en évidence une augmentation du taux d'ions Ni^{2+} présents dans l'espace interfeuillet (de 9,1(3)% après lavage à 10,2(3)% après lavage et traitement thermique), reflétant une dégradation globale de la structure lamellaire et expliquant certainement en partie la rétention de capacité plus faible observée pour cet échantillon. La composition chimique de l'échantillon n'a pas sensiblement évolué par rapport à celle de l'échantillon lavé. Les analyses de spectroscopie IR ont mis en évidence la reformation d'une petite quantité de Li_2CO_3 dans le matériau après traitement thermique mais qui reste bien inférieure à la quantité présente en surface du matériau initial.

Les analyses XPS ont confirmé la reformation de ce Li_2CO_3 en surface du matériau lavé et traité thermiquement. Cette reformation de Li_2CO_3 en surface du matériau, malgré le fait que le traitement thermique ait été effectué sous O_2 et que l'exposition à l'air ambiant du matériau ait été limitée à quelques minutes après la fin du traitement thermique, est en accord avec la tendance des matériaux lavés à devenir plus réactifs à l'air ambiant que les matériaux initiaux, comme cela a été observé dans la littérature.^{306,308,310} Les analyses quantitatives ont mis en évidence une légère diminution de la proportion en Ni et une augmentation de la proportion de Mn en surface du matériau après traitement thermique, suggérant une diffusion cationique et une réorganisation des cations lors du traitement thermique. Elles ont également montré la réincorporation d'ions Li^+ et d'atomes d'oxygène au sein de la structure lamellaire, ce qui suggère la reformation de la structure lamellaire à partir de la structure rock-salt lors du traitement thermique. L'augmentation du degré d'oxydation moyen des métaux de transition attendu suite à cette reconstruction de la structure lamellaire n'a pas pu être clairement mise en évidence en XPS. On ne retrouve donc a priori pas un état d'oxydation des métaux strictement identique au matériau initial en surface. La reformation de Li_2CO_3 suite au traitement thermique peut aussi s'accompagner de la formation de carbonates de Ni, une des principales impuretés formées à la surface de NMC riches en Ni après exposition à l'air, ce qui peut limiter la

réoxydation du Ni en surface.^{310,314} La reformation de la structure lamellaire a aussi certainement été limitée par la température du traitement thermique. Xiong et al. ont en effet montré qu'un traitement thermique à 700°C permettait une meilleure reconstruction de la structure lamellaire à partir de la structure rock-salt et de retrouver de meilleures performances électrochimiques après lavage par rapport à un traitement thermique à 300°C.³⁰⁶

Les principaux phénomènes induits par le traitement thermique sur le matériau et sa structure lamellaire sont donc :

- La reconstruction partielle de la structure lamellaire à partir de la couche de surface de structure rock-salt, suite à la réinjection d'ions Li^+ et d'atomes d'oxygène au sein de la structure et à la réoxydation des métaux de transition ;
- La reformation d'une petite quantité de Li_2CO_3 en surface du matériau ;
- La dégradation globale de la structure lamellaire avec la présence d'un plus grand taux d'ions Ni^{2+} dans les espaces interfeuillet, certainement pour stabiliser la structure endommagée par la perte importante de Li suite au lavage et réparée seulement partiellement suite au traitement thermique.

La reconstruction est certainement limitée ici par la température du traitement thermique, qui doit être plus proche de 700°C (par rapport à 550°C ici) pour permettre une réparation plus complète de la structure.

V.7. Perspectives

V.7.1. Identification des défauts structuraux et qualité de la structure du matériau

Nous avons pu identifier les effets d'un lavage à l'eau suivi d'un traitement thermique sur la structure de nos matériaux en combinant différentes techniques de caractérisation. Malheureusement, ces effets de détérioration et de réparation de la structure, causés respectivement par le lavage et le traitement thermique, n'ont pas pu être directement identifiés en microscopie et en diffraction électronique. Il aurait été intéressant de visualiser l'apparition de la structure rock-salt en surface des particules après lavage et de constater sa disparition, au moins partielle, après traitement thermique. Cependant, l'effet mosaïque des cristaux créé par des domaines d'orientation différentes et la proximité structurale entre la structure lamellaire et la structure cubique de type rock-salt nous ont empêché de visualiser les impacts du lavage et du traitement thermique sur la structure lamellaire. Certains domaines cristallins étant

assimilables à la fois à des domaines de structure rock-salt et à des domaines de structure lamellaire, il n'était pas possible de les distinguer. Le fait que la structure de l'oxyde initial soit assez éloignée de la structure idéale 2D nous a certainement été préjudiciable dans l'utilisation de cette technique, la structure lamellaire de l'oxyde présentant une quantité trop importante d'ions Ni^{2+} en site Li dès le départ, expliquant sans doute cet effet mosaïque et la difficile identification des défauts apparus suite au lavage. Il serait intéressant de reprendre cette étude en utilisant un oxyde avec une structure suffisamment proche de la structure idéale (avec idéalement moins de 2% d'ions Ni^{2+} en site Li) pour tenter de visualiser les effets de ces traitements sur la structure en microscopie et en diffraction électronique. La réalisation de cette étude avec un matériau quasi-lamellaire faciliterait certainement la recherche et l'identification de modifications structurales apparaissant suite au lavage à l'eau. De plus, si l'on considère que l'augmentation du taux d'ions Ni^{2+} en site Li est un phénomène inhérent au traitement thermique, du fait de la perte de lithium après lavage, le fait de partir d'un oxyde ayant un taux plus faible d'ions Ni^{2+} dans les espaces interfeuillet initialement permettra certainement d'en avoir une quantité plus faible après les traitements également. Cela permettra sans doute d'éviter d'avoir de faibles rétentions de capacité et d'obtenir des performances électrochimiques supérieures à celles de l'oxyde initial, comme celles observées sur les 5 premiers cycles avec nos matériaux (Figure 94d) mais sur un plus grand nombre de cycles.

V.7.2. Nature du solvant de lavage

Comme constaté lors des analyses chimiques en surface, le lavage à l'eau entraîne une extraction importante d'ions Li^+ de la structure. Zhou et al. ont montré que l'utilisation d'autres solvants tels que l'éthanol pour laver des particules de $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ permettait de réduire considérablement la quantité d'ions Li^+ extraits de la structure par rapport à un lavage à l'eau, permettant ainsi une diminution moins drastique des performances électrochimiques après lavage.³²⁴ Il pourrait être intéressant d'étudier l'impact du lavage de particules de $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ avec ce solvant afin de voir si l'effet bénéfique de son utilisation se retrouve également pour cette composition de NMC.

V.7.3. Conditions du traitement thermique

Il paraîtrait également intéressant d'effectuer des traitements thermiques à différentes températures après le lavage afin d'évaluer son impact sur la réparation de la structure de matériaux ayant subi un lavage dans des conditions identiques. Des traitements thermiques à

une température plus élevée permettraient peut-être de mieux régénérer la structure lamellaire endommagée, comme déjà suggéré par Xiong et al.³⁰⁶ Ils ont montré qu'un matériau $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ lavé et recuit à 700°C permettait de retrouver de meilleures performances électrochimiques que celui lavé et recuit à 300°C et donc que le traitement thermique à plus haute température permettait une meilleure réparation de la structure.³⁰⁶

Il serait également intéressant d'effectuer des traitements thermiques avec différents débits d' O_2 . Il a en effet été montré que le débit d' O_2 pouvait avoir une influence importante sur la quantité de lacunes d'oxygène et de lithium résiduel lors de la synthèse de composés $\text{LiNi}_{0.825}\text{Mn}_{0.06}\text{Co}_{0.115}\text{O}_2$. Un débit d' O_2 plus important dans le four tubulaire lors de la calcination pouvait permettre de réduire le taux de lacunes d'oxygène et de lithium résiduel en surface des particules.³²⁵ Ainsi, on peut en déduire qu'augmenter le débit d' O_2 lors du traitement thermique après lavage permettra certainement une meilleure réparation de la structure et de limiter la quantité d'impuretés lithiées en surface après le traitement thermique de nos matériaux.

V.8. Conclusion

Dans ce chapitre, les effets d'un lavage à l'eau suivi d'un traitement thermique sur des matériaux $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ont été étudiés. Il a en effet été montré qu'un lavage à l'eau permettait l'élimination des bases solubles en surface mais qu'il avait tendance à dégrader les performances électrochimiques du matériau. Il a aussi été montré qu'un traitement thermique approprié pouvait permettre de retrouver une part importante des performances perdues suite au lavage. Bien que l'impact de ce type de traitement sur les matériaux soit de plus en plus étudié, les mécanismes de dégradation et de réparation de la structure, dus respectivement au lavage et au traitement thermique, ne sont pas encore clairement établis à notre connaissance. En effet, la diversité des matériaux d'électrode couplée aux diverses conditions dans lesquelles ces matériaux peuvent être lavés et traités thermiquement multiplie les mécanismes de dégradation possibles. De plus, la difficulté d'identifier précisément la nature des impuretés formées suite au lavage ainsi que la nécessité de combiner des nombreuses techniques d'analyse structurale, chimique, de surface et thermique rendent ce type d'étude très complexe. Des échantillons ayant subi un lavage à l'eau déionisée et un traitement thermique sous O_2 à 550°C suite au lavage ont été caractérisés pour tenter de compléter les éléments disponibles dans la littérature pour décrire les mécanismes impliqués lors de ces traitements. L'échantillon initial est aussi systématiquement caractérisé à titre de comparaison. Les analyses ont mis en évidence l'élimination du Li_2CO_3 en surface du matériau lors du lavage, mais également une extraction

significative d'ions Li^+ de la structure et la formation d'une couche appauvrie en oxygène de type rock-salt en surface. La formation d'impuretés, essentiellement des carbonates et hydroxy-carbonates de métaux de transition, a également été suggéré par les analyses de surface, thermogravimétriques et de spectroscopie IR. Les analyses ont aussi montré que le traitement thermique avait permis la réparation partielle de la structure lamellaire à partir de la couche de structure rock-salt grâce à la réinjection simultanée d'ions Li^+ et d'atomes d'oxygène au sein de la structure et à la réoxydation des métaux de transition, bien que ce dernier facteur n'ait pas été mis en évidence de façon significative. Un traitement thermique à plus haute température ($\approx 700^\circ\text{C}$) serait cependant nécessaire pour permettre une reconstruction plus complète de la structure afin de retrouver des performances électrochimiques similaires à celles de l'oxyde initial. Ces modifications structurales n'ont pas pu être observées en microscopie électronique. La structure du matériau initial présentait en effet à la fois un effet mosaïque important et des cristaux dont la structure n'était pas distinguable entre une structure lamellaire et une structure cubique de type rock-salt, pour permettre l'identification des défauts apparus suite aux traitements. Il serait intéressant de reprendre ce type d'étude avec un matériau présentant une structure lamellaire plus proche de la structure lamellaire idéale (avec idéalement moins de 2% d'ions Ni^{2+} en site Li) afin de faciliter la visualisation de ces modifications structurales en microscopie et en diffraction électronique. Il serait également intéressant d'effectuer une étude similaire en réalisant différents traitements thermiques à des températures variables sur des matériaux ayant subi un lavage identique, afin d'étudier l'effet de cette température sur la réparation de la structure. Enfin, il serait intéressant d'effectuer un lavage identique avec un autre solvant (l'éthanol par exemple) afin de le comparer au lavage à l'eau et de voir s'il permet l'élimination des impuretés de surface tout en limitant la dégradation de la structure.

Conclusion générale

La démocratisation des véhicules électriques a entraîné une forte augmentation de la demande en batteries Li-ion depuis le début des années 2010. Dans l'objectif de diminuer les émissions de gaz à effet de serre liées au secteur des transports, les ventes de véhicules électriques vont continuer à augmenter de façon exponentielle dans les prochaines années, essentiellement aux USA, en Chine et en Europe. L'augmentation de la fiabilité et de l'autonomie de ces véhicules, pour permettre leur utilisation par une part plus importante de la population, nécessite des améliorations de leur batterie en termes de durée de vie, de sécurité et de densités d'énergie et de puissance. Pour cela, l'utilisation d'oxydes lamellaires NMC622 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ à l'électrode positive est très prometteuse. Les propriétés de ce composé sont déjà bien étudiées dans la littérature : il offre à la fois une grande cyclabilité, une bonne stabilité thermique et des capacités importantes. Son intégration dans les batteries Li-ion commerciales devrait donc fortement se développer dans les années à venir. Aujourd'hui, les recherches dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie visent aussi à développer de nouvelles technologies de batteries telles que les batteries massives tout-solide, qui devraient constituer la future génération de batteries. Le remplacement de l'électrolyte liquide organique inflammable par un électrolyte solide permet en effet un gain considérable en matière de sécurité des batteries et des systèmes dans lesquels elles sont utilisées. Les performances électrochimiques des batteries tout-solide ne sont cependant pas encore au niveau de celles des batteries Li-ion traditionnelles. De nombreuses études sont donc actuellement dédiées à l'élaboration d'électrolytes solides fiables avec de bonnes propriétés conductrices à température ambiante afin de faciliter le transport des charges, ainsi que de bonnes propriétés mécaniques afin de garantir la fiabilité et la durabilité de l'assemblage tout-solide. De par leurs propriétés en batteries Li-ion traditionnelles, les oxydes lamellaires NMC622 font partie des matériaux de choix pour être utilisés en tant qu'électrode positive dans les batteries tout-solide.

Si les propriétés de ces oxydes sont déjà bien connues, de nombreuses recherches ont notamment été dédiées à la synthèse de différentes morphologies afin de moduler les propriétés des matériaux. Des morphologies particulières telles que la morphologie single-crystal (ou monocristalline, avec des particules primaires micrométriques) et la morphologie plaquettaire se sont montrées être des alternatives intéressantes à la morphologie polycristalline (avec des particules primaires de quelques centaines de nanomètres) obtenue habituellement avec ces oxydes. De manière générale, les particules single-crystal ont montré de meilleures cyclabilités que les particules polycristallines grâce à de meilleures propriétés mécaniques. La suppression

des joints de grain que l'on trouve au sein des particules secondaires de la morphologie polycristalline permet la suppression des fractures à ce niveau au cours du cyclage. La morphologie plaquettaire, elle, a montré de plus grandes capacités par rapport aux particules de morphologie conventionnelle grâce à une meilleure exposition des facettes latérales {010} permettant l'entrée et la sortie des ions Li^+ de la structure lamellaire des oxydes au cours du cyclage.

Si l'étude de ces différentes morphologies a permis de mettre en évidence leurs apports d'un point de vue électrochimique, peu d'études ont été effectuées sur l'influence de ces morphologies sur la réactivité en batteries, en particulier sur les réactions parasites ayant lieu au niveau des interfaces entre le matériau d'électrode et l'électrolyte. Or, la nature et la composition chimique de ces interfaces sont primordiales pour les performances électrochimiques car elles conditionnent la circulation des ions Li^+ entre le matériau actif et l'électrolyte. L'amélioration des performances des batteries Li-ion contenant l'oxyde lamellaire NMC622 dépend de l'amélioration de notre compréhension des réactions ayant lieu au niveau des interfaces entre l'oxyde lamellaire et l'électrolyte, qu'il soit liquide ou solide. Il est également important de comprendre les relations d'interdépendance entre la morphologie, la structure et la composition réelle du matériau et l'influence de ces paramètres sur les performances et la réactivité. C'est dans ce contexte que s'inscrivent nos travaux de thèse : nous nous sommes intéressés à l'influence de la morphologie de l'oxyde lamellaire NMC622 sur les performances électrochimiques et sur la réactivité en batteries Li-ion et en batteries tout-solide contenant un électrolyte sous forme de polymère gélifié.

Pour cela, des matériaux NMC622 de différentes morphologies ont été synthétisés à l'aide d'un unique mode de synthèse en deux étapes : une coprécipitation en voie liquide pour obtenir un précurseur hydroxyde mixte de métaux de transition, suivie d'une réaction solide-solide à haute température afin d'obtenir l'oxyde lamellaire lithié. En faisant varier les paramètres de la synthèse, des matériaux avec différentes tailles de particules primaires ainsi que des particules sous forme de plaquettes ont été obtenus. Après avoir vérifié que les matériaux respectaient les exigences en terme de structure et de composition chimique, ils ont pu être testés électrochimiquement en piles boutons face au lithium métallique avec un électrolyte liquide à base de LiPF_6 dans des solvants carbonatés, ou un électrolyte polymère gel afin d'évaluer l'influence de la morphologie sur leurs performances électrochimiques et sur leur réactivité dans les deux systèmes. Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont mis à contribution de nombreuses techniques d'analyse structurale (diffraction des rayons X, diffraction de neutrons), chimique (ICP-OES, CPG), morphologique (MEB, MET, granulométrie, BET) et de surface

(XPS) afin de caractériser les matériaux. Les analyses de surface par XPS ont été systématiquement utilisées à la fois sur les matériaux bruts, sur les matériaux mis sous forme d'électrode avant cyclage puis sur les électrodes après cyclage afin de déterminer la nature des espèces chimiques présentes en surface et d'identifier les produits de dégradation formés suite aux réactions parasites entre l'électrode et l'électrolyte.

Nous avons pu mettre en évidence l'influence de la morphologie sur les performances électrochimiques et sur la réactivité en batteries et établir des relations entre la structure, la morphologie et les performances électrochimiques et la réactivité aux interfaces avec l'électrolyte.

Ainsi, dans le chapitre II, l'influence de la taille de particules primaires sur les performances électrochimiques et la réactivité a été évaluée en électrolyte liquide. Des matériaux avec des particules primaires de 200 nm à 2 μm ont été obtenus. Il a été observé que la taille de particules primaires avait une grande influence sur les performances électrochimiques en électrolyte liquide et qu'un optimum devait être trouvé. En effet, nous avons montré qu'une augmentation de la taille de particules primaires est bénéfique pour les performances électrochimiques, grâce à la diminution de la surface spécifique permettant une diminution des réactions parasites avec l'électrolyte et à la diminution du nombre de joints de grains qui freinent la circulation des ions au sein du matériau. Mais il a également été montré qu'une augmentation trop importante de la taille de particules primaires était préjudiciable pour les performances électrochimiques à cause de la plus grande longueur de diffusion des ions Li^+ et de leur tendance à former une plus grande quantité de LiF résistif à l'interface électrode/électrolyte. Les conditions de cyclage ont un rôle important à jouer dans le choix de cette taille de particules primaires optimale. En effet, le cyclage à un régime plus rapide (de $C/20$ à $C/5$) favorise la dégradation du sel de lithium et accentue les limitations cinétiques posées par les grandes tailles de particules ($>1 \mu\text{m}$). Le cyclage à plus haut potentiel (de 4,3V à 4,6V) accentue la dégradation des solvants de l'électrolyte et génère des changements de volume plus prononcés pour les grandes tailles de particules primaires ($>400 \text{ nm}$) qui voient leur cyclabilité diminuer en conséquence. C'est pourquoi de plus petites tailles de particules ($<400 \text{ nm}$) doivent être privilégiées lors de cyclages à plus haut régimes.

Dans le chapitre III, les performances de trois matériaux de choix ont été étudiés en électrolyte liquide et en électrolyte gel, avec des particules primaires de 240 nm, 810 nm et 2,1 μm . Les particules de 240 nm ont délivré les meilleures performances des trois matériaux et ont montré des capacités très similaires dans les deux électrolytes sur 40 cycles. Une chute des capacités a

été observée pour les trois matériaux en électrolyte gel, principalement causée par une réactivité entre le gel et le Li métal. Une dégradation plus importante du LiPF_6 a été mise en évidence à la surface des particules de 240 nm en électrolyte liquide, induite par leur plus grande surface spécifique. En électrolyte gel, en revanche, cette dégradation du LiPF_6 était moins prononcée pour les particules de 240 nm. Il a donc été montré que les particules de 240 nm devaient être préférentiellement utilisées en électrolyte gel par rapport aux deux autres matériaux. Les résultats ont mis en évidence l'influence importante que pouvait avoir la taille de particules primaires sur les performances électrochimiques et sur la réactivité, à la fois en batteries Li-ion et en batteries tout-solide.

Les résultats des chapitres II et III ouvrent la voie à plusieurs perspectives. Il serait intéressant de poursuivre ce type d'étude avec des morphologies différentes tels que des matériaux cœur-coquille, afin de voir comment sont modifiées les performances et la réactivité de surface. Les matériaux avec une coquille à base de nickel, manganèse et cobalt, de composition riche en manganèse sont une solution intéressante pour stabiliser les interfaces et pallier la forte réactivité des matériaux NMC riches en nickel, notamment à haut potentiel. Les résultats en électrolyte gel ont mis en évidence les excellentes propriétés conductrices du gel à température ambiante mais ont révélé des problèmes de cyclabilité dus à une réactivité accrue avec le Li métal. Notre étude s'était orientée vers l'étude de l'interface entre l'électrolyte et l'électrode positive mais il aurait été intéressant d'effectuer une étude similaire de l'interface avec l'électrode négative afin de mieux comprendre la réactivité avec le Li métal et suivre l'éventuelle croissance de dendrites et l'éventuelle dégradation de l'électrolyte à l'interface. Une meilleure compréhension de cette réactivité à l'interface entre le gel aux propriétés très prometteuses et le Li métal pourrait permettre la conception de batteries tout-solide avec une meilleure cyclabilité et des performances similaires aux batteries Li-ion traditionnelles. La stabilisation de l'interface entre le Li et le gel pourra éventuellement passer par la conception d'un coating sur le Li métal ou de la création d'une interface stable par l'ajout d'un additif.

Dans le chapitre IV, l'influence de la morphologie plaquettaire a été étudiée sur les performances et sur la réactivité vis-à-vis de l'électrolyte liquide. Deux matériaux avec des particules sous forme de plaquettes de 17 nm et 86 nm d'épaisseur en moyenne ont été obtenus avec la structure et la composition souhaitées. Leurs performances électrochimiques et leur réactivité ont été étudiées et comparées à celles d'un matériau avec des particules de morphologie conventionnelle de 280 nm en moyenne. De manière inattendue, les plaquettes n'ont pas montré de meilleures performances par rapport au matériau conventionnel, l'effet bénéfique de cette morphologie étant limité par l'orientation aléatoire des plaquettes dans les

agglomérats micrométriques. Les analyses structurales après cyclage ont montré que les plaquettes favorisaient les transitions de phase $H2 \rightarrow H3$ et $H3 \rightarrow H4$ entraînant des variations de volume importantes en fin de charge et que ces transitions étaient d'autant plus favorisées pour les plaquettes plus fines. Ceci explique la rétention de capacité plus faible observée pour ces plaquettes lors du cyclage à haut potentiel. Les taux de délithiation très élevés atteints en fin de charge favorisant une perte d'oxygène du réseau lamellaire en surface des particules, ce phénomène est exacerbé pour les plaquettes de 17 nm offrant une surface spécifique nettement plus importante que les deux autres matériaux, ce qui entraîne une dégradation plus importante de l'électrolyte et le dépôt d'une quantité plus importante de produits de dégradation en surface de ces plaquettes. Il aurait été intéressant de comparer les performances électrochimiques et d'étudier la réactivité de ces trois matériaux en batteries tout-solide avec l'électrolyte gel utilisé dans le chapitre III, afin de voir l'éventuel apport de la morphologie plaquettaire dans ce système. Mais ceci n'a pas été possible faute de temps.

Dans le chapitre V, la réactivité des matériaux lors d'un lavage à l'eau suivi d'un traitement thermique a été étudiée. En effet, les analyses XPS ont mis en évidence la présence d'une quantité importante de carbonate de lithium en surface des matériaux, quelle que soit leur morphologie. Ce Li_2CO_3 est en partie lié à l'excès de Li_2CO_3 utilisé lors de la synthèse pour favoriser la formation de la structure lamellaire. Les industriels sont également confrontés à ce problème de Li_2CO_3 , qui doit être minimisé dans les poudres. En effet, Li_2CO_3 a tendance à se dissoudre dans l'électrolyte et peut générer un dégagement important de CO_2 qui pourrait causer un gonflement de la batterie lors de son fonctionnement. Dès lors, il paraissait intéressant d'explorer une voie potentielle d'élimination de ce carbonate en surface. Il a déjà été montré que le lavage à l'eau était un bon moyen de l'éliminer mais qu'il affectait les performances électrochimiques du matériau. Il a également été montré dans la littérature qu'un traitement thermique approprié pouvait permettre de retrouver une partie significative des performances perdues suite au lavage. Si ces tendances sont bien établies dans la littérature, les mécanismes liés à ces différents traitements ne sont pas clairement établis de notre point de vue. La compréhension de la réactivité de ces matériaux vis-à-vis de l'eau est d'autant plus intéressante que l'élaboration de formulations aqueuses est visée à terme afin de diminuer l'utilisation de solvants organiques toxiques (tels que la NMP dans la formulation des encres) dans le cadre de la production de batteries à très grande échelle. Dans le but de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, différentes caractérisations structurales, chimiques et de surface (DRX, XPS, MET-SAED, FT-IR, ATG-MS) ont été effectuées sur des matériaux ayant subi un lavage à l'eau déionisée et un traitement thermique sous O_2 à $550^\circ C$ pour tenter de décrire les mécanismes impliqués lors de ces traitements. Pour chaque technique utilisée, l'échantillon

initial a aussi été caractérisé à titre de comparaison. Les analyses ont montré l'élimination du Li_2CO_3 en surface du matériau suite au lavage mais également une extraction significative d'ions Li^+ de la structure et la formation d'une couche appauvrie en oxygène de type rock-salt en surface. La formation d'impuretés, essentiellement des carbonates ou hydroxy-carbonates de métaux de transition, a également été suggérée. Les analyses ont également suggéré que le traitement thermique avait permis la réparation partielle de la structure lamellaire à partir de la couche de rock-salt grâce à la réinjection simultanée d'ions Li^+ et d'atomes d'oxygène au sein de la structure et à la réoxydation des métaux de transition. Ces modifications structurales n'ont cependant pas pu être observées en microscopie électronique. La proximité structurale entre la structure lamellaire et la structure cubique de type rock-salt et surtout un nombre trop important de défauts dans la structure du matériau non lavé n'ont pas permis trancher sans ambiguïté sur l'origine des défauts observés. Il serait intéressant de reprendre ce type d'étude avec un matériau présentant une structure lamellaire plus proche de la structure lamellaire idéale (avec idéalement moins de 2% d'ions Ni^{2+} en site Li) afin de faciliter la visualisation de ces modifications structurales en microscopie et en diffraction électronique. Il serait également intéressant d'étudier l'influence des conditions de lavage et de traitement thermique sur les modifications de structure du matériau. Effectuer un lavage avec d'autres solvants (l'éthanol par exemple) afin de les comparer au lavage à l'eau, avec différentes quantités de solvants, à différentes températures et différents pH représentent une large gamme d'expérimentations possibles afin d'étudier l'impact de ces conditions sur l'élimination des impuretés de surface et sur la dégradation des performances électrochimiques et de la structure du matériau. A partir d'un matériau lavé en grande quantité, il serait également intéressant d'explorer les conditions du traitement thermique réalisé par la suite. Différents paramètres peuvent être étudiés, comme la température du traitement ou la nature de l'atmosphère dans laquelle s'effectue le recuit, afin d'évaluer leur influence sur les phénomènes de reconstruction de la structure du matériau.

Nos travaux auront permis d'établir des relations entre la morphologie, la structure, la composition et les performances électrochimiques de l'oxyde lamellaire $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ et d'améliorer notre compréhension de la réactivité de cet oxyde, faisant partie des plus prometteurs pour le futur des batteries Li-ion. Il sera nécessaire de poursuivre la recherche dans ce domaine afin de continuer à étudier les mécanismes de dégradation aux interfaces entre le matériau actif et l'électrolyte pour parvenir à concevoir des batteries Li-ion plus durables et plus performantes et permettre son intégration dans des batteries tout-solide, qui pourront certainement constituer une alternative fiable aux batteries Li-ion traditionnelles dans quelques années.

Références

- (1) Qu'est-Ce Que La COP21? *Agence Parisienne du Climat*, 2018.
- (2) Les Émissions de Gaz à Effet de Serre Du Secteur Des Transports. *L'environnement en France, rapport sur l'état de l'environnement*, 2021.
- (3) Budde-Meiwes, H.; Drillkens, J.; Lunz, B.; Muennix, J.; Rothgang, S.; Kowal, J.; Sauer, D. U. A Review of Current Automotive Battery Technology and Future Prospects. *Proc. Inst. Mech. Eng., Part D: J. Automob. Eng.* **2013**, 227 (5), 761-776.
- (4) Razelli, E. Prospects for Lead-Acid Batteries in the New Millenium. *J. Power Sources* **2003**, 116 (1-2), 2-3.
- (5) Zubi, G.; Dufo-López, R.; Carvalho, M.; Pasaoglu, G. The Lithium-Ion Battery: State of the Art and Future Perspectives. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2018**, 89, 292-308.
- (6) Chatain, B.; Chaal, N. Interdiction Du Cadmium et Du Mercure Dans Certaines Batteries. *Actualité Parlement Européen*, 2013.
- (7) Tsiropoulos, I.; Tarvydas, D.; Lebedeva, N. *Li-Ion Batteries for Mobility and Stationary Storage Applications: Scenarios for Costs and Market Growth.*; EU Publications; Publications Office: Luxembourg, 2018.
- (8) Curry, C. Lithium-Ion Battery, Costs and Market. *Bloomberg Energy Finance* July 5, 2017.
- (9) Nagaura, T. 3rd Int. Battery Seminar (Deerfield Beach); 1990.
- (10) Lambert, F. Tesla Is Starting Model 3 Battery Cell Production at Gigafactory 1 “Right Now.”, 2017.
- (11) What Do We Know about Next-Generation NMC 811 Cathode? *Research interfaces*, 2018.
- (12) Adesanya-Aworinde, V. Electric Bus Sector Is Game Changer for Battery Market. *IDTechEx*, 2016.
- (13) Koyampambath, A.; Santillán-Saldivar, J.; McLellan, B.; Sonnemann, G. Supply Risk Evolution of Raw Materials for Batteries and Fossil Fuels for Selected OECD Countries (2000-2018). *Resour. Policy* **2022**, 75, 102465.
- (14) Lefebvre, G.; Tavignot, D. Le Marché Du Lithium En 2020 : Enjeux et Paradoxes. *MineralInfo*, 2020.
- (15) Behrmann, E.; Farchy, J.; Dodge, S. Hype Meets Reality as Electric Car Dreams Run into Metal Crunch. *Bloomberg*, 2018.
- (16) Jiang, M.; Danilov, D. L.; Eichel, R.; Notten, P. H. L. A Review of Degradation Mechanisms and Recent Achievements for Ni-Rich Cathode-Based Li-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2021**, 2103005.
- (17) Millet, P. Le réacteur électrochimique. *Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique* **2008**.
- (18) Robert, J.; Alzieu, J. Accumulateurs - Considérations théoriques. *Conversion de l'énergie électrique* **2004**.

- (19) Devilliers, D. Cinétique électrochimique dans les systèmes inorganiques. *Caractérisation et propriétés de la matière* **2015**.
- (20) Lefrou, C.; Fouletier, J.; Fabry, P. Conductivité des électrolytes. *Caractérisation et propriétés de la matière* **2010**.
- (21) Lin, D.; Liu, Y.; Cui, Y. Reviving the Lithium Metal Anode for High-Energy Batteries. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12* (3), 194-206.
- (22) Albertus, P.; Babinec, S.; Litzelman, S.; Newman, A. Status and Challenges in Enabling the Lithium Metal Electrode for High-Energy and Low-Cost Rechargeable Batteries. *Nat. Energy* **2018**, *3* (1), 16-21.
- (23) Li, B.; Wang, Y.; Yang, S. A Material Perspective of Rechargeable Metallic Lithium Anodes. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (13), 1702296.
- (24) Li, T.; Liu, H.; Shi, P.; Zhang, Q. Recent Progress in Carbon/Lithium Metal Composite Anode for Safe Lithium Metal Batteries. *Rare Met.* **2018**, *37* (6), 449-458.
- (25) Xu, W.; Wang, J.; Ding, F.; Chen, X.; Nasybulin, E.; Zhang, Y.; Zhang, J.-G. Lithium Metal Anodes for Rechargeable Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (2), 513-537.
- (26) Lang, J.; Qi, L.; Luo, Y.; Wu, H. High Performance Lithium Metal Anode: Progress and Prospects. *Energy Storage Mater.* **2017**, *7*, 115-129.
- (27) Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science, New Series* **1976**, *192* (4244), 1126-1127.
- (28) Lu, D.; Shao, Y.; Lozano, T.; Bennett, W. D.; Graff, G. L.; Polzin, B.; Zhang, J.; Engelhard, M. H.; Saenz, N. T.; Henderson, W. A.; Bhattacharya, P.; Liu, J.; Xiao, J. Failure Mechanism for Fast-Charged Lithium Metal Batteries with Liquid Electrolytes. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (3), 1400993.
- (29) Xu, P.; Li, J.; Lei, N.; Zhou, F.; Sun, C. An Experimental Study on the Mechanical Characteristics of Li-ion Battery during Overcharge-induced Thermal Runaway. *Int. J. Energy Res.* **2021**, 1-16.
- (30) Li, C.; Wang, C.; Xu, J.; Chen, L.; Ma, H.; Yang, Q. Investigation on Chemical Reactions of Li-Ion Battery Under Thermal Runaway. *2020 12th IEEE PES Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference (APPEEC)*; IEEE: Nanjing, China, 2020
- (31) Xie, H. J.; Sun, J.; Li, J. G.; Zhou, T.; Wei, S. P.; Yi, Z. H. Lithium-Ion Battery Thermal Runaway Electro-Thermal Triggering Method and Toxicity Analysis. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* **2021**, *701* (1), 012007.
- (32) Wang, Q.; Ping, P.; Zhao, X.; Chu, G.; Sun, J.; Chen, C. Thermal Runaway Caused Fire and Explosion of Lithium Ion Battery. *J. Power Sources* **2012**, *208*, 210-224.
- (33) Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. In *Materials for Sustainable Energy*; Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010; pp 171-179.
- (34) Besenhard, J. O. The Electrochemical Preparation and Properties of Ionic Alkali Metal- and NR₄-Graphite Intercalation Compounds in Organic Electrolytes. *Carbon* **1976**, *14* (2), 111-115.
- (35) Yazami, R.; Touzain, Ph. A Reversible Graphite-Lithium Negative Electrode for Electrochemical Generators. *J. Power Sources* **1983**, *9* (3), 365-371.
- (36) Yoshino, A.; Sanekika, K.; Nakajima, T. Secondary Battery. 1989293, April 25, 1987.

- (37) Winter, M.; Barnett, B.; Xu, K. Before Li Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (23), 11433-11456.
- (38) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): a new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783-789.
- (39) Dahn, J. R. Rechargeable $\text{LiNiO}_2/\text{Carbon}$ Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138* (8), 2207-2211.
- (40) Liu, R.; Duay, J.; Lee, S. B. Heterogeneous Nanostructured Electrode Materials for Electrochemical Energy Storage. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (5), 1384-1404.
- (41) Delmas, C.; Croguennec, L. Layered $\text{Li}(\text{Ni}, \text{M})\text{O}_2$ Systems as the Cathode Material in Lithium-Ion Batteries. *MRS Bull.* **2002**, *27* (8), 608-612.
- (42) Noh, H.-J.; Youn, S.; Yoon, C. S.; Sun, Y.-K. 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* **2013**, *233*, 121-130.
- (43) Xu, G.; Liu, X.; Daali, A.; Amine, R.; Chen, Z.; Amine, K. Challenges and Strategies to Advance High-Energy Nickel-Rich Layered Lithium Transition Metal Oxide Cathodes for Harsh Operation. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (46), 2004748.
- (44) Manthiram, A.; Knight, J. C.; Myung, S.-T.; Oh, S.-M.; Sun, Y.-K. Nickel-Rich and Lithium-Rich Layered Oxide Cathodes: Progress and Perspectives. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (1), 1501010.
- (45) Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B. Lithium Insertion into Manganese Spinels. *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18* (4), 461-472.
- (46) Yang, J.; Han, X.; Zhang, X.; Cheng, F.; Chen, J. Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode for Rechargeable Lithium-ion Batteries: Nano vs Micro, Ordered Phase (P4₃32) vs Disordered Phase (Fd-3m). *Nano Res.* **2013**, *6* (9), 679-687.
- (47) Ohzuku, T.; Kitagawa, M.; Hirai, T. Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (3), 769-775.
- (48) Molenda, J.; Mole, M. Composite Cathode Material for Li-Ion Batteries Based on LiFePO_4 System. In *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*; Cuppoletti, J., Ed.; InTech, 2011.
- (49) Colbow, K. M.; Dahn, J. R.; Haering, R. R. Structure and Electrochemistry of the Spinel Oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$. *J. Power Sources* **1989**, *26*, 397-402.
- (50) Obrovac, M. N.; Chevrier, V. L. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (23), 11444-11502.
- (51) Cabana, J.; Monconduit, L.; Larcher, D.; Palacín, M. R. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (35), E170-E192.
- (52) Mishra, S. K.; Ceder, G. Structural Stability of Lithium Manganese Oxides. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1999**, *59* (9), 6120-6130.
- (53) Ohzuku, T.; Ueda, A. Solid-State Redox Reactions of LiCoO_2 (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2972.
- (54) Ohzuku, T.; Ueda, A.; Nagayama, M. Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO_2 (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140* (7), 1862.

- (55) Delmas, C.; Fouassier, C.; Hagemuller, P. Structural Classification and Properties of the Layered Oxides. *Physica B+C* **1980**, *99* (1-4), 81-85.
- (56) Capitaine, F.; Gravereau, P.; Delmas, C. A New Variety of LiMnO_2 with a Layered Structure. *Solid-state Ionics* **1996**, *89* (3-4), 197-202.
- (57) Vitinc, G.; West, K. Lithium Intercalation into Layered LiMnO_2 . *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (8), 2587.
- (58) Armstrong, A. R.; Bruce, P. G. Synthesis of Layered LiMnO_2 as an Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **1996**, *381* (6582), 499-500.
- (59) Reimers, J. N.; Fuller, E. W.; Rossen, E.; Dahn, J. R. Synthesis and Electrochemical Studies of LiMnO_2 Prepared at Low Temperatures. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140* (12), 3396.
- (60) Paulsen, J. M.; Thomas, C. L.; Dahn, J. R. Layered Li-Mn-Oxide with the O_2 Structure: A Cathode Material for Li-Ion Cells Which Does Not Convert to Spinel. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146* (10), 3560-3565.
- (61) Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Cryst.* **1969**, *B25*, 925-946.
- (62) Yang, X. Q.; Sun, X.; McBreen, J. New Phases and Phase Transitions Observed in $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ during Charge: In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction Studies. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 100-103.
- (63) Chen, Z.; Lu, Z.; Dahn, J. R. Staging Phase Transitions in Li_xCoO_2 . *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149* (12), A1604-A1609.
- (64) Amatucci, G. G.; Tarascon, J. M.; Klein, L. C. CoO_2 , The End Member of the LiCoO_2 Solid Solution. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (3), 1114.
- (65) Reimers, J. N.; Dahn, J. R. Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 . *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139* (8), 2091-2097.
- (66) Ven, A. V. der; Aydinol, M. K.; Ceder, G. First-Principles Evidence for Stage Ordering in Li_xCoO_2 . *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145* (6), 2149.
- (67) Dyer, L. D.; Borie, B. S.; Smith, G. P. Alkali Metal-Nickel Oxides of the Type MNiO_2 . *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (6), 1499-1503.
- (68) Delamarche, M. Le Tableau de Mendeleïev Des Métaux Critiques. *L'Usine Nouvelle*. June 28, 2018.
- (69) WMF 2018 - Summary of Findings; Nancy, France, 2018.
- (70) Arai, H.; Okada, S.; Sakurai, Y.; Yamaki, J. Reversibility of LiNiO_2 Cathode. *Solid-state Ionics* **1997**, *95* (3-4), 275-282.
- (71) Arai, H.; Okada, S.; Ohtsuka, H.; Ichimura, M.; Yamaki, J. Characterization and Cathode Performance of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ Prepared with the Excess Lithium Method. *Solid-state Ionics* **1995**, *80*, 261-269.
- (72) Dahn, J. R. Structure and Electrochemistry of $\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2$ and a New Li_2NiO_2 Phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Structure. *Solid-state Ionics* **1990**, *44*, 87-97.
- (73) Kanno, R.; Kubo, H.; Kawamoto, Y.; Kamiyama, Y.; Izumi, F.; Takeda, Y.; Takano, M. Phase Relationship and Lithium Deintercalation in Lithium Nickel Oxides. *J. Solid-state Chem.* **1994**, *110*, 216-225.

- (74) Hirano, A.; Kanno, R.; Kawamoto, Y.; Takeda, Y.; Yamaura, K.; Takano, M.; Ohyama, K.; Ohashi, M.; Yamaguchi, Y. Relationship between Non-Stoichiometry and Physical Properties in LiNiO₂. *Solid-state Ionics* **1995**, *78*, 123-131.
- (75) Goodenough, J. B.; Wickam, D. G.; Croft, W. J. Some Magnetic and Crystallographic Properties of the System Li_x⁺Ni_{1-2x}²⁺Ni_x³⁺O. *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *5*, 107-116.
- (76) Rougier, A.; Gravereau, P.; Delmas, C. Optimization of the Composition of the Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (4), 1168-1175.
- (77) Peres, J. P.; Delmas, C.; Rougier, A.; Broussely, M.; Perton, F.; Biensan, P.; Willmann, P. The Relationship between the Composition of Lithium Nickel Oxide and the Loss of Reversibility during the First Cycle. *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, *57* (6-8), 1057-1060.
- (78) Delmas, C.; Pérès, J. P.; Rougier, A.; Demourgues, A.; Weill, F.; Chadwick, A.; Broussely, M.; Perton, F.; Biensan, Ph.; Willmann, P. On the Behavior of the Li_xNiO₂ System: An Electrochemical and Structural Overview. *J. Power Sources* **1997**, *68*, 120-125.
- (79) Delmas, C.; Ménétrier, M.; Croguennec, L.; Saadoun, I.; Rougier, A.; Poullier, C.; Prado, G.; Grüne, M.; Fournès, L. An Overview of the Li(Ni,M)O₂ Systems: Syntheses, Structures and Properties. *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 243-253.
- (80) Lee, K.-S.; Myung, S.-T.; Amine, K.; Yashiro, H.; Sun, Y.-K. Structural and Electrochemical Properties of Layered Li[Ni_{1-2x}Co_xMn_x]O₂ (x=0.1-0.3) Positive Electrode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (10), A971-A977.
- (81) Kim, M.-H.; Shin, H.-S.; Shin, D.; Sun, Y.-K. Synthesis and Electrochemical Properties of Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ and Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O₂ via Co-Precipitation. *J. Power Sources* **2006**, *159* (2), 1328-1333.
- (82) Wang, Y.; Jiang, J.; Dahn, J. R. The Reactivity of Delithiated Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂, Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂ or LiCoO₂ with Non-Aqueous Electrolyte. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9* (10), 2534-2540.
- (83) Abraham, D. P.; Twisten, R. D.; Balasubramanian, M.; Petrov, I.; McBreen, J.; Amine, K. Surface Changes on LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ Particles during Testing of High-Power Lithium-Ion Cells. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4* (8), 620-625.
- (84) Jung, R.; Metzger, M.; Maglia, F.; Stinner, C.; Gasteiger, H. A. Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of LiNi_xMn_yCo_zO₂ (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (7), A1361-A1377.
- (85) Wang, D.; Zheng, L.; Li, X.; Du, G.; Feng, Y.; Jia, L.; Dai, Z. Effect of High Ni on Battery Thermal Safety. *Int. J. Energy Res.* **2020**, 1-11.
- (86) Geng, L.; Liu, J.; Wood, D. L.; Qin, Y.; Lu, W.; Jafta, C. J.; Bai, Y.; Belharouak, I. Probing Thermal Stability of Li-Ion Battery Ni-Rich Layered Oxide Cathodes by Means of Operando Gas Analysis and Neutron Diffraction. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (7), 7058-7065.
- (87) Ohzuku, T.; Makimura, Y. Layered Lithium Insertion Material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Lett.* **2001**, *30* (7), 642-643.
- (88) Liang, L.; Du, K.; Peng, Z.; Cao, Y.; Duan, J.; Jiang, J.; Hu, G. Co-Precipitation Synthesis of Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)₂ Precursor and Characterization of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ Cathode Material for Secondary Lithium Batteries. *Electrochim. Acta* **2014**, *130*, 82-89.

- (89) Zybert, M.; Ronduda, H.; Szczęśna, A.; Trzeciak, T.; Ostrowski, A.; Żero, E.; Wiczorek, W.; Raróg-Pilecka, W.; Marcinek, M. Different Strategies of Introduction of Lithium Ions into Nickel-manganese-cobalt Carbonate Resulting in $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) Cathode Material for Li-Ion Batteries. *Solid-state Ionics* **2020**, *348*, 115273.
- (90) Ma, Y.; Li, L.; Wang, L.; Luo, R.; Xu, S.; Wu, F.; Chen, R. Effect of Metal Ion Concentration in Precursor Solution on Structure and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$. *J. Alloys Compd.* **2019**, *778*, 643-651.
- (91) Li, F.; Liu, Z.; Shen, J.; Xu, X.; Zeng, L.; Li, Y.; Zhang, D.; Zuo, S.; Liu, J. Ni-Rich Layered Oxide with Preferred Orientation (110) Plane as a Stable Cathode Material for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Nanomaterials* **2020**, *10* (12), 2495.
- (92) Ronduda, H.; Zybert, M.; Szczęśna-Chrzan, A.; Trzeciak, T.; Ostrowski, A.; Szymański, D.; Wiczorek, W.; Raróg-Pilecka, W.; Marcinek, M. On the Sensitivity of the Ni-Rich Layered Cathode Materials for Li-Ion Batteries to the Different Calcination Conditions. *Nanomaterials* **2020**, *10* (10), 2018.
- (93) Wang, L.; Wu, B.; Mu, D.; Liu, X.; Peng, Y.; Xu, H.; Liu, Q.; Gai, L.; Wu, F. Single-Crystal $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ as High Performance Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2016**, *674*, 360-367.
- (94) Xia, Y.-F.; Nie, M.; Wang, Z.-B.; Yu, F.-D.; Zhang, Y.; Zheng, L.-L.; Wu, J.; Ke, K. Structural, Morphological and Electrochemical Investigation of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Material Synthesized in Different Sintering Conditions. *Ceram. Int.* **2015**, *41* (9), 11815-11823.
- (95) Li, H.; Li, J.; Ma, X.; Dahn, J. R. Synthesis of Single Crystal $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ with Enhanced Electrochemical Performance for Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (5), A1038-A1045.
- (96) Croguennec, L.; Palacin, M. R. Recent Achievements on Inorganic Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (9), 3140-3156.
- (97) Ju, X.; Huang, H.; He, W.; Zheng, H.; Deng, P.; Li, S.; Qu, B.; Wang, T. Surfactant-Assisted Synthesis of High Energy {010} Facets Beneficial to Li-Ion Transport Kinetics with Layered $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6* (5), 6312-6320.
- (98) Jiang, M.; Zhang, Q.; Wu, X.; Chen, Z.; Danilov, D. L.; Eichel, R.-A.; Notten, P. H. L. Synthesis of Ni-Rich Layered-Oxide Nanomaterials with Enhanced Li-Ion Diffusion Pathways as High-Rate Cathodes for Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (7), 6583-6590.
- (99) Zhu, J.; Chen, G. 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* **2019**, *7* (10), 5463-5474.
- (100) Li, J.; Camardese, J.; Glazier, S.; Dahn, J. R. Structural and Electrochemical Study of the Li-Mn-Ni Oxide System within the Layered Single Phase Region. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (24), 7059-7066.
- (101) Li, J.; Cameron, A. R.; Li, H.; Glazier, S.; Xiong, D.; Chatzidakis, M.; Allen, J.; Botton, G. A.; Dahn, J. R. Comparison of Single Crystal and Polycrystalline $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Positive Electrode Materials for High Voltage Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (7), A1534-A1544.

- (102) Li, J.; Li, H.; Stone, W.; Weber, R.; Hy, S.; Dahn, J. R. Synthesis of Single Crystal $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ for Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (14), A3529-A3537.
- (103) Liu, G.; Li, M.; Wu, N.; Cui, L.; Huang, X.; Liu, X.; Zhao, Y.; Chen, H.; Yuan, W.; Bai, Y. Single-Crystalline Particles: An Effective Way to Ameliorate the Intragranular Cracking, Thermal Stability, and Capacity Fading of the $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (13), A3040-A3047.
- (104) Heenan, T. M. M.; Wade, A.; Tan, C.; Parker, J. E.; Matras, D.; Leach, A. S.; Robinson, J. B.; Llewellyn, A.; Dimitrijevic, A.; Jervis, R.; Quinn, P. D.; Brett, D. J. L.; Shearing, P. R. Identifying the Origins of Microstructural Defects Such as Cracking within Ni-Rich NMC811 Cathode Particles for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (47), 2002655.
- (105) Zuo, Y.; Xu, G.; Yin, Q.; Sun, Y.; Huang, B.; Liang, G. Hydrothermal Synthesized Rugby-like $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode Materials with Micro-Nano Structure for High Performance Li-Ion Batteries. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, *878*, 114660.
- (106) Du, B.; Mo, Y.; Jin, H.; Li, X.; Qu, Y.; Li, D.; Cao, B.; Jia, X.; Lu, Y.; Chen, Y. Radially Microstructural Design of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Material toward Long-Term Cyclability and High Rate Capability at High Voltage. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (7), 6657-6669.
- (107) Oh, P.; Myeong, S.; Cho, W.; Lee, M.-J.; Ko, M.; Jeong, H. Y.; Cho, J. Superior Long-Term Energy Retention and Volumetric Energy Density for Li-Rich Cathode Materials. *Nano Lett.* **2014**, *14* (10), 5965-5972.
- (108) Hua, W.; Liu, W.; Chen, M.; Indris, S.; Zheng, Z.; Guo, X.; Bruns, M.; Wu, T.-H.; Chen, Y.; Zhong, B.; Chou, S.; Kang, Y.-M.; Ehrenberg, H. Unravelling the Growth Mechanism of Hierarchically Structured $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ and Their Application as Precursors for High-Power Cathode Materials. *Electrochim. Acta* **2017**, *232*, 123-131.
- (109) Li, J.; Yao, R.; Cao, C. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Nanoplates with {010} Active Planes Exposing Prepared in Polyol Medium as a High-Performance Cathode for Li-Ion Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (7), 5075-5082.
- (110) Tian, J.; Su, Y.; Wu, F.; Xu, S.; Chen, F.; Chen, R.; Li, Q.; Li, J.; Sun, F.; Chen, S. High-Rate and Cycling-Stable Nickel-Rich Cathode Materials with Enhanced Li^+ Diffusion Pathway. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (1), 582-587.
- (111) Luo, D.; Li, G.; Fu, C.; Zheng, J.; Fan, J.; Li, Q.; Li, L. LiMO_2 (M = Mn, Co, Ni) Hexagonal Sheets with (101) Facets for Ultrafast Charging-Discharging Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **2015**, *276*, 238-246.
- (112) Fu, F.; Xu, G.-L.; Wang, Q.; Deng, Y.-P.; Li, X.; Li, J.-T.; Huang, L.; Sun, S.-G. Synthesis of Single Crystalline Hexagonal Nanobricks of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with High Percentage of Exposed {010} Active Facets as High Rate Performance Cathode Material for Lithium-Ion Battery. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (12), 3860.
- (113) Min, Y.; Moon, G. D.; Kim, B. S.; Lim, B.; Kim, J.-S.; Kang, C. Y.; Jeong, U. Quick, Controlled Synthesis of Ultrathin Bi_2Se_3 Nanodiscs and Nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (6), 2872-2875.
- (114) Hua, W.-B.; Guo, X.-D.; Zheng, Z.; Wang, Y.-J.; Zhong, B.-H.; Fang, B.; Wang, J.-Z.; Chou, S.-L.; Liu, H. Uncovering a Facile Large-Scale Synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

- Nanoflowers for High Power Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2015**, *275*, 200-206.
- (115) Xu, M.; Fei, L.; Zhang, W.; Li, T.; Lu, W.; Zhang, N.; Lai, Y.; Zhang, Z.; Fang, J.; Zhang, K.; Li, J.; Huang, H. Tailoring Anisotropic Li-Ion Transport Tunnels on Orthogonally Arranged Li-Rich Layered Oxide Nanoplates Toward High-Performance Li-Ion Batteries. *Nano Lett.* **2017**, *17* (3), 1670-1677.
- (116) Zhang, L.; Li, N.; Wu, B.; Xu, H.; Wang, L.; Yang, X.-Q.; Wu, F. Sphere-Shaped Hierarchical Cathode with Enhanced Growth of Nanocrystal Planes for High-Rate and Cycling-Stable Li-Ion Batteries. *Nano Lett.* **2015**, *15* (1), 656-661.
- (117) Heider, U.; Oesten, R.; Jungnitz, M. Challenge in Manufacturing Electrolyte Solutions for Lithium and Lithium Ion Batteries Quality Control and Minimizing Contamination Level. *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 119-122.
- (118) Champion, C. L.; Li, W.; Lucht, B. L. Thermal Decomposition of LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (12), A2327-A2334.
- (119) Naejus, R.; Lemordant, D.; Coudert, R.; Willmann, P. Nouveau Procédé de Synthèse de l'hexafluorophosphate de Lithium. *J. Fluorine Chem.* **1998**, *90*, 81-85.
- (120) Aurbach, D.; Markovsky, B.; Shechter, A.; Ein-Eli, Y.; Cohen, H. A Comparative Study of Synthetic Graphite and Li Electrodes in Electrolyte Solutions Based on Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixtures. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (12), 3809-3820.
- (121) Aurbach, D.; Markovsky, B.; Levi, M. D.; Levi, E.; Schechter, A.; Moshkovich, M.; Cohen, Y. New Insights into the Interactions between Electrode Materials and Electrolyte Solutions for Advanced Nonaqueous Batteries. *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 95-111.
- (122) Aurbach, D.; Zaban, A.; Ein-Eli, Y.; Weissman, I.; Chusid, O.; Markovsky, B.; Levi, M.; Levi, E.; Schechter, A.; Granot, E. Recent Studies on the Correlation between Surface Chemistry, Morphology, Three-Dimensional Structures and Performance of Li and Li-C Intercalation Anodes in Several Important Electrolyte Systems. *J. Power Sources* **1997**, *68* (1), 91-98.
- (123) Aurbach, D.; Weissman, I.; Schechter, A.; Cohen, H. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Lithium Surfaces Prepared in Several Important Electrolyte Solutions. A Comparison with Previous Studies by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Langmuir* **1996**, *12* (16), 3991-4007.
- (124) Sloop, S. E.; Pugh, J. K.; Wang, S.; Kerr, J. B.; Kinoshita, K. Chemical Reactivity of PF₅ and LiPF₆ in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4* (4), A42-A44.
- (125) Tasaki, K.; Kanda, K.; Nakamura, S.; Ue, M. Decomposition of LiPF₆ and Stability of PF₅ in Li-Ion Battery Electrolytes. Density Functional Theory and Molecular Dynamics Studies. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (12), A1628-A1636.
- (126) Aurbach, D.; Zinigrad, E.; Cohen, Y.; Teller, T. A Short Review of Failure Mechanisms of Lithium Metal and Lithiated Graphite Anodes in Liquid Electrolyte Solutions. *Solid-state Ionics* **2002**, *148* (3-4), 405-416.
- (127) Kawamura, T.; Okada, S.; Yamaki, J. Decomposition Reaction of LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium Ion Cells. *J. Power Sources* **2006**, *156* (2), 547-554.

- (128) Moshkovich, M.; Cojocar, M.; Gottlieb, H. E.; Aurbach, D. The Study of the Anodic Stability of Alkyl Carbonate Solutions by in Situ FTIR Spectroscopy, EQCM, NMR and MS. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 497 (1-2), 84-96.
- (129) Eriksson, T.; Andersson, A. M.; Gejke, C.; Gustafsson, T.; Thomas, J. O. Influence of Temperature on the Interface Chemistry of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Electrodes. *Langmuir* **2002**, 18 (9), 3609-3619.
- (130) Vogdanis, L.; Heitz, W. Carbon Dioxide as a Monomer, the Polymerization of Ethylene Carbonate. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1986**, 7 (9), 543-547.
- (131) Vogdanis, L.; Martens, B.; Uchtman, H.; Hensel, F.; Heitz, W. Synthetic and Thermodynamic Investigations in the Polymerization of Ethylene Carbonate. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, 191 (3), 465-472.
- (132) Dedryvère, R.; Gireaud, L.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Tarascon, J.-M.; Gonbeau, D. Characterization of Lithium Alkyl Carbonates by X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (33), 15868-15875.
- (133) Kim, K.; Park, I.; Ha, S.-Y.; Kim, Y.; Woo, M.-H.; Jeong, M.-H.; Shin, W. C.; Ue, M.; Hong, S. Y.; Choi, N.-S. Understanding the Thermal Instability of Fluoroethylene Carbonate in LiPF_6 -Based Electrolytes for Lithium Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2017**, 225, 358-368.
- (134) Shin, H.; Park, J.; Sastry, A. M.; Lu, W. Effects of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on Anode and Cathode Interfaces at Elevated Temperatures. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162 (9), A1683-A1692.
- (135) Sloop, S. E.; Kerr, J. B.; Kinoshita, K. The Role of Li-Ion Battery Electrolyte Reactivity in Performance Decline and Self-Discharge. *J. Power Sources* **2003**, 119-121, 330-337.
- (136) Chombo, P. V.; Laonual, Y. A Review of Safety Strategies of a Li-Ion Battery. *J. Power Sources* **2020**, 478, 228649.
- (137) Guilnard, M.; Croguennec, L.; Denux, D.; Delmas, C. Thermal Stability of Lithium Nickel Oxide Derivatives. Part I: $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ and $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ ($x=0.50$ and 0.30). *Chem. Mater.* **2003**, 15 (23), 4476-4483.
- (138) Guilnard, M.; Croguennec, L.; Delmas, C. Thermal Stability of Lithium Nickel Oxide Derivatives. Part II: $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ and $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ ($x=0.50$ and 0.30). Comparison with $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ and $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$. *Chem. Mater.* **2003**, 15 (23), 4484-4493.
- (139) Zheng, Y.; Xu, N.; Chen, S.; Liao, Y.; Zhong, G.; Zhang, Z.; Yang, Y. Construction of a Stable $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) Cathode Interface by a Multifunctional Organosilicon Electrolyte Additive. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3 (3), 2837-2845.
- (140) Seok, J.-W.; Lee, J.; Rodgers, T.; Ko, D.-H.; Shim, J.-H. Effect of LiPO_2F_2 Electrolyte Additive on Surface Electrical Properties of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode. *Trans. Electr. Electron. Mater.* **2019**, 20 (6), 548-553.
- (141) Khodr, Z.; Mallet, C.; Daigle, J.-C.; Feng, Z.; Amouzegar, K.; Claverie, J.; Zaghbi, K. Electrochemical Study of Functional Additives for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167 (12), 120535.
- (142) Deng, B.; Li, J.; Shang, H.; Liu, W.; Wan, Q.; Chen, M.; Qu, M.; Peng, G. Improving Cyclic Stability of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ - SiO_x /Graphite Full Cell Using

- Tris(Trimethylsilyl)Phosphite and Fluoroethylene Carbonate as Combinative Electrolyte Additive. *Ionics* **2020**, *26*, 2247-2257.
- (143) Wang, R.; Dai, X.; Qian, Z.; Sun, Y.; Fan, S.; Xiong, K.; Zhang, H.; Wu, F. In Situ Surface Protection for Enhancing Stability and Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ at 4.8 V: The Working Mechanisms. *ACS Mater. Lett.* **2020**, *2* (4), 280-290.
- (144) Arya, A.; Sharma, A. L. A Glimpse on All-Solid-State Li-Ion Battery (ASSLIB) Performance Based on Novel Solid Polymer Electrolytes: A Topical Review. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55* (15), 6242-6304.
- (145) Chen, J.; Wu, J.; Wang, X.; Zhou, A.; Yang, Z. Research Progress and Application Prospect of Solid-State Electrolytes in Commercial Lithium-Ion Power Batteries. *Energy Storage Mater.* **2021**, *35*, 70-87.
- (146) Li, X.; Sun, Q.; Wang, Z.; Song, D.; Zhang, H.; Shi, X.; Li, C.; Zhang, L.; Zhu, L. Outstanding Electrochemical Performances of the All-Solid-State Lithium Battery Using Ni-Rich Layered Oxide Cathode and Sulfide Electrolyte. *J. Power Sources* **2020**, *456*, 227997.
- (147) Strauss, F.; Teo, J. H.; Maibach, J.; Kim, A.-Y.; Mazilkin, A.; Janek, J.; Brezesinski, T. Li_2ZrO_3 -Coated NCM622 for Application in Inorganic Solid-State Batteries: Role of Surface Carbonates in the Cycling Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (51), 57146-57154.
- (148) Koerver, R.; Aygün, I.; Leichtweiß, T.; Dietrich, C.; Zhang, W.; Binder, J. O.; Hartmann, P.; Zeier, W. G.; Janek, J. Capacity Fade in Solid-State Batteries: Interphase Formation and Chemomechanical Processes in Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes and Lithium Thiophosphate Solid Electrolytes. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (13), 5574-5582.
- (149) Deng, S.; Sun, Q.; Li, M.; Adair, K.; Yu, C.; Li, J.; Li, W.; Fu, J.; Li, X.; Li, R.; Hu, Y.; Chen, N.; Huang, H.; Zhang, L.; Zhao, S.; Lu, S.; Sun, X. Insight into Cathode Surface to Boost the Performance of Solid-State Batteries. *Energy Storage Mater.* **2021**, *35*, 661-668.
- (150) Hakari, T.; Deguchi, M.; Mitsuhashi, K.; Ohta, T.; Saito, K.; Orikasa, Y.; Uchimoto, Y.; Kowada, Y.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. Structural and Electronic-State Changes of a Sulfide Solid Electrolyte during the Li Deinsertion–Insertion Processes. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (11), 4768-4774.
- (151) Kim, D. H.; Oh, D. Y.; Park, K. H.; Choi, Y. E.; Nam, Y. J.; Lee, H. A.; Lee, S.-M.; Jung, Y. S. Infiltration of Solution-Processable Solid Electrolytes into Conventional Li-Ion-Battery Electrodes for All-Solid-State Li-Ion Batteries. *Nano Lett.* **2017**, *17* (5), 3013-3020.
- (152) Chen, S.; Xie, D.; Liu, G.; Mwizerwa, J. P.; Zhang, Q.; Zhao, Y.; Xu, X.; Yao, X. Sulfide Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries: Structure, Conductivity, Stability and Application. *Energy Storage Mater.* **2018**, *14*, 58-74.
- (153) Zhang, W.; Sun, C.; Effects of CuO on the Microstructure and Electrochemical Properties of Garnet-Type $\text{Li}_{6.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.65}\text{W}_{0.35}\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte. *J. Phys. Chem. Solids* **2019**, *135*, 109080.
- (154) Xu, L.; Li, J.; Deng, W.; Shuai, H.; Li, S.; Xu, Z.; Li, J.; Hou, H.; Peng, H.; Zou, G.; Ji, X. Garnet Solid Electrolyte for Advanced All-Solid-State Li Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2000648.

- (155) Liang, F.; Sun, Y.; Yuan, Y.; Huang, J.; Hou, M.; Lu, J. Designing Inorganic Electrolytes for Solid-State Li-Ion Batteries: A Perspective of LGPS and Garnet. *Mater. Today* **2021**, *50*, 418-441.
- (156) Thangadurai, V.; Weppner, W. $\text{Li}_6\text{A}\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (A=Ca, Sr, Ba): A New Class of Fast Lithium Ion Conductors with Garnet-Like Structure. *J Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88* (2), 411-418.
- (157) Liu, B.; Fu, K.; Gong, Y.; Yang, C.; Yao, Y.; Wang, Y.; Wang, C.; Kuang, Y.; Pastel, G.; Xie, H.; Wachsman, E. D.; Hu, L. Rapid Thermal Annealing of Cathode-Garnet Interface toward High-Temperature Solid-state Batteries. *Nano Lett.* **2017**, *17* (8), 4917-4923.
- (158) Park, K.; Yu, B.-C.; Jung, J.-W.; Li, Y.; Zhou, W.; Gao, H.; Son, S.; Goodenough, J. B. Electrochemical Nature of the Cathode Interface for a Solid-State Lithium-Ion Battery: Interface between LiCoO_2 and Garnet- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (21), 8051-8059.
- (159) Knauth, P. Inorganic Solid Li Ion Conductors: An Overview. *Solid-state Ionics* **2009**, *180* (14-16), 911-916.
- (160) Thangadurai, V.; Weppner, W. $\text{Li}_6\text{A}\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (A = Sr, Ba): Novel Garnet-Like Oxides for Fast Lithium Ion Conduction. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (1), 107-112.
- (161) Liu, T.; Ren, Y.; Shen, Y.; Zhao, S.-X.; Lin, Y.; Nan, C.-W. Achieving High Capacity in Bulk-Type Solid-State Lithium Ion Battery Based on $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ Electrolyte: Interfacial Resistance. *J. Power Sources* **2016**, *324*, 349-357.
- (162) Cheng, L.; Crumlin, E. J.; Chen, W.; Qiao, R.; Hou, H.; Franz Lux, S.; Zorba, V.; Russo, R.; Kostecki, R.; Liu, Z.; Persson, K.; Yang, W.; Cabana, J.; Richardson, T.; Chen, G.; Doeff, M. The Origin of High Electrolyte–Electrode Interfacial Resistances in Lithium Cells Containing Garnet Type Solid Electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (34), 18294-18300.
- (163) Huang, W. L.; Zhao, N.; Bi, Z. J.; Shi, C.; Guo, X. X.; Fan, L.-Z.; Nan, C.-W. Can We Find Solution to Eliminate Li Penetration through Solid Garnet Electrolytes? *Mater. Today Nano* **2020**, *10*, 100075.
- (164) Hongahally Basappa, R.; Ito, T.; Morimura, T.; Bekarevich, R.; Mitsuishi, K.; Yamada, H. Grain Boundary Modification to Suppress Lithium Penetration through Garnet-Type Solid Electrolyte. *J. Power Sources* **2017**, *363*, 145-152.
- (165) Yan, G.; Yu, S.; Nonemacher, J. F.; Tempel, H.; Kungl, H.; Malzbender, J.; Eichel, R.-A.; Krüger, M. Influence of Sintering Temperature on Conductivity and Mechanical Behavior T of the Solid Electrolyte LATP. *Ceram. Int.* **2019**, *45*, 14697-14703.
- (166) Kotobuki, M.; Koishi, M.; Kato, Y. Preparation of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ Solid Electrolyte via a Co-Precipitation Method. *Ionics* **2013**, *19*, 1945-1948.
- (167) Zhao, E.; Ma, F.; Guo, Y.; Jin, Y. Stable LATP/LAGP Double-Layer Solid Electrolyte Prepared via a Simple Dry-Pressing Method for Solid-state Lithium Ion Batteries. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 92579-92585.
- (168) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G. Ionic Conductivity and Sinterability of Lithium Titanium Phosphate System. *Solid-state Ionics* **1990**, *40-41*, 38-42.

- (169) Leo, C. J.; Chowdari, B. V. R.; Rao, G. V. S.; Souquet, J. L. Lithium Conducting Glass Ceramic with Nasicon Structure. *Mater. Res. Bull.* **2002**, *37* (8), 1419-1430.
- (170) Fu, J. Superionic Conductivity of Glass-Ceramics in the System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. *Solid-state Ionics* **1997**, *96* (3-4), 195-200.
- (171) Narváez-Semanate, J. L.; Rodrigues, A. C. M. Microstructure and Ionic Conductivity of $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ NASICON Glass-Ceramics. *Solid-state Ionics* **2010**, *181* (25-26), 1197-1204.
- (172) Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imanaka, N.; Adachi, G. Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (4), 1023-1027.
- (173) Yu, S.; Xu, Q.; Tsai, C.-L.; Hoffmeyer, M.; Lu, X.; Ma, Q.; Tempel, H.; Kungl, H.; Wiemhöfer, H.-D.; Eichel, R.-A. Flexible All-Solid-State Li-Ion Battery Manufacturable in Ambient Atmosphere. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 37067-37078.
- (174) Homann, G.; Stolz, L.; Neuhaus, K.; Winter, M.; Kasnatscheew, J. Effective Optimization of High Voltage Solid-State Lithium Batteries by Using Poly(Ethylene Oxide)-Based Polymer Electrolyte with Semi-Interpenetrating Network. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, (46), 2006289.
- (175) Mengistie, T. S.; Ko, J. M.; Kim, J. Y. Enhanced Single-Ion Conduction and Free-Standing Properties of Solid Polymer Electrolyte by Incorporating a Polyelectrolyte. *Mat. Res. Express* **2021**, *8* (3), 035308.
- (176) Wen, K.; Tan, X.; Chen, T.; Chen, S.; Zhang, S. Fast Li-Ion Transport and Uniform Li-Ion Flux Enabled by a Double-Layered Polymer Electrolyte for High Performance Li Metal Battery. *Energy Storage Mater.* **2020**, *32*, 55-64.
- (177) Gupta, H.; Singh, R. K. High-Voltage Nickel-Rich NMC Cathode Material with Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Rechargeable Lithium-Metal Batteries. *ChemElectroChem* **2020**, *7* (17), 3597-3605.
- (178) Martinez-Ibañez, M.; Sanchez-Diez, E.; Qiao, L.; Zhang, Y.; Judez, X.; Santiago, A.; Aldalur, I.; Carrasco, J.; Zhu, H.; Forsyth, M.; Armand, M.; Zhang, H. Unprecedented Improvement of Single Li-Ion Conductive Solid Polymer Electrolyte Through Salt Additive. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (16), 2000455.
- (179) Zhou, C.; Bag, S.; Lv, B.; Thangadurai, V. Understanding the Role of Solvents on the Morphological Structure and Li-Ion Conductivity of Poly(Vinylidene Fluoride)-Based Polymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (7), 070552.
- (180) Slane, S.; Salomon, M. Composite Gel Electrolyte for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Power Sources* **1995**, *55* (1), 7-10.
- (181) Singh, S. K.; Dutta, D.; Singh, R. K. Enhanced Structural and Cycling Stability of Li_2CuO_2 -Coated $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ Cathode with Flexible Ionic Liquid-Based Gel Polymer Electrolyte for Lithium Polymer Batteries. *Electrochim. Acta* **2020**, *343*, 136122.
- (182) Zhang, P.; Li, R.; Huang, J.; Liu, B.; Zhou, M.; Wen, B.; Xia, Y.; Okada, S. Flexible Poly(Vinylidene Fluoride-Co-Hexafluoropropylene)-Based Gel Polymer Electrolyte for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 11943-11951.
- (183) Wu, S.; Zheng, H.; Tian, R.; Hei, Z.; Liu, H.; Duan, H. In-Situ Preparation of Gel Polymer Electrolyte with Glass Fiber Membrane for Lithium Batteries. *J. Power Sources* **2020**, *472*, 228627.

- (184) Cho, Y.-G.; Jung, S. H.; Jeong, J.; Cha, H.; Baek, K.; Sung, J.; Kim, M.; Lee, H. T.; Kong, H.; Cho, J.; Kang, S. J.; Park, J. M.; Song, H.-K. Metal-Ion Chelating Gel Polymer Electrolyte for Ni-Rich Layered Cathode Materials at a High Voltage and an Elevated Temperature. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (8), 9965-9974.
- (185) Shen, X.; Hua, H.; Li, H.; Li, R.; Hu, T.; Wu, D.; Zhang, P.; Zhao, J. Synthesis and Molecular Dynamic Simulation of a Novel Single Ion Conducting Gel Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Batteries. *Polymer* **2020**, *201*, 122568.
- (186) Ye, F.; Liao, K.; Ran, R.; Shao, Z. Recent Advances in Filler Engineering of Polymer Electrolytes for Solid-State Li-Ion Batteries: A Review. *Energy Fuels* **2020**, *34* (8), 9189-9207.
- (187) Yu, X.; Manthiram, A. A Long Cycle Life, All-Solid-State Lithium Battery with a Ceramic-Polymer Composite Electrolyte. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (3), 2916-2924.
- (188) Yang, H.; Bright, J.; Chen, B.; Zheng, P.; Gao, X.; Liu, B.; Kasani, S.; Zhang, X.; Wu, N. Chemical Interaction and Enhanced Interfacial Ion Transport in a Ceramic Nanofiber-Polymer Composite Electrolyte for All-Solid-State Lithium Metal Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (15), 7261-7272.
- (189) Nkosi, F. P.; Valvo, M.; Mindemark, J.; Dzulkurnain, N. A.; Hernández, G.; Mahun, A.; Abbrent, S.; Brus, J.; Kobera, L.; Edström, K. Garnet-Poly(ϵ -Caprolactone- *Co* - Trimethylene Carbonate) Polymer-in-Ceramic Composite Electrolyte for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (3), 2531-2542.
- (190) López-Aranguren, P.; Judez, X.; Chakir, M.; Armand, M.; Buannic, L. High Voltage Solid-state Batteries: Targeting High Energy Density with Polymer Composite Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (2), 020548.
- (191) Li, B.; Su, Q.; Liu, C.; Wang, Q.; Zhang, M.; Ding, S.; Du, G.; Xu, B. Stable Interface of a High-Energy Solid-State Lithium Metal Battery via a Sandwich Composite Polymer Electrolyte. *J. Power Sources* **2021**, *496*, 229835.
- (192) Han, B.; Jiang, P.; Li, S.; Lu, X. Functionalized Gel Polymer Electrolyte Membrane for High Performance Li Metal Batteries. *Solid-state Ionics* **2021**, *361*, 115572.
- (193) Li, H.; Liu, W.; Yang, X.; Xiao, J.; Li, Y.; Sun, L.; Ren, X.; Zhang, P.; Mi, H. Fluoroethylene Carbonate-Li-Ion Enabling Composite Solid-State Electrolyte and Lithium Metal Interface Self-Healing for Dendrite-Free Lithium Deposition. *Chem. Eng. J.* **2021**, *408*, 127254.
- (194) Zhang, X.; Liu, T.; Zhang, S.; Huang, X.; Xu, B.; Lin, Y.; Xu, B.; Li, L.; Nan, C.-W.; Shen, Y. Synergistic Coupling between $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ and Poly(Vinylidene Fluoride) Induces High Ionic Conductivity, Mechanical Strength, and Thermal Stability of Solid Composite Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (39), 13779-13785.
- (195) Martinez, A. I. P.; Aguesse, F.; Otaegui, L.; Schneider, M.; Roters, A.; Llordés, A.; Buannic, L. The Cathode Composition, A Key Player in the Success of Li-Metal Solid-State Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 3270-3278.
- (196) Li, Y.; Liu, M.; Duan, S.; Liu, Z.; Hou, S.; Tian, X.; Cao, G.; Jin, H. A High-Voltage Hybrid Solid Electrolyte Based on Polycaprolactone for High-Performance All-Solid-State Flexible Lithium Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (3), 2318-2326.

- (197) Zhou, Q.; Li, Q.; Liu, S.; Yin, X.; Huang, B.; Sheng, M. High Li-Ion Conductive Composite Polymer Electrolytes for All-Solid-State Li-Metal Batteries. *J. Power Sources* **2021**, *482*, 228929.
- (198) Wang, Z.; Wang, S.; Wang, A.; Liu, X.; Chen, J.; Zeng, Q.; Zhang, L.; Liu, W.; Zhang, L. Covalently Linked Metal–Organic Framework (MOF)-Polymer All-Solid-State Electrolyte Membranes for Room Temperature High Performance Lithium Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (35), 17227-17234.
- (199) Wei, W.-Q.; Liu, B.-Q.; Gan, Y.-Q.; Ma, H.-J.; Cui, D.-W. Protecting Lithium Metal Anode in All-Solid-State Batteries with a Composite Electrolyte. *Rare Met.* **2021**, *40*, 409-416.
- (200) Park, J.-H.; Cho, J.-H.; Park, W.; Ryoo, D.; Yoon, S.-J.; Kim, J. H.; Jeong, Y. U.; Lee, S.-Y. Close-Packed SiO₂/Poly(Methyl Methacrylate) Binary Nanoparticles-Coated Polyethylene Separators for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2010**, *195* (24), 8306-8310.
- (201) Li, Y.; Sun, Z.; Liu, D.; Gao, Y.; Wang, Y.; Bu, H.; Li, M.; Zhang, Y.; Gao, G.; Ding, S. A Composite Solid Polymer Electrolyte Incorporating MnO₂ Nanosheets with Reinforced Mechanical Properties and Electrochemical Stability for Lithium Metal Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (4), 2021-2032.
- (202) Wen, T.-C.; Chen, W.-C. Gelled Composite Electrolyte Comprising Thermoplastic Polyurethane and Poly(Ethylene Oxide) for Lithium Batteries. *J. Power Sources* **2001**, *92* (1-2), 139-148.
- (203) Chen, C.; Jiang, M.; Zhou, T.; Raijmakers, L.; Vezhlev, E.; Wu, B.; Schüllli, T. U.; Danilov, D. L.; Wei, Y.; Eichel, R.; Notten, P. H. L. Interface Aspects in All-Solid-State Li-Based Batteries Reviewed. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11* (13), 2003939.
- (204) Banerjee, A.; Wang, X.; Fang, C.; Wu, E. A.; Meng, Y. S. Interfaces and Interphases in All-Solid-State Batteries with Inorganic Solid Electrolytes. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (14), 6878-6933.
- (205) Pang, Y.; Pan, J.; Yang, J.; Zheng, S.; Wang, C. Electrolyte/Electrode Interfaces in All-Solid-State Lithium Batteries: A Review. *Electrochem. Energy Rev.* **2021**, *4* (2), 169-193.
- (206) Kim, A.-Y.; Strauss, F.; Bartsch, T.; Teo, J. H.; Hatsukade, T.; Mazilkin, A.; Janek, J.; Hartmann, P.; Brezesinski, T. Stabilizing Effect of a Hybrid Surface Coating on a Ni-Rich NCM Cathode Material in All-Solid-State Batteries. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (23), 9664-9672.
- (207) Marchini, F.; Saha, S.; Alves Dalla Corte, D.; Tarascon, J. M. Li-Rich Layered Sulfide as Cathode Active Materials in All-Solid-State Li–Metal Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (13), 15145-15154.
- (208) Wang, P.; Qu, W.; Song, W.; Chen, H.; Chen, R.; Fang, D. Electro-Chemo-Mechanical Issues at the Interfaces in Solid-State Lithium Metal Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29* (27), 1900950.
- (209) Strauss, F.; de Biasi, L.; Kim, A.-Y.; Hertle, J.; Schweidler, S.; Janek, J.; Hartmann, P.; Brezesinski, T. Rational Design of Quasi-Zero-Strain NCM Cathode Materials for Minimizing Volume Change Effects in All-Solid-State Batteries. *ACS Mater. Lett.* **2020**, *2* (1), 84-88.

- (210) Conforto, G.; Ruess, R.; Schröder, D.; Trevisanello, E.; Fantin, R.; Richter, F. H.; Janek, J. Editors' Choice - Quantification of the Impact of Chemo-Mechanical Degradation on the Performance and Cycling Stability of NCM-Based Cathodes in Solid-State Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168* (7), 070546.
- (211) Koerver, R.; Zhang, W.; de Biasi, L.; Schweidler, S.; Kondrakov, A. O.; Kolling, S.; Brezesinski, T.; Hartmann, P.; Zeier, W. G.; Janek, J. Chemo-Mechanical Expansion of Lithium Electrode Materials - on the Route to Mechanically Optimized All-Solid-State Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (8), 2142-2158.
- (212) Besli, M. M.; Xia, S.; Kuppan, S.; Huang, Y.; Metzger, M.; Shukla, A. K.; Schneider, G.; Hellstrom, S.; Christensen, J.; Doeff, M. M.; Liu, Y. Mesoscale Chemomechanical Interplay of the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathode in Solid-State Polymer Batteries. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (2), 491-501.
- (213) Ruess, R.; Schweidler, S.; Hemmelmann, H.; Conforto, G.; Bielefeld, A.; Weber, D. A.; Sann, J.; Elm, M. T.; Janek, J. Influence of NCM Particle Cracking on Kinetics of Lithium-Ion Batteries with Liquid or Solid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (10), 100532.
- (214) Kondrakov, A. O.; Schmidt, A.; Xu, J.; Geßwein, H.; Mönig, R.; Hartmann, P.; Sommer, H.; Brezesinski, T.; Janek, J. Anisotropic Lattice Strain and Mechanical Degradation of High- and Low-Nickel NCM Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (6), 3286-3294.
- (215) de Biasi, L.; Kondrakov, A. O.; Geßwein, H.; Brezesinski, T.; Hartmann, P.; Janek, J. Between Scylla and Charybdis: Balancing Among Structural Stability and Energy Density of Layered NCM Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (47), 26163-26171.
- (216) Lim, J.-M.; Hwang, T.; Kim, D.; Park, M.-S.; Cho, K.; Cho, M. Intrinsic Origins of Crack Generation in Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Layered Oxide Cathode Material. *Sci Rep* **2017**, *7* (1), 39669.
- (217) Ishidzu, K.; Oka, Y.; Nakamura, T. Lattice Volume Change during Charge/Discharge Reaction and Cycle Performance of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$. *Solid-state Ionics* **2016**, *288*, 176-179.
- (218) Li, W.; Reimers, J. N.; Dahn, J. R. In Situ X-Ray Diffraction and Electrochemical Studies of $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$. *Solid-state Ionics* **1993**, *67*, 123-130.
- (219) Croguennec, L.; Pouillier, C.; Mansour, A. N.; Delmas, C. Structural Characterisation of the Highly Deintercalated $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ Phases (with $x \leq 0.30$). *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 131-141.
- (220) Croguennec, L.; Pouillier, C.; Delmas, C. Structural Characterisation of New Metastable NiO_2 Phases. *Solid-state Ionics* **2000**, *135*, 259-266.
- (221) Croguennec, L.; Pouillier, C.; Delmas, C. NiO_2 Obtained by Electrochemical Lithium Deintercalation from Lithium Nickelate: Structural Modifications. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (4), 1314-1321.
- (222) Pu, K.-C.; Zhang, X.; Qu, X.-L.; Hu, J.-J.; Li, H.-W.; Gao, M.-X.; Pan, H.-G.; Liu, Y.-F. Recently Developed Strategies to Restrain Dendrite Growth of Li Metal Anodes for Rechargeable Batteries. *Rare Met.* **2020**, *39* (6), 616-635.

- (223) Ren, Y.; Shen, Y.; Lin, Y.; Nan, C.-W. Direct Observation of Lithium Dendrites inside Garnet-Type Lithium-Ion Solid Electrolyte. *Electrochem. Commun.* **2015**, *57*, 27-30.
- (224) Han, F.; Westover, A. S.; Yue, J.; Fan, X.; Wang, F.; Chi, M.; Leonard, D. N.; Dudney, N. J.; Wang, H.; Wang, C. High Electronic Conductivity as the Origin of Lithium Dendrite Formation within Solid Electrolytes. *Nat. Energy* **2019**, *4* (3), 187-196.
- (225) Porz, L.; Swamy, T.; Sheldon, B. W.; Rettenwander, D.; Frömling, T.; Thaman, H. L.; Berendts, S.; Uecker, R.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M. Mechanism of Lithium Metal Penetration through Inorganic Solid Electrolytes. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1701003.
- (226) Deng, Z.; Wang, Z.; Chu, I.-H.; Luo, J.; Ong, S. P. Elastic Properties of Alkali Superionic Conductor Electrolytes from First Principles Calculations. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (2), A67-A74.
- (227) Wolfenstine, J.; Allen, J. L.; Sakamoto, J.; Siegel, D. J.; Choe, H. Mechanical Behavior of Li-Ion-Conducting Crystalline Oxide-Based Solid Electrolytes: A Brief Review. *Ionics* **2018**, *24* (5), 1271-1276.
- (228) Monroe, C.; Newman, J. The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (2), A396-A404.
- (229) Wu, H.; Cao, Y.; Su, H.; Wang, C. Tough Gel Electrolyte Using Double Polymer Network Design for the Safe, Stable Cycling of Lithium Metal Anode. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (5), 1361-1365.
- (230) Lu, Q.; He, Y.-B.; Yu, Q.; Li, B.; Kaneti, Y. V.; Yao, Y.; Kang, F.; Yang, Q.-H. Dendrite-Free, High-Rate, Long-Life Lithium Metal Batteries with a 3D Cross-Linked Network Polymer Electrolyte. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (13), 1604460.
- (231) Xu, R.; Cheng, X.-B.; Yan, C.; Zhang, X.-Q.; Xiao, Y.; Zhao, C.-Z.; Huang, J.-Q.; Zhang, Q. Artificial Interphases for Highly Stable Lithium Metal Anode. *Matter* **2019**, *1*, 317-344.
- (232) Wang, C.; Bai, G.; Yang, Y.; Liu, X.; Shao, H. Dendrite-Free All-Solid-State Lithium Batteries with Lithium Phosphorous Oxynitride-Modified Lithium Metal Anode and Composite Solid Electrolytes. *Nano Res.* **2019**, *12*, 217-223.
- (233) Duan, H.; Fan, M.; Chen, W.-P.; Li, J.-Y.; Wang, P.-F.; Wang, W.-P.; Shi, J.-L.; Yin, Y.-X.; Wan, L.-J.; Guo, Y.-G. Extended Electrochemical Window of Solid Electrolytes via Heterogeneous Multilayered Structure for High-Voltage Lithium Metal Batteries. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1807789.
- (234) Bae, J.; Qian, Y.; Li, Y.; Zhou, X.; Goodenough, J. B.; Yu, G. Polar Polymer-Solvent Interaction Derived Favorable Interphase for Stable Lithium Metal Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (11), 3319-3327.
- (235) Wang, C.; Yang, Y.; Liu, X.; Zhong, H.; Xu, H.; Xu, Z.; Shao, H.; Ding, F. Suppression of Lithium Dendrite Formation by Using LAGP-PEO (LiTFSI) Composite Solid Electrolyte and Lithium Metal Anode Modified by PEO (LiTFSI) in All-Solid-State Lithium Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (15), 13694-13702.
- (236) Zhou, J.; Qian, T.; Liu, J.; Wang, M.; Zhang, L.; Yan, C. High-Safety All-Solid-State Lithium-Metal Battery with High-Ionic-Conductivity Thermoresponsive Solid Polymer Electrolyte. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 3066-3073.

- (237) Liu, M.; Wang, Y.; Li, M.; Li, G.; Li, B.; Zhang, S.; Ming, H.; Qiu, J.; Chen, J.; Zhao, P. A New Composite Gel Polymer Electrolyte Based on Matrix of PEGDA with High Ionic Conductivity for Lithium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2020**, *354*, 136622.
- (238) Pajot, S.; Feydi, P.; Weill, F.; Ménétrier, M.; Yildirim, G.; Simonin, L.; Croguennec, L. Synthesis of Li and Mn-Rich Layered Oxides as Concentration-Gradients for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (3), A425-A433.
- (239) Rodriguez-Carvajal, J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Physica B* **1993**, *192*, 55-69.
- (240) Rodriguez-Carvajal, J. <https://www-llb.cea.fr/fullweb/Powder.Htm>. Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS).
- (241) Scofield, J. H. Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1976**, *8*, 129-137.
- (242) Cao, H.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Xia, B. Synthesis and Electrochemical Characteristics of Layered LiNiCoMnO Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *Solid-state Ionics* **2005**, *176* (13-14), 1207-1211.
- (243) Ban, C.; Li, Z.; Wu, Z.; Kirkham, M. J.; Chen, L.; Jung, Y. S.; Payzant, E. A.; Yan, Y.; Whittingham, M. S.; Dillon, A. C. Extremely Durable High-Rate Capability of a LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O₂ Cathode Enabled with Single-Walled Carbon Nanotubes. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 58-62.
- (244) Hartmann, L.; Pritzl, D.; Beyer, H.; Gasteiger, H. A. Evidence for Li⁺/H⁺ Exchange during Ambient Storage of Ni-Rich Cathode Active Materials. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 070507.
- (245) Martinez, A. C.; Grugeon, S.; Cailieu, D.; Courty, M.; Tran-Van, P.; Delobel, B.; Laruelle, S. High Reactivity of the Nickel-Rich LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂ Layered Materials Surface towards H₂O/CO₂ Atmosphere and LiPF₆-Based Electrolyte. *J. Power Sources* **2020**, *468*, 228204.
- (246) Busà, C.; Belekoukia, M.; Loveridge, M. J. The Effects of Ambient Storage Conditions on the Structural and Electrochemical Properties of NMC-811 Cathodes for Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2021**, *366*, 137358.
- (247) Wang, T.; Ren, K.; Xiao, W.; Dong, W.; Qiao, H.; Duan, A.; Pan, H.; Yang, Y.; Wang, H. Tuning the Li/Ni Disorder of the NMC811 Cathode by Thermally Driven Competition between Lattice Ordering and Structure Decomposition. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (10), 5600-5607.
- (248) Wang, D.; Xin, C.; Zhang, M.; Bai, J.; Zheng, J.; Kou, R.; Peter Ko, J. Y.; Huq, A.; Zhong, G.; Sun, C.-J.; Yang, Y.; Chen, Z.; Xiao, Y.; Amine, K.; Pan, F.; Wang, F. Intrinsic Role of Cationic Substitution in Tuning Li/Ni Mixing in High-Ni Layered Oxides. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (8), 2731-2740.
- (249) Yin, S.-C.; Rho, Y.-H.; Swainson, I.; Nazar, L. F. X-Ray/Neutron Diffraction and Electrochemical Studies of Lithium De/Re-Intercalation in Li_{1-x}Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (x=0→1). *Chem. Mater.* **2006**, *18* (7), 1901-1910.
- (250) Guilnard, M.; Pouillier, C.; Croguennec, L.; Delmas, C. Structural and Electrochemical Properties of LiNi_{0.70}Co_{0.15}Al_{0.15}O₂. *Solid-state Ionics* **2003**, *160*, 39-50.

- (251) Guilnard, M.; Croguennec, L.; Delmas, C. Effects of Manganese Substitution for Nickel on the Structural and Electrochemical Properties of LiNiO_2 . *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (10), A1287.
- (252) Guilnard, M.; Rougier, A.; Grüne, M.; Croguennec, L.; Delmas, C. Effects of Aluminum on the Structural and Electrochemical Properties of LiNiO_2 . *J. Power Sources* **2003**, *115*, 305-314.
- (253) Croguennec, L.; Suard, E.; Willmann, P.; Delmas, C. Structural and Electrochemical Characterization of the $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ Electrode Materials Obtained by Direct Solid-State Reactions. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (5), 2149-2157.
- (254) Dahéron, L.; Dedryvère, R.; Martinez, H.; Ménétrier, M.; Denage, C.; Delmas, C.; Gonbeau, D. Electron Transfer Mechanisms upon Lithium Deintercalation from LiCoO_2 to CoO_2 Investigated by XPS. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (2), 583-590.
- (255) Dedryvère, R.; Foix, D.; Franger, S.; Patoux, S.; Daniel, L.; Gonbeau, D. Electrode/Electrolyte Interface Reactivity in High-Voltage Spinel $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Lithium-Ion Battery. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (24), 10999-11008.
- (256) Zhang, S. S. A Review on Electrolyte Additives for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2006**, *162* (2), 1379-1394.
- (257) Tasaki, K.; Goldberg, A.; Lian, J.-J.; Walker, M.; Timmons, A.; Harris, S. J. Solubility of Lithium Salts Formed on the Lithium-Ion Battery Negative Electrode Surface in Organic Solvents. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156* (12), A1019-A1027.
- (258) Sinha, N. N.; Burns, J. C.; Dahn, J. R. Storage Studies on Li/Graphite Cells and the Impact of So-Called SEI-Forming Electrolyte Additives. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (4), A709-A714.
- (259) Gauthier, N.; Courrèges, C.; Demeaux, J.; Tessier, C.; Martinez, H. Influence of the Cathode Potential on Electrode Interactions within a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ Li-Ion Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (4), 040504.
- (260) Karayaylali, P.; Zhang, Y.; Giordano, L.; Katayama, Y.; Tatara, R.; Yu, Y.; Maglia, F.; Jung, R.; Shao-Horn, Y. The Role of Diphenyl Carbonate Additive on the Interfacial Reactivity of Positive Electrodes in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (4), 040522.
- (261) Freiberg, A. T. S.; Sicklinger, J.; Solchenbach, S.; Gasteiger, H. A. Li_2CO_3 Decomposition in Li-Ion Batteries Induced by the Electrochemical Oxidation of the Electrolyte and of Electrolyte Impurities. *Electrochim. Acta* **2020**, *346*, 136271.
- (262) Lin, F.; Markus, I. M.; Nordlund, D.; Weng, T.-C.; Asta, M. D.; Xin, H. L.; Doeff, M. M. Surface Reconstruction and Chemical Evolution of Stoichiometric Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3529.
- (263) Aurbach, D.; Ein-Eli, Y.; Markovsky, B.; Zaban, A.; Luski, S.; Carmeli, Y.; Yamin, H. The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries: II. Graphite Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (9), 2882-2890.
- (264) Wang, W.; Yang, Q.; Qian, K.; Li, B. Impact of Evolution of Cathode Electrolyte Interface of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ on Electrochemical Performance during High Voltage Cycling Process. *J. Energy Chem.* **2020**, *47*, 72-78.

- (265) Cherkashinin, G.; Nikolowski, K.; Ehrenberg, H.; Jacke, S.; Dimesso, L.; Jaegermann, W. The Stability of the SEI Layer, Surface Composition and the Oxidation State of Transition Metals at the Electrolyte-Cathode Interface Impacted by the Electrochemical Cycling: X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (35), 12321.
- (266) Zhang, J.-N.; Li, Q.; Wang, Y.; Zheng, J.; Yu, X.; Li, H. Dynamic Evolution of Cathode Electrolyte Interphase (CEI) on High Voltage LiCoO₂ Cathode and Its Interaction with Li Anode. *Energy Storage Mater.* **2018**, *14*, 1-7.
- (267) Buchberger, I.; Seidlmayer, S.; Pokharel, A.; Piana, M.; Hattendorff, J.; Kudejova, P.; Gilles, R.; Gasteiger, H. A. Aging Analysis of Graphite/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Cells Using XRD, PGAA, and AC Impedance. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (14), A2737-A2746.
- (268) Yabuuchi, N.; Makimura, Y.; Ohzuku, T. Solid-State Chemistry and Electrochemistry of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Advanced Lithium-Ion Batteries: III. Rechargeable capacity and cycleability. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (4), A314.
- (269) Koyama, Y.; Yabuuchi, N.; Tanaka, I.; Adachi, H.; Ohzuku, T. Solid-State Chemistry and Electrochemistry of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Advanced Lithium-Ion Batteries: I. First-Principles calculation on the crystal and electronic structures. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (10), A1545.
- (270) Quilty, C. D.; Bock, D. C.; Yan, S.; Takeuchi, K. J.; Takeuchi, E. S.; Marschilok, A. C. Probing Sources of Capacity Fade in LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ (NMC622): An Operando XRD Study of Li/NMC622 Batteries during Extended Cycling. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (15), 8119-8128.
- (271) Tian, C.; Nordlund, D.; Xin, H. L.; Xu, Y.; Liu, Y.; Sokaras, D.; Lin, F.; Doeff, M. M. Depth-Dependent Redox Behavior of LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (3), A696-A704.
- (272) Stampatori, D.; Raimondi, P. P.; Noussan, M. Li-Ion Batteries: A Review of a Key Technology for Transport Decarbonization. *Energies* **2020**, *13* (10), 2638.
- (273) Rozier, P.; Tarascon, J. M. Review - Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (14), A2490-A2499.
- (274) Mohamed, N.; Allam, N. K. Recent Advances in the Design of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2020**, *10* (37), 21662-21685.
- (275) Placke, T.; Kloepsch, R.; Dühnen, S.; Winter, M. Lithium Ion, Lithium Metal, and Alternative Rechargeable Battery Technologies: The Odyssey for High Energy Density. *J. Solid-state Electrochem.* **2017**, *21* (7), 1939-1964.
- (276) Zhang, Q.; Liu, S.; Lin, Z.; Wang, K.; Chen, M.; Xu, K.; Li, W. Highly Safe and Cyclable Li-Metal Batteries with Vinylethylene Carbonate Electrolyte. *Nano Energy* **2020**, *74*, 104860.
- (277) Mwemezi, M.; Phiri, I.; Bon, C. Y.; Afrifah, V. A.; Kim, B. C.; Pyo, M.; Hamenu, L.; Madzvamuse, A.; Lee, K.; Ko, J. M.; Kim, Y. J. Hydroxyl Terminated Poly(Dimethylsiloxane) as an Electrolyte Additive to Enhance the Cycle Performance of Lithium-Ion Batteries. *Curr. Appl. Phys.* **2020**.

- (278) Soloy, A.; Flahaut, D.; Allouche, J.; Foix, D.; Salvato Vallverdu, G.; Suard, E.; Dumont, E.; Gal, L.; Weill, F.; Croguennec, L. Effect of Particle Size on $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Layered Oxide Performance in Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* (Submitted)
- (279) Dedryvère, R.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Gireaud, L.; Tarascon, J.-M.; Gonbeau, D. XPS Identification of the Organic and Inorganic Components of the Electrode/Electrolyte Interface Formed on a Metallic Cathode. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (4), A689.
- (280) Xu, D.; Su, J.; Jin, J.; Sun, C.; Ruan, Y.; Chen, C.; Wen, Z. In Situ Generated Fireproof Gel Polymer Electrolyte with $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ As Initiator and Ion-Conductive Filler. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (25), 1900611.
- (281) Han, X.; Gong, Y.; Fu, K. (Kelvin); He, X.; Hitz, G. T.; Dai, J.; Pearse, A.; Liu, B.; Wang, H.; Rubloff, G.; Mo, Y.; Thangadurai, V.; Wachsman, E. D.; Hu, L. Negating Interfacial Impedance in Garnet-Based Solid-State Li Metal Batteries. *Nat. Mater.* **2017**, *16* (5), 572-579.
- (282) Fu, K. (Kelvin); Gong, Y.; Liu, B.; Zhu, Y.; Xu, S.; Yao, Y.; Luo, W.; Wang, C.; Lacey, S. D.; Dai, J.; Chen, Y.; Mo, Y.; Wachsman, E.; Hu, L. Toward Garnet Electrolyte-Based Li Metal Batteries: An Ultrathin, Highly Effective, Artificial Solid-State Electrolyte/Metallic Li Interface. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (4), e1601659.
- (283) Luo, W.; Gong, Y.; Zhu, Y.; Fu, K. K.; Dai, J.; Lacey, S. D.; Wang, C.; Liu, B.; Han, X.; Mo, Y.; Wachsman, E. D.; Hu, L. Transition from Superlithiophobicity to Superlithiophilicity of Garnet Solid-State Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (37), 12258-12262.
- (284) Luo, W.; Gong, Y.; Zhu, Y.; Li, Y.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Fu, K. (Kelvin); Pastel, G.; Lin, C.; Mo, Y.; Wachsman, E. D.; Hu, L. Reducing Interfacial Resistance between Garnet-Structured Solid-State Electrolyte and Li-Metal Anode by a Germanium Layer. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (22), 1606042.
- (285) Liu, Y.; Li, C.; Li, B.; Song, H.; Cheng, Z.; Chen, M.; He, P.; Zhou, H. Germanium Thin Film Protected Lithium Aluminum Germanium Phosphate for Solid-State Li Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (16), 1702374.
- (286) Wang, C.; Xie, H.; Zhang, L.; Gong, Y.; Pastel, G.; Dai, J.; Liu, B.; Wachsman, E. D.; Hu, L. Universal Soldering of Lithium and Sodium Alloys on Various Substrates for Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (6), 1701963.
- (287) He, M.; Cui, Z.; Chen, C.; Li, Y.; Guo, X. Formation of Self-Limited, Stable and Conductive Interfaces between Garnet Electrolytes and Lithium Anodes for Reversible Lithium Cycling in Solid-State Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (24), 11463-11470.
- (288) Lu, Y.; Huang, X.; Song, Z.; Rui, K.; Wang, Q.; Gu, S.; Yang, J.; Xiu, T.; Badding, M. E.; Wen, Z. Highly Stable Garnet Solid Electrolyte Based Li-S Battery with Modified Anodic and Cathodic Interfaces. *Energy Storage Mater.* **2018**, *15*, 282-290.
- (289) Zhou, W.; Wang, S.; Li, Y.; Xin, S.; Manthiram, A.; Goodenough, J. B. Plating a Dendrite-Free Lithium Anode with a Polymer/Ceramic/Polymer Sandwich Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (30), 9385-9388.
- (290) Li, J.; Liu, M.; An, J.; Tian, P.; Tang, C.; Jia, T.; Butt, F. K.; Yu, D.; Bai, W.; Cao, C.; Feng, X. The Synergism of Nanoplates with Habit-Tuned Crystal and Substitution of Cobalt with Titanium in Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathode for Lithium-Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2020**, *829*, 154555.

- (291) Quesne-Turin, A.; Flahaut, D.; Croguennec, L.; Vallverdu, G.; Allouche, J.; Charles-Blin, Y.; Chotard, J.-N.; Ménétrier, M.; Baraille, I. Surface Reactivity of Li_2MnO_3 : First-Principles and Experimental Study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (50), 44222-44230.
- (292) Fang, Z.; Confer, M. P.; Wang, Y.; Wang, Q.; Kunz, M. R.; Dufek, E. J.; Liaw, B.; Klein, T. M.; Dixon, D. A.; Fushimi, R. Formation of Surface Impurities on Lithium-Nickel-Manganese-Cobalt Oxides in the Presence of CO_2 and H_2O . *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (27), 10261-10274.
- (293) Soloy, A.; Flahaut, D.; Foix, D.; Allouche, J.; Salvato Vallverdu, G.; Dumont, E.; Gal, L.; Weill, F.; Croguennec, L. Reactivity at the Electrode-Electrolyte Interfaces in Li-Ion and All-Solid-State Batteries for $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ with Different Particle Sizes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (To be Submitted).
- (294) Jung, C.; Kim, D.; Eum, D.; Kim, K.; Choi, J.; Lee, J.; Kim, H.; Kang, K.; Hong, S. New Insight into Microstructure Engineering of Ni-Rich Layered Oxide Cathode for High Performance Lithium Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2010095.
- (295) Soloy, A.; Flahaut, D.; Allouche, J.; Foix, D.; Salvato Vallverdu, G.; Suard, E.; Dumont, E.; Gal, L.; Weill, F.; Croguennec, L. Unravelling the Morphological Dependency of the $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) Layered Oxide Reactivity in Li-Ion Batteries, *Batteries Supercaps* (To be Submitted).
- (296) Bi, Y.; Wang, T.; Liu, M.; Du, R.; Yang, W.; Liu, Z.; Peng, Z.; Liu, Y.; Wang, D.; Sun, X. Stability of Li_2CO_3 in Cathode of Lithium Ion Battery and Its Influence on Electrochemical Performance. *RSC Adv.* **2016**, *6* (23), 19233-19237.
- (297) Ryu, W.-G.; Shin, H.-S.; Park, M.-S.; Kim, H.; Jung, K.-N.; Lee, J.-W. Mitigating Storage-Induced Degradation of Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Material by Surface Tuning with Phosphate. *Ceram. Int.* **2019**, *45* (11), 13942-13950.
- (298) You, Y.; Celio, H.; Li, J.; Dolocan, A.; Manthiram, A. Modified High-Nickel Cathodes with Stable Surface Chemistry Against Ambient Air for Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (22), 6480-6485.
- (299) Kong, D.; Hu, J.; Chen, Z.; Song, K.; Li, C.; Weng, M.; Li, M.; Wang, R.; Liu, T.; Liu, J.; Zhang, M.; Xiao, Y.; Pan, F. Ti-Gradient Doping to Stabilize Layered Surface Structure for High Performance High-Ni Oxide Cathode of Li-Ion Battery. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (41), 1901756.
- (300) Zhang, J.; Tan, X.; Guo, L.; Jiang, Y.; Liu, S.; Wang, H.; Kang, X.; Chu, W. Origin of Performance Differences of Nickel-Rich $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Materials Synthesized in Oxygen and Air. *Energy Technol.* **2019**, *7* (3), 1800752.
- (301) Huang, B.; Liu, D.; Qian, K.; Zhang, L.; Zhou, K.; Liu, Y.; Kang, F.; Li, B. A Simple Method for the Complete Performance Recovery of Degraded Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ Cathode via Surface Reconstruction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (15), 14076-14084.
- (302) Shizuka, K.; Kiyohara, C.; Shima, K.; Takeda, Y. Effect of CO_2 on Layered $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (M=Al, Mn) Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **2007**, *166* (1), 233-238.

- (303) Liu, H.; Yang, Y.; Zhang, J. Investigation and Improvement on the Storage Property of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2006**, *162* (1), 644-650.
- (304) Bai, X.; Li, W.; Zhuang, W.; Lu, S.; Su, Z. Synthesis of Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ Cathode Materials with Low Residual Lithium Content without Washing. *Solid-state Ionics* **2020**, *355*, 115418.
- (305) Pritzl, D.; Teufl, T.; Freiberg, A. T. S.; Strehle, B.; Sicklinger, J.; Sommer, H.; Hartmann, P.; Gasteiger, H. A. Editors' Choice - Washing of Nickel-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Towards a Mechanistic Understanding. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (16), A4056-A4066.
- (306) Xiong, X.; Wang, Z.; Yue, P.; Guo, H.; Wu, F.; Wang, J.; Li, X. Washing Effects on Electrochemical Performance and Storage Characteristics of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2013**, *222*, 318-325.
- (307) Xu, S.; Wang, X.; Zhang, W.; Xu, K.; Zhou, X.; Zhang, Y.; Wang, H.; Zhao, J. The Effects of Washing on $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ Cathode Materials. *Solid-state Ionics* **2019**, *334*, 105-110.
- (308) Bichon, M.; Sotta, D.; Dupré, N.; De Vito, E.; Boulineau, A.; Porcher, W.; Lestriez, B. Study of Immersion of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Material in Water for Aqueous Processing of Positive Electrode for Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (20), 18331-18341.
- (309) Hamam, I.; Zhang, N.; Liu, A.; Johnson, M. B.; Dahn, J. R. Study of the Reactions between Ni-Rich Positive Electrode Materials and Aqueous Solutions and Their Relation to the Failure of Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (13), 130521.
- (310) Azhari, L.; Zhou, X.; Sousa, B.; Yang, Z.; Gao, G.; Wang, Y. Effects of Extended Aqueous Processing on Structure, Chemistry, and Performance of Polycrystalline $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ Cathode Powders. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (52), 57963-57974.
- (311) Park, J.-H.; Choi, B.; Kang, Y.-S.; Park, S. Y.; Yun, D. J.; Park, I.; Shim, J. H.; Park, J.-H.; Han, H. N.; Park, K. Effect of Residual Lithium Rearrangement on Ni-Rich Layered Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Energy Technol.* **2018**, *6* (7), 1361-1369.
- (312) Chen, Z.; Dahn, J. R. Methods to Obtain Excellent Capacity Retention in LiCoO_2 Cycled to 4.5 V. *Electrochim. Acta* **2004**, *49* (7), 1079-1090.
- (313) Lee, C.; Yokoyama, Y.; Kondo, Y.; Miyahara, Y.; Abe, T.; Miyazaki, K. Mechanism of the Loss of Capacity of LiNiO_2 Electrodes for Use in Aqueous Li-Ion Batteries: Unveiling a Fundamental Cause of Deterioration in an Aqueous Electrolyte through *In Situ* Raman Observation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (50), 56076-56085.
- (314) Jung, R.; Morasch, R.; Karayaylali, P.; Phillips, K.; Maglia, F.; Stinner, C.; Shao-Horn, Y.; Gasteiger, H. A. Effect of Ambient Storage on the Degradation of Ni-Rich Positive Electrode Materials (NMC811) for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (2), A132-A141.
- (315) Morigaki, K.; Ohta, A. Analysis of the Surface of Lithium in Organic Electrolyte by Atomic Force Microscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Scanning Auger Electron Microscopy. *J. Power Sources* **1998**, *76* (2), 159-166.

- (316) Moses, A. W.; Flores, H. G. G.; Kim, J.-G.; Langell, M. A. Surface Properties of LiCoO_2 , LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253* (10), 4782-4791.
- (317) Sicklinger, J.; Metzger, M.; Beyer, H.; Pritzl, D.; Gasteiger, H. A. Ambient Storage Derived Surface Contamination of NCM811 and NCM111: Performance Implications and Mitigation Strategies. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (12), A2322-A2335.
- (318) Spectroscopie Infra-Rouge ([Http://Www.Sciencesalecole.Org/Wp-Content/Uploads/2016/06/Table-Spectro-12.Pdf](http://Www.Sciencesalecole.Org/Wp-Content/Uploads/2016/06/Table-Spectro-12.Pdf)).
- (319) Table de Données Spectroscopiques - Spectres IR ([Https://Labotp.Org/TPTSLPOLA/TS-TPC11-Table-IR.Pdf](https://Labotp.Org/TPTSLPOLA/TS-TPC11-Table-IR.Pdf)).
- (320) Tables Des Fréquences de Vibration Caractéristiques En IR ([Http://Lmspn.Uqam.ca/Fichiers/Tablesir.Pdf](http://Lmspn.Uqam.ca/Fichiers/Tablesir.Pdf)).
- (321) Tables Des Vibrations En Infrarouge ([Http://Dalmeyda.Chez.Com/Cours/Spectro/Ir-Table.Htm](http://Dalmeyda.Chez.Com/Cours/Spectro/Ir-Table.Htm)). November 19, 1999.
- (322) Julien, C. Local Cationic Environment in Lithium Nickel-Cobalt Oxides Used as Cathode Materials for Lithium Batteries. *Solid-state Ionics* **2000**, *136-137*, 887-896.
- (323) Ben-Kamel, K.; Amdouni, N.; Mauger, A.; Julien, C. M. Study of the Local Structure of $\text{LiNi}_{0.33+\delta}\text{Mn}_{0.33+\delta}\text{Co}_{0.33-2\delta}\text{O}_2$ ($0.025 \leq \delta \leq 0.075$) Oxides. *J. Alloys Compd.* **2012**, *528*, 91-98.
- (324) Zhou, Y.; Hu, Z.; Huang, Y.; Wu, Y.; Hong, Z. Effect of Solution Wash on the Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Materials. *J. Alloys Compd.* **2021**, *888*, 161584.
- (325) Li, L.; Chen, J.; Huang, H.; Tan, L.; Song, L.; Wu, H.-H.; Wang, C.; Zhao, Z.; Yi, H.; Duan, J.; Dong, T. Role of Residual Li and Oxygen Vacancies in Ni-Rich Cathode Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (36), 42554-42563.