



HAL
open science

Développement et compréhension des mécanismes d'action des traitements de surface pour la protection des matériaux d'électrodes

Louis Guerin

► **To cite this version:**

Louis Guerin. Développement et compréhension des mécanismes d'action des traitements de surface pour la protection des matériaux d'électrodes. Chimie organique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2024. Français. NNT : 2024GRALI028 . tel-04659971

HAL Id: tel-04659971

<https://theses.hal.science/tel-04659971>

Submitted on 23 Jul 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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

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

Unité de recherche : CEA Grenoble / LITEN

Développement et compréhension des mécanismes d'action des traitements de surface pour la protection des matériaux d'électrodes

Development and understanding of the mechanism of surface treatment for electrode material protection.

Présentée par :

Louis GUERIN

Direction de thèse :

Thibaut GUTEL

INGENIEUR-CHERCHEUR, HDR, CEA centre de Grenoble, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

David PERALTA

INGENIEUR CHERCHEUR, Université Grenoble Alpes

Co-encadrant de thèse

Adrien BOULINEAU

INGENIEUR CHERCHEUR, CEA

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Karine MASENELLI-VARLOT

PROFESSEURE DES UNIVERSITES, INSA Lyon

Romain BERTHELOT

CHARGE DE RECHERCHE HDR, CNRS délégation Occitanie Est

Thèse soutenue publiquement le **4 avril 2024**, devant le jury composé de :

Said SADKI,

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Président

Thibaut GUTEL,

INGENIEUR HDR, CEA centre de Grenoble

Directeur de thèse

Karine MASENELLI-VARLOT,

PROFESSEURE DES UNIVERSITES, INSA Lyon

Rapporteuse

Romain BERTHELOT,

CHARGE DE RECHERCHE HDR, CNRS délégation Occitanie Est

Rapporteur

Carine DAVOISNE,

MAITRESSE DE CONFERENCES, Université d'Amiens - Picardie Jules Verne

Examinatrice

Renaud BOUCHET,

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Grenoble INP

Examinateur

Invités :

David PERALTA

Ingénieur, CEA

Adrien BOULINEAU

Ingénieur, CEA



Sommaire

Remerciements	4
Introduction	5
1. État de l'art	7
1.1 Contexte énergétique global	7
1.1 Batteries lithium-ion	10
1.1.1 Brève histoire	10
1.1.2 Principe de fonctionnement et caractéristiques d'un accumulateur	12
1.1.3 Caractéristiques électrochimiques d'une cellule Lithium-ion :	14
1.2 Matériaux d'électrodes positives	15
1.2.1 Généralités sur les matériaux d'électrodes positives	15
1.2.2 Marché actuel des matériaux d'électrodes positives	16
1.2.3 Oxyde lamellaire $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) comme matériau d'électrode positive	17
1.3 Les recouvrements (coatings) sur les matériaux d'électrode positive	26
1.3.1 Introduction	26
1.3.2 Principaux procédés de recouvrement	26
1.3.3 Matériau de recouvrement	29
1.3.4 Interaction entre des oxydes lamellaires et leur coating d'oxyde métallique	36
1.4 Conclusion	45
1.5 Problématique	47
2. Synthèse des échantillons et stratégie de recherche	48
2.1 Mise en place de protocoles de recouvrement	48
2.1.1 Sélections des matériaux actifs et de la composition des recouvrements	48
2.1.2 Méthode de recouvrement en voie liquide avec précurseur en solution	49
2.2 Stratégie de recherche, outils et techniques d'étude	51
3. Élaboration d'une méthode fonctionnelle de recouvrement de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	54
3.1 Protocole de recouvrement en milieu aqueux	54
3.1.1 Mise au point d'un mode opératoire	54
3.1.2 Conclusion sur le procédé de recouvrement en voie aqueuse	63
3.2 Recouvrement de NMC532 par un coating d'aluminium	64
3.3 Impact des conditions expérimentales appliquées lors du protocole de recouvrement en milieu aqueux	65
3.4 Influence de la nature du solvant utilisé pour le recouvrement sur les performances électrochimiques des matériaux recouverts	67
3.5 Impact d'un protocole de recouvrement en voie liquide dans le méthanol sur les caractéristiques physico-chimiques du matériau NMC	71
3.5.1 Caractérisations Physiques	71
3.6 Conclusion	74

4.	Recouvrement du matériau $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ par un coating d'oxyde de manganèse en voie liquide anhydre	76
4.1	Préparation des matériaux	76
4.1.1	Caractérisations physiques	77
4.1.2	Caractérisations électrochimiques	86
4.1.3	Observation de la structure cristallographique du coating après une charge/décharge par HR-TEM	91
4.2	Conclusion	96
5.	Caractérisation fine du coating et identification des mécanismes mis en jeu	97
5.1	Identification de la composition chimique du coating	97
5.1.1	Caractérisations élémentaires	97
5.1.2	Structure cristalline d'oxyde de manganèse compatible avec les observations expérimentales	100
5.2	Origine de la lithiation du coating	102
5.2.1	Phénomènes à l'origine de la nature du dépôt	102
5.2.2	Comportement de $\beta\text{-MnO}_2$ lors de tests de charge et de décharge en demi-pile	102
5.2.3	Formation d'un coating lithié lors du traitement thermique	104
5.2.4	Synthèse d'un recouvrement épais	109
5.2.5	Effet de la température de calcination sur les échantillons recouverts	117
6.	Conclusion générale	123
7.	Annexes	126
7.1.1	Protocoles de recouvrement	126
7.1.2	Méthodes de caractérisation	127
	Tables	129
	Table des figures	129
	Index des tableaux	134
	Bibliographie	135

Remerciements

Je tiens à exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui ont rendu cette thèse possible et tous ceux qui m'ont accompagné et soutenu au cours de cette précieuse étape de ma vie.

Je remercie particulièrement mes encadrants Thibaut Gutel, David Peralta et Adrien Boulineau pour m'avoir offert cette opportunité et de m'avoir accompagné dans ma transition d'étudiant à scientifique. Un grand merci à Thibaut pour m'avoir suivi tout au long de la thèse et en particulier son fort investissement à l'approche de sa finalisation. Merci à David d'avoir partagé son expertise dans ce domaine, et à Adrien pour m'avoir fait découvrir le fascinant microscope électronique en transmission.

Je tiens aussi à remercier Caroline Celle pour son grand soutien lors d'une phase difficile de ma thèse et pour sa grande contribution à la bonne atmosphère du laboratoire.

Merci à Saïd Sadki pour son rôle de président de soutenance et ses questions menant à un échange scientifique intéressant. Un grand merci aux rapporteurs, Karine Masenelli-Varlot et Romain Berthelot, pour leurs précieuses suggestions qui ont permis d'améliorer la qualité de mon manuscrit et de rendre mes travaux plus accessibles. Je reconnais envers les examinateurs du jury Carine Davoisne et Renaud Bouchet pour avoir pris le temps de lire mes travaux de thèse et leurs investissements lors de la soutenance.

Je remercie le CEA pour m'avoir offert un cadre doté de nombreuses infrastructures m'ayant permis d'explorer mon sujet de thèse en profondeur et de proposer des sujets sur des enjeux cruciaux. Au cours de cette thèse, j'ai eu la chance de pouvoir rencontrer des collègues qui m'ont fortement soutenu, transmis leurs connaissances et contribué à une ambiance de travail agréable. Certains d'entre eux font désormais partie de mes amis les plus proches.

Merci à l'administration pour leurs soutiens, en particulier à Kim Jean, dont l'aide a été incroyablement précieuse pour l'organisation de dernières minutes d'un voyage transcontinental.

Je tiens également à remercier l'Université Grenoble Alpes pour les nombreuses formations intéressantes proposées.

Enfin, je remercie ma famille et tous mes amis pour leur soutien constant et pour avoir rendu cette période de ma vie pleine d'expériences précieuses. Un grand merci à Paul, Sambit, Ranjana, Mahi, Sami, Matthieu, Antoine, Valid, Romain, Zino, Fillipo, Lucila, Martin, Eline, Lesli et bien d'autres !

Introduction

Les accumulateurs électrochimiques sont des dispositifs qui stockent de l'énergie électrique sous forme chimique. Ils peuvent donc alimenter des appareils sans qu'ils soient connectés à un réseau et sont nécessaires dans de nombreux domaines innovants.

La recherche technologique dans le domaine des batteries est principalement motivée par trois types d'applications :

- L'électrification des véhicules, nécessitant des accumulateurs à haute densité d'énergie pour devenir plus compétitifs en termes d'autonomie face aux véhicules thermiques.
- Le déploiement des énergies intermittentes nécessitant un stockage massif et peu coûteux.
- Les appareils électroniques portatifs (type smartphone, ordinateur portable, tablette...) demandant de meilleures autonomies.

De nos jours, la technologie d'accumulateurs répondant le mieux aux besoins actuels de haute densité d'énergie est celle des accumulateurs lithium-ion. Cette technologie est mature et s'impose en quasi-monopole sur le marché des accumulateurs à haute densité d'énergie. Cependant, la densité d'énergie limitée des accumulateurs (250 Wh.kg^{-1} ; rendement $\sim 0,9$) par rapport aux combustibles fossiles (10 kWh.kg^{-1} ; rendement $\sim 0,2$) favorise encore ces derniers dans de nombreux domaines, comme les transports.

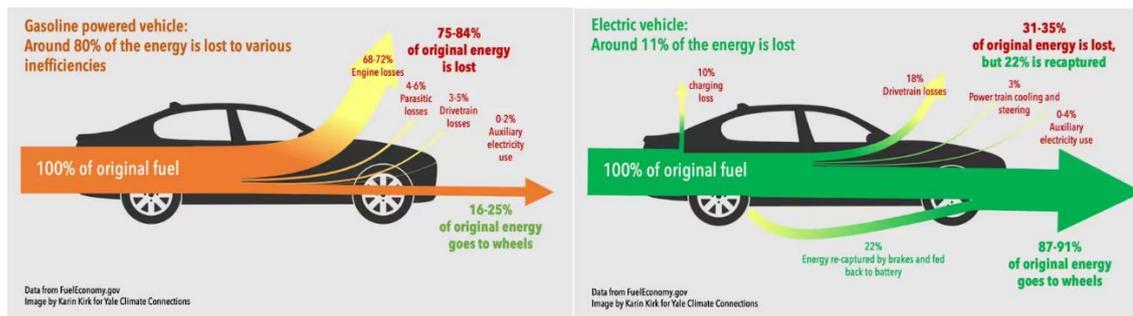


Figure 1 : Comparaison des rendements énergétiques de voitures thermique et électrique ¹

Par conséquent, l'investissement est fort et de nombreuses stratégies sont mises en place afin d'augmenter la densité d'énergie, telles que : le développement de nouveaux matériaux en particulier d'électrodes et d'électrolytes, la modification des matériaux existants, la mise au point de designs de batteries ou de packs plus denses.

L'une des approches utilisées pour améliorer les performances des matériaux d'électrodes positives (qui représente environ 40 % du coût et du poids de l'accumulateur) est le recouvrement des particules par une couche protectrice (en anglais « coating »). Elle consiste à déposer en surface des particules, une couche d'un matériau d'enrobage d'épaisseur généralement nanométrique. Ce traitement de surface est fréquemment utilisé industriellement pour protéger des matériaux ayant une surface réactive. Cette stratégie limite les contraintes liées à la surface d'un matériau et permet de combiner les propriétés de cœur d'un matériau actif avec les propriétés surfaciques d'un matériau de coating. Cependant, les interactions entre le recouvrement et la particule recouverte sont mal comprises. Il n'est

donc pas possible d'orienter efficacement les efforts pour l'élaboration de nouveaux recouvrements performants, autrement que par des méthodes d'optimisation empiriques.

Les travaux réalisés durant cette thèse ont visé à mettre au point des méthodes de recouvrements simples et efficaces et à améliorer la compréhension des interactions mises en jeu par l'ajout d'un traitement de surface.

Les résultats de ces recherches seront présentés dans ce manuscrit de la manière suivante :

- Le chapitre 1 présentera le contexte général dans lequel ces travaux ont été réalisés ainsi que les concepts importants du domaine.
- Le chapitre 2 détaillera mes travaux concernant l'effet de différents solvants employés lors de la synthèse du matériau de recouvrement sur les caractéristiques du matériau d'électrode positive.
- Le chapitre 3 décrira les caractérisations physiques, chimiques et électrochimiques des matériaux recouverts que j'ai réalisés.
- Le chapitre 4 se focalisera sur la caractérisation approfondie d'un matériau recouvert et plus particulièrement sur le coating lui-même et ses mécanismes de formation.
- La conclusion clôturera le manuscrit en résumant les contributions réalisées, précisant les limitations de mes travaux et proposant de futurs axes de recherche.

1. État de l'art

1.1 Contexte énergétique global

Compte tenu de l'augmentation des prix des énergies fossiles et du besoin croissant de lutter contre le dérèglement climatique, l'électrification des usages est plus urgente que jamais. Cette transition est déjà à un stade avancé dans les secteurs pour lesquels la connexion au réseau électrique est facile. Cependant, malgré le rendement supérieur des véhicules électriques (~ 0,9 électrique et ~ 0,2 essence), avec une densité d'énergie de l'ordre de 0,3 kWh/kg (cellule au format 4680 de Tesla®) contre 13 kWh/kg pour le gazole, les méthodes de stockage de l'électricité restent environ cinquante fois moins performantes que les combustibles fossiles. Cette différence rend donc leurs utilisations pour des applications mobiles comme les transports souvent incommodes et coûteuses.

Néanmoins, compte tenu du contexte environnemental, le marché des batteries est un marché important et en pleine croissance avec un chiffre d'affaires total de 104,31 milliards de dollar en 2022 (Figure 2).

La production de véhicule électrique représente une part significative (32,37% en 2022) de ce marché et le nombre de véhicules électriques vendus a augmenté de 57,1 % en 2022 par rapport à 2021 (Figure 3). Ce secteur industriel est donc un puissant moteur d'innovation poussant à diminuer la consommation, augmenter l'autonomie et réduire les coûts de production des véhicules.

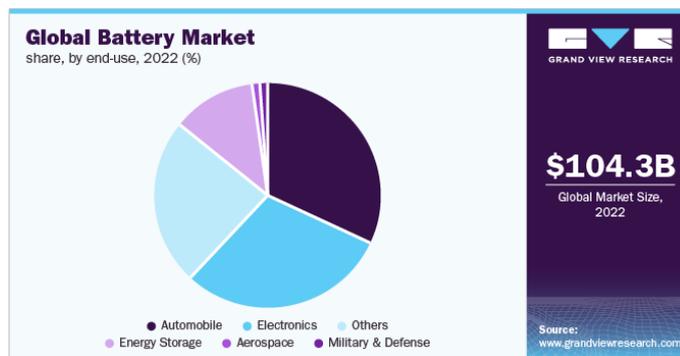


Figure 2 : Volume et principaux secteurs du marché des batteries en 2022 ²

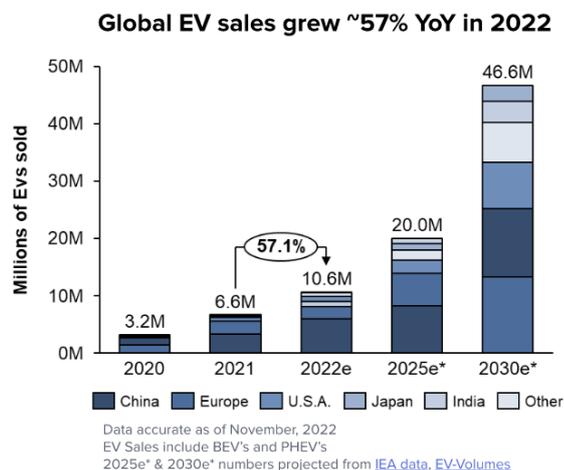


Figure 3 : Évolution des ventes de véhicules électriques ³

En raison du fort impact du poids du véhicule sur son autonomie, la densité d'énergie des batteries pour véhicule électrique affecte fortement ses performances. Ainsi, les producteurs de véhicules électriques cherchent à utiliser des chimies d'accumulateurs à grande densité d'énergie (Figure 4 et Figure 5). De ce fait, la vaste majorité des véhicules électriques emploie la technologie lithium-ion (Li-ion).

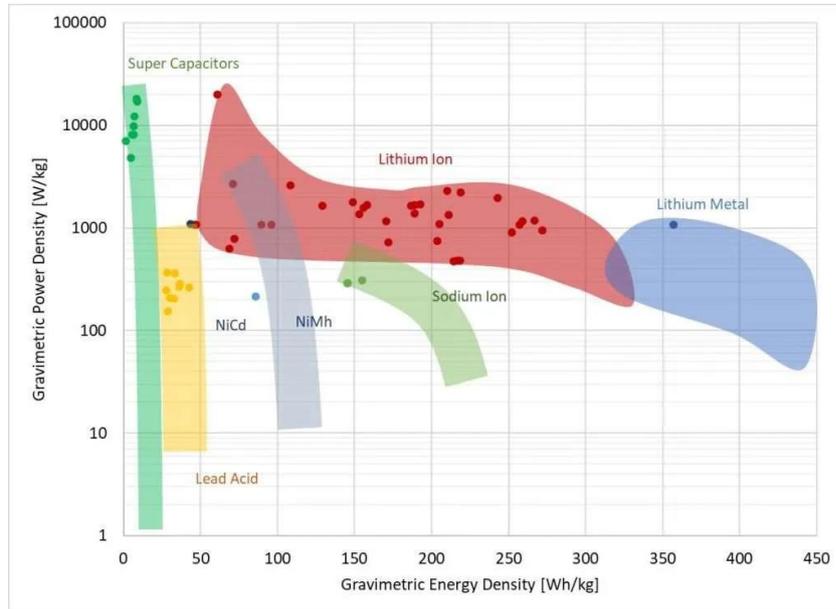


Figure 4 : Densités d'énergie associées à différentes technologies d'accumulateurs⁴

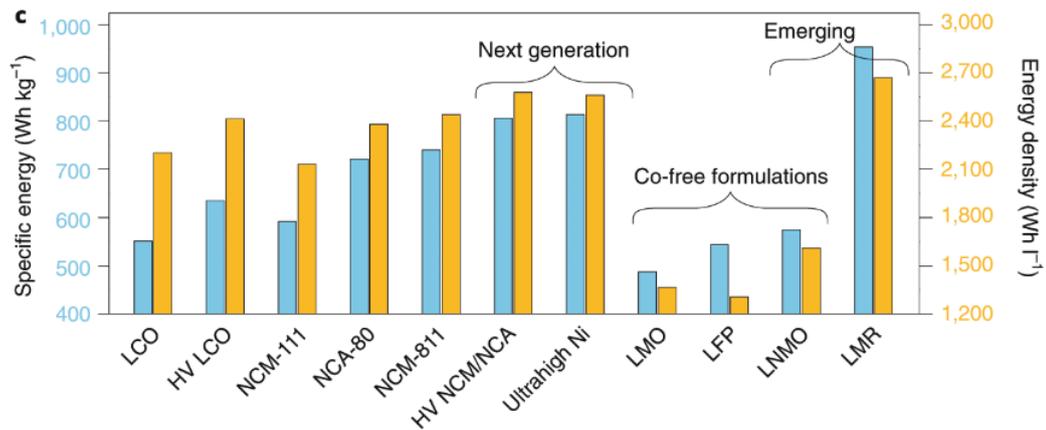


Figure 5 : Comparaison de l'énergie spécifique de différents matériaux d'électrode positive ⁵

Le marché global des batteries lithium-ion représentait 65,9 milliards de dollars en 2021.⁶ D'autres technologies plus performantes ou moins coûteuses tel que le sodium-ion (Na-ion) sont aussi en développement, mais elles ne sont pas encore suffisamment matures pour une production industrielle (Figure 6).

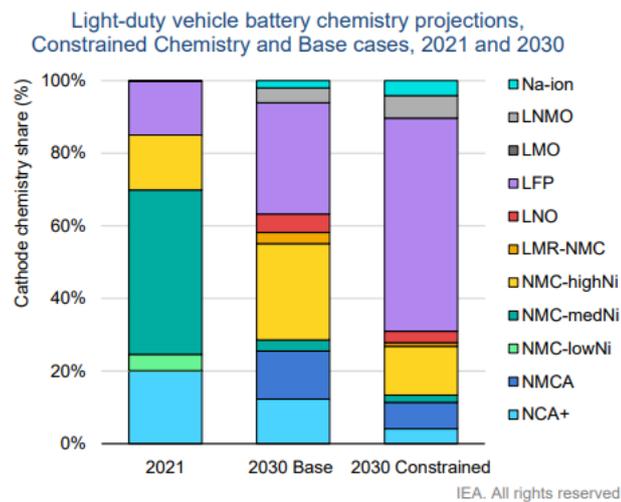


Figure 6 : Parts de marché en 2021 et prédites en 2030 des matériaux d'électrode positive dans les véhicules électriques légers ⁷

Parmi les accumulateurs lithium-ion les plus utilisées dans les véhicules électriques, la technologie principale est constituée d'un matériau d'électrode positive à base d'un oxyde lamellaire lithié riche en nickel (Ni-rich tel que pour $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $x \geq 0,5$; $x + y + z = 1$), d'un matériau d'électrode négative en graphite, d'un électrolyte liquide à base de solvants organiques (carbonates) contenant un sel de lithium (LiPF_6) et d'un séparateur polymère (polypropylène).

1.1 Batteries lithium-ion

1.1.1 Brève histoire

Le premier accumulateur lithium-ion ayant montré des performances suffisamment intéressantes pour des applications industrielles a utilisé le matériau d'électrode positif découvert par l'équipe de John B. Goodenough en 1980 : l'oxyde lamellaire, LiCoO_2 (LCO).⁸ Associé à une électrode à base de graphite, ce matériau permettra à Sony de lancer la première commercialisation de batterie lithium-ion en 1991. Goodenough se verra attribuer en 2019, grâce à ses travaux sur les batteries Lithium-ion, le prix Nobel de Chimie qu'il partagera avec Stanley Whittingham et Akira Yoshino.

La Figure 7 présente un schéma de principe du premier accumulateur Lithium-ion commercialisé.

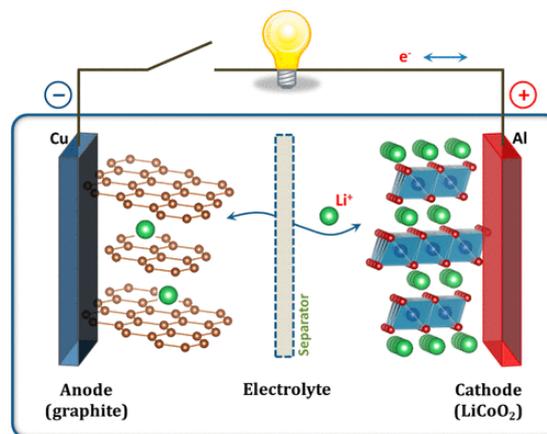


Figure 7 : Principe de fonctionnement de la première batterie lithium-ion commercialisée par Sony en 1991⁹

Par la suite, des nouveaux matériaux d'électrodes ont été développés notamment le phosphate de fer lithié LiFePO_4 (LFP), qui a permis des gains en stabilité thermique et en sécurité des accumulateurs.

Au début des années 2000, les premiers véhicules électriques utilisant des accumulateurs Lithium-ion sont apparus. Ce nouveau marché a incité les chercheurs à améliorer la technologie sur 3 aspects : augmenter de la densité d'énergie, prolonger la durée de vie et réduire les coûts des accumulateurs. Ces études ont permis d'améliorer les performances électrochimiques des accumulateurs en développant de nouveaux matériaux tels que les oxydes lamellaires mixtes : $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) et $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) ($x+y+z=1$).

De nos jours, de nouvelles technologies sont à l'étude telles que les batteries à électrolyte solide. Elles devraient permettre d'améliorer significativement la sécurité et d'augmenter la densité d'énergie.

Finalement, depuis quelques années, l'augmentation de la demande, des prix (Figure 8) et l'apparition de problématique d'accessibilité aux précurseurs (Figure 9), encourage le développement de méthode de production plus économes en matériaux critiques en substituant le cobalt par le nickel ou le manganèse par exemple. Afin de répondre à ce problème, un effort est réalisé pour réduire le besoin en métaux critiques et améliorer l'efficacité du recyclage.

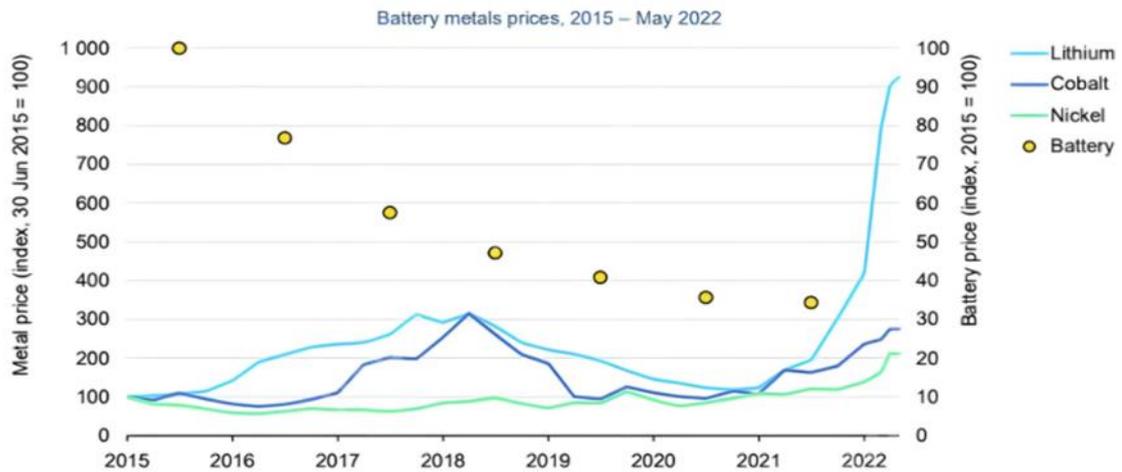


Figure 8 : Évolution du prix des métaux utilisés dans les électrodes et des batteries Lithium-ion ¹⁰

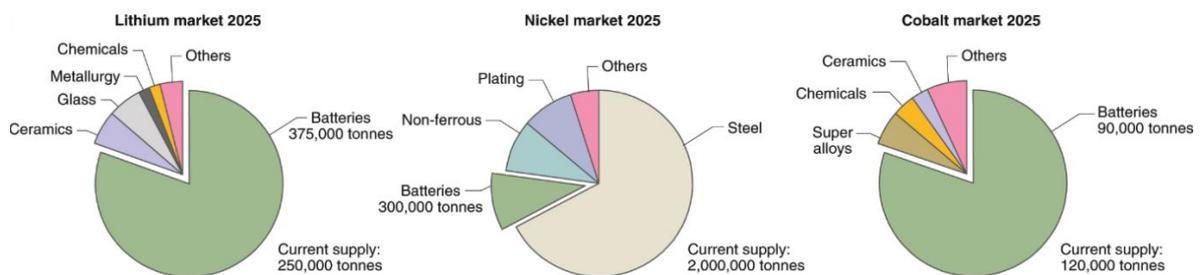


Figure 9 : Demande en différents métaux pour la production des batteries ⁵

Un autre problème majeur limitant l'intégration des batteries lithium-ion dans une multitude de secteurs est la densité d'énergie. De ce fait, de nombreux travaux cherchent à augmenter la densité d'énergie et une attention particulière est portée aux composants les plus lourds des accumulateurs. Pour les technologies actuelles, une grande partie de la masse (Figure 10 et Figure 11) et du coût (Figure 12) sont liées aux matériaux d'électrodes positives, c'est pourquoi l'amélioration de ceux-ci est essentielle pour les nouvelles générations d'accumulateurs.

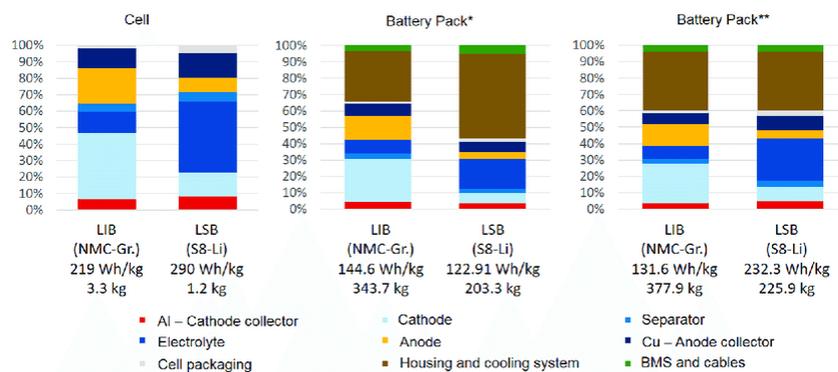


Figure 10 : Répartition en masse des différents composants à l'échelle de : l'accumulateur (*Cell*) et de l'ensemble d'accumulateur (*Battery Pack**) pour des batteries Li-ion (LIB) et Lithium-Soufre (LSB). Dans le cas (*Battery Pack***), la masse inactive est rapportée à 40 % de l'ensemble de la masse de l'ensemble d'accumulateurs.¹¹

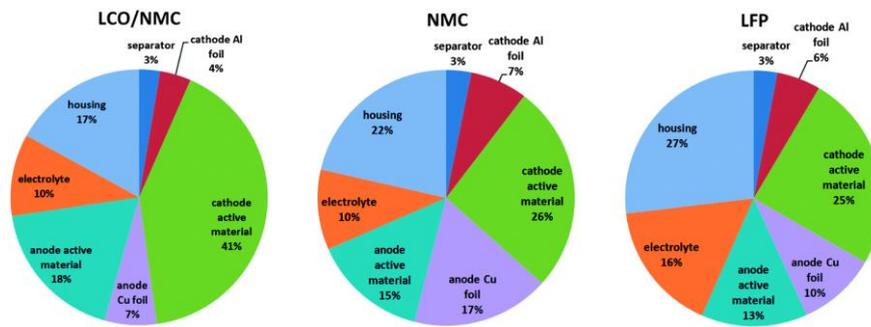


Figure 11 : Répartition massique des différents composants d'un accumulateur en fonction de la chimie du matériau d'électrode positif ¹²

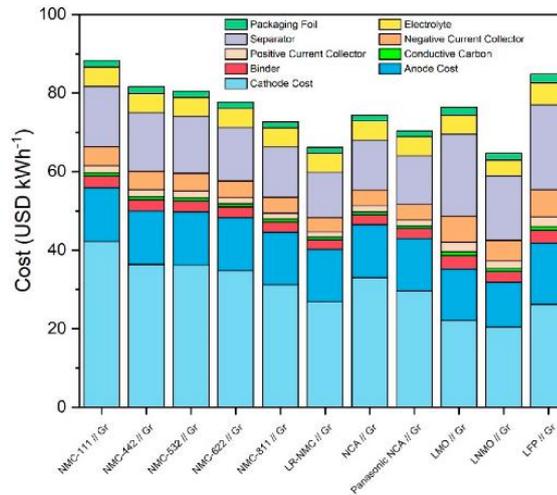


Figure 12 : Prix des différents composants d'un accumulateur ¹³

1.1.2 Principe de fonctionnement et caractéristiques d'un accumulateur

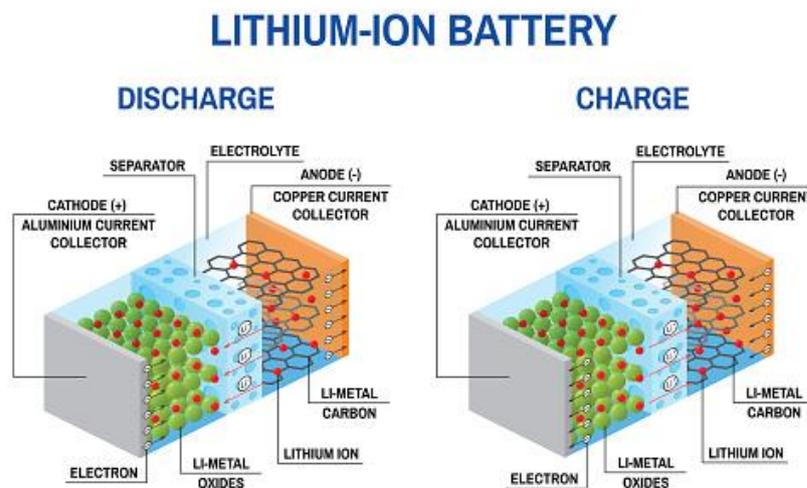


Figure 13 : Composants d'un accumulateur lithium-ion (cas général) ¹⁴

La Figure 13 représente schématiquement la structure standard des batteries lithium-ion actuelles. Les électrons sont transférés vers le circuit extérieur au travers des collecteurs de courant (généralement en aluminium ou cuivre) et les transferts ioniques ont lieu dans l'électrolyte (conducteur

ionique mais isolant électrique). Les électrolytes sont généralement des sels en solution. Un séparateur imbibé d'électrolyte est placé entre les deux électrodes afin d'éviter la formation d'un court-circuit. Cependant les électrolytes peuvent aussi être des polymères ou des solides inorganiques et assurés la fonction de séparateur.

Le principe d'un accumulateur électrochimique est de pouvoir convertir et stocker de l'énergie électrique sous forme chimique de manière réversible. Il doit donc mettre en jeu des réactions d'oxydoréduction avec un transfert d'ions positifs entre les deux électrodes de la batterie compensé par un transport de charges électroniques via le circuit externe. Dans le cas d'une batterie lithium-ion, la réaction électrochimique implique les ions lithium Li^+ . Le lithium est un élément avec une faible électronégativité et une faible masse molaire et celui-ci est particulièrement adapté à des applications électrochimiques à haute densité d'énergie.

Lors de la charge, les ions lithium présents dans l'électrode positive vont être désinsérés et se déplacer dans l'électrolyte pour s'insérer dans l'électrode négative (Figure 13). Lors de cette étape, l'électroneutralité est maintenue du fait du déplacement du surplus d'électrons présents dans l'électrode positive vers l'électrode négative où une réduction a lieu.

Cela signifie que lors de la charge, le matériau d'électrode positive est oxydé (perte d'électron) et celui de l'électrode négative est réduit (gain d'électron).

Le travail de ces électrons est défini par le nombre d'électrons transférés (n) multiplié par sa charge (q) et la différence de potentiel entre les deux électrodes (U_+ et U_-).

$$E = n \times q \times (|U_+ - U_-|) \text{ en Joules}$$

Avec n le nombre d'électrons échangés, q la charge ($1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-37} \text{ C}$), U_+ à l'électrode positive et U_- le potentiel à l'électrode négative (en Volt ou J.C^{-1}).

Dans le cas d'une batterie de Lithium-ion classique, l'électrode positive est composée d'un oxyde métallique lithié (Li_xMO_2 avec $x \in [0, 1]$ et M un métal) et à l'électrode négative de graphite et les équations d'oxydoréduction mises en jeu lors de la **décharge** (diminution de la tension) sont :

- À l'électrode positive : $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{LiMO}_2$
- À l'électrode négative : $\text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow \text{C}_6 + x\text{Li}^+ + xe^-$
- Soit une équation bilan : $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + \text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow \text{LiMO}_2 + \text{C}_6$

Les accumulateurs étant définis par leurs aptitudes à avoir des réactions redox réversibles, les réactions ci-dessus peuvent être inversées et l'accumulateur est alors **en charge** (augmentation de la tension). L'électrode positive est donc oxydée et l'électrode négative réduite.

- À l'électrode positive : $\text{LiMO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$
- À l'électrode négative : $\text{C}_6 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$
- Soit une équation bilan : $\text{LiMO}_2 + \text{C}_6 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + \text{Li}_x\text{C}_6$

1.1.3 Caractéristiques électrochimiques d'une cellule Lithium-ion :

Plusieurs caractéristiques permettent de définir et évaluer les performances d'un accumulateur lithium-ion :

- La densité d'énergie massique (en Wh.kg⁻¹) ou volumique (en Wh.L⁻¹) correspond à l'énergie pouvant être stockée/libérée par unité de masse ou de volume. L'énergie (E) est le produit de la capacité (C) et du potentiel moyen de la cellule (U) : $E = C.U$ (Wh)
- La capacité spécifique (en mAh.g⁻¹) correspond au nombre de charges pouvant être transférées par unité de masse.
- La densité de puissance en W.kg⁻¹ ou W.L⁻¹ correspond à la puissance pouvant être générée par unité de masse ou de volume. La puissance (P) est le produit du voltage (U) par l'intensité (I). $P = U.I$ (W)
- La durée de vie en cyclage correspond au nombre de cycles charge/décharge que peut subir une cellule en maintenant une capacité supérieure à X % (généralement 80 %) de sa capacité initiale.
- Régime de charge/décharge : C-rate avec nC tel que $n = 1/h$ (h le temps de charge/décharge en heures).
- Les performances à hautes et basses températures.

De plus, en raison des applications industrielles des accumulateurs, deux autres types de caractéristiques sont aussi à considérer :

- Le coût (en €/kWh) : il correspond au coût associé au stockage d'un kilowatt-heure d'énergie électrique dans l'accumulateur (inclut le prix de production et de maintenance).
- La sûreté : elle est liée aux risques de dysfonctionnement et les conséquences de ceux-ci (humaines, matérielles, environnementales...)

Ces caractéristiques dépendent des matériaux et de l'architecture de l'accumulateur. La composition chimique, la morphologie, la structure du matériau d'électrode positif ont un impact sur toutes ces caractéristiques. De nombreux travaux sont donc réalisés sur chacun de ces aspects afin d'améliorer les performances de l'accumulateur Lithium-ion.

1.2 Matériaux d'électrodes positives

1.2.1 Généralités sur les matériaux d'électrodes positives

Afin d'avoir un accumulateur fonctionnel, il faut que l'électrode positive soit capable d'échanger des ions lithiums (et ses électrons pour maintenir l'électroneutralité) avec l'électrode négative de manière réversible. De nombreux matériaux sont capables d'échanger des ions lithium de manière réversible et ceux-ci peuvent être divisés en trois catégories : conversion, alliage et intercalation. En ce qui concerne les électrodes positives, la quasi-totalité de celles-ci utilise des matériaux d'intercalation en raison de leurs capacités réversibles et stabilité généralement élevées.

Les matériaux d'intercalation sont définis par leurs sites d'insertion du lithium toujours présents (dans un état vide ou plein) à des positions déterminées. Les structures de ces matériaux d'intercalation contiennent des canaux en 1D, 2D (lamellaire) ou 3D permettant au lithium de diffuser.

En 1975, Whittingham *et al.* annonce la synthèse du premier matériau d'électrode positive à intercalation réversible du lithium, TiS_2 .¹⁵ Le mécanisme d'intercalation a lieu à un potentiel moyen de 2,1 V vs Li^+/Li . Ce faible potentiel limite la densité d'énergie et ne permet pas une application à des domaines nécessitant une densité d'énergie importante.

Afin de pallier ce problème, de nombreux chercheurs ont développé d'autres matériaux d'intercalation possédant un potentiel moyen et une capacité plus élevée. Un grand intérêt s'est porté sur les oxydes en raison de leur potentiel moyen supérieur à 3,5 V vs Li^+/Li .

En 1980, Goodenough *et al.* synthétisent le matériau Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$), qui sera commercialisé par Sony en 1991.¹⁶ LiCoO_2 présente un potentiel de travail proche du double de celui de TiS_2 et une capacité théorique de 274 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (pour 1 électron/lithium échangé). Ce matériau appartient à la famille des oxydes lamellaires lithiés. Cependant, une désinsertion de plus de la moitié des ions lithium de la structure cause des dégradations non-réversibles de celle-ci. Cette limitation a pour effet de réduire la capacité réversible à la moitié de la capacité théorique.

Afin de répondre aux besoins de matériaux à haute densité d'énergie et de réduire la dépendance au cobalt (un matériau critique), d'autres travaux se sont attachés à la recherche de matériaux encore plus performants. Les bonnes propriétés de LiCoO_2 étant fortement liées à la structure de celui-ci ($R\bar{3}m$ lamellaire), d'autres matériaux de structure similaire mais substituant le cobalt par des métaux de transitions différents (Ni, Mn, Ti, Al...) ont été développés (structure générale Li_xMO_2 avec M indiquant un ou plusieurs métaux de transition).

Changer les métaux de transition dans la structure modifie les performances du matériau Li_xMO_2 . En conséquence, certains matériaux d'électrode positive sont composés de plusieurs métaux de transition. Les deux exemples les plus employés dans l'industrie sont les matériaux $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ et le matériau $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ tel que ($x + y + z = 1$) communément appelé NMC et NCA.

En outre, pour répondre à des applications avec de plus grandes contraintes de coût que de densité d'énergie, le matériau polyanionique LiFePO_4 de structure olivine a aussi été développé.¹⁷

Ce matériau a pour avantage de ne pas utiliser de matériaux critiques et possède une stabilité élevée lui donnant une durée de vie importante et diminuant les problématiques de sécurité lié à son utilisation.

1.2.2 Marché actuel des matériaux d'électrodes positives

Différents types de matériaux d'électrodes positives pour batterie lithium-ion sont présents sur le marché. Ces matériaux ont différentes caractéristiques affectant les propriétés des accumulateurs qu'ils composent. La Figure 14 compare les performances associées à ces différents matériaux d'électrode positive. Ces données montrent que les forces et faiblesses d'un accumulateur varient d'un matériau à l'autre. De ce fait, un compromis entre différentes propriétés est nécessaire lors du choix du matériau d'électrode positive. La Figure 15 montre les parts de marché correspondant aux différents matériaux d'électrodes positives les plus communs, ainsi qu'une prédiction de leurs évolutions jusqu'à 2030.

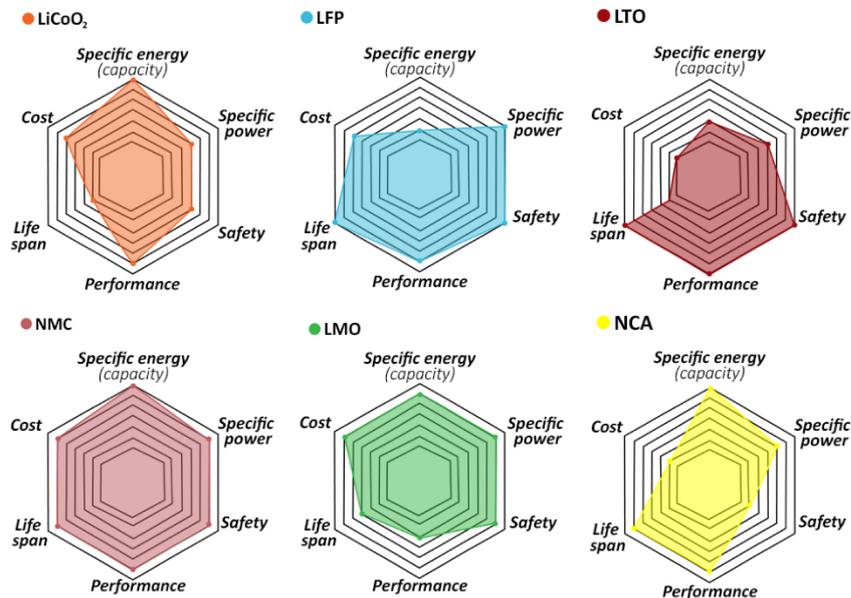


Figure 14 : Comparaison des performances de différents matériaux d'électrodes positives (LCO : LiCoO₂, LFP : LiFePO₄, LTO : LiTiO₂, NMC : LiNi_xMn_yCo_zO₂, LMO : LiMnO₂ et NCA : LiNi_xMn_yAl_zO₂)¹⁸

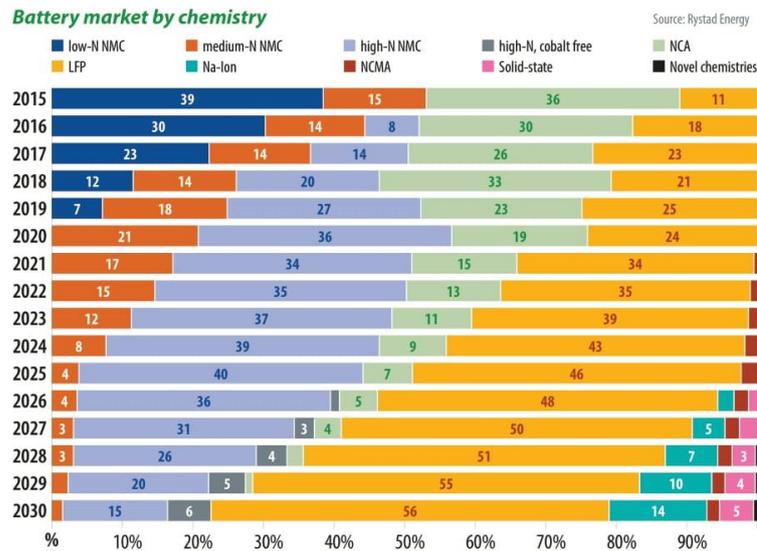


Figure 15 : Parts de marché de différents matériaux d'électrodes positives et prédiction à partir de 2021

Les matériaux d'électrode positive de la famille des oxydes lamellaires lithiés (NMC et NCA) sont largement utilisés dans les véhicules électriques pour leurs bonnes performances électrochimiques et représentent plus de 50 % du marché actuel.

1.2.3 Oxyde lamellaire $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) comme matériau d'électrode positive

1.2.3.1 Méthodes de synthèse

Les matériaux d'électrode positive de type $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) sont généralement préparés par co-précipitation ou en voie solide. Les protocoles standards de ces deux méthodes sont présentés (Figure 16).

La méthode par co-précipitation consiste à faire précipiter des sels de nickel, cobalt et manganèse pour former un matériau $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$. Cette précipitation est réalisée en milieu aqueux à pH contrôlé. Les particules de $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$ sont ensuite filtrées, lavées et séchées avant d'être calcinées en présence de sel de lithium pour former le matériau final $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$.

La méthode par synthèse solide consiste à broyer les sels de métaux de transition et de lithium ensemble pour réaliser un mélange intime. Le mélange ainsi obtenu est ensuite traité thermiquement sous air pour obtenir $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$.

Modifier les températures et les durées des traitements thermiques permet de faire varier la morphologie des particules obtenues.

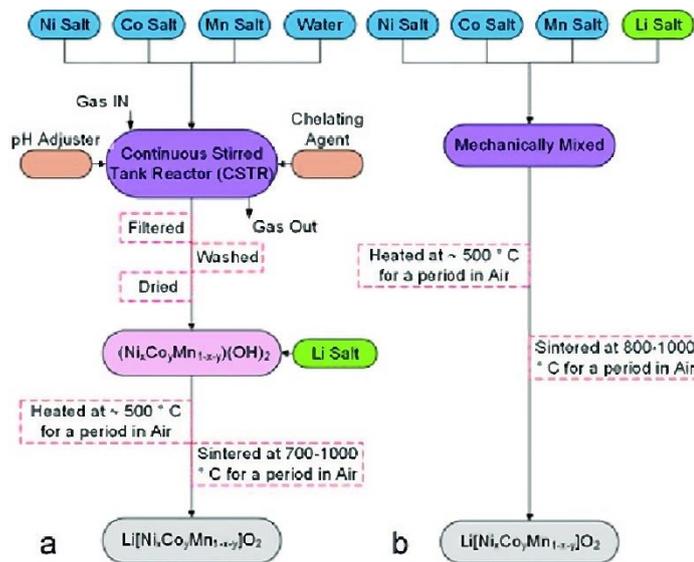


Figure 16 : Processus de synthèse de NMC a) par co-précipitation b) en voie solide ²⁰

Les travaux de Malik *et al.* comparent ces deux méthodes de synthèse ²⁰ :

Co-précipitation	
Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Transposition à grande échelle aisée • Contrôle des paramètres de synthèse aisé • Haute densité tapée des poudres produites • Obtention d'un mélange homogène des éléments à l'échelle atomique 	<ul style="list-style-type: none"> • Précision élevée des paramètres de synthèse requise pour obtenir les propriétés désirées • L'utilisation d'hydroxyde comme précurseurs (la méthode la plus souvent utilisée) requiert un procédé sous une atmosphère inerte ce qui augmente les coûts par rapport à une méthode à l'air. • Production d'une grande quantité d'effluents à retraiter

Voie solide	
Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Procédé très simple 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiert une quantité d'énergie (mélange mécanique) et de temps importants

La méthode par coprécipitation étant la seule méthode permettant la synthèse de matériaux de morphologie contrôlée, celle-ci est la plus utilisée en industrie.

1.2.3.2 Structures et compositions

A. Structure

Les matériaux $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) sont généralement synthétisés sous forme de polycristaux, composés de particules primaires de quelques centaines de nanomètres agrégées en particules secondaires de diamètre de l'ordre de 10 μm . La Figure 17 montre la morphologie de ces particules.

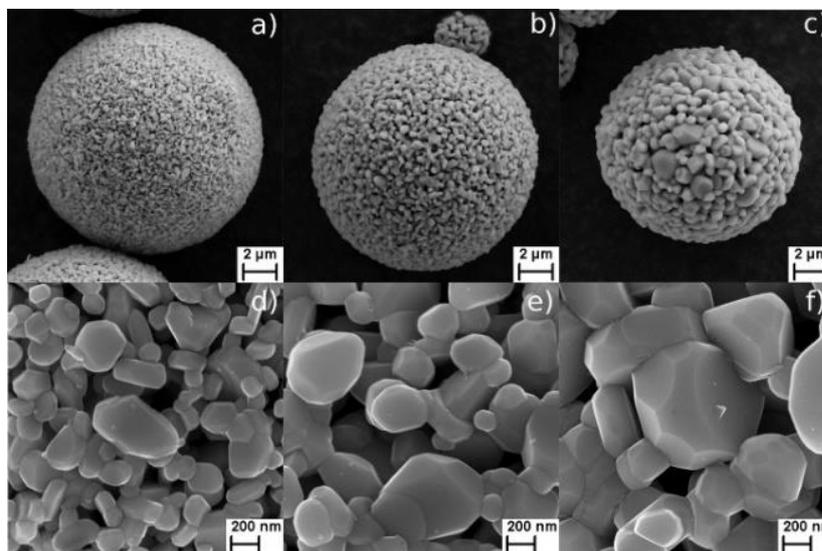


Figure 17 : Clichés de microscopie électronique à balayage de particules de NMC111 ²¹

$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $x + y + z = 1$, est un oxyde lamellaire lithié cristallisant dans une maille trigonale avec le groupe d'espace $166 R\bar{3}m$. Cette structure est obtenue par un agencement en feuillets d'octaèdres constitués d'un atome de métal de transition entouré de six atomes d'oxygène (Figure 18).

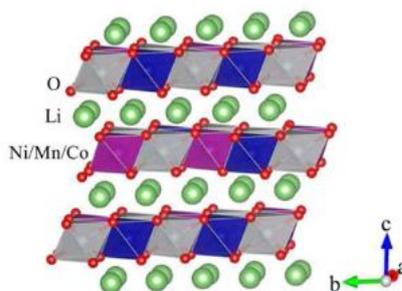


Figure 18 : Structure cristallographique de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ²²

Les ions lithium présents dans la structure vont pouvoir s'insérer et se désinsérer entre ces feuillets lors des réactions rédox. Les atomes de nickel, manganèse et cobalt sont répartis de manière aléatoire au centre des octaèdres. Dans le cas d'un matériau de type NMC, la structure cristallographique n'évolue pas significativement avec l'évolution des proportions des différents matériaux de transition.

La notation NMCXYZ permet donc de décrire des NMC de compositions variées (X, Y, et Z correspondant aux proportions relatives des métaux de transition dans la structure). Par exemple, NMC111 contient un tiers de chaque métal de transition et NMC532 à 50 % de nickel, 30 % de manganèse et 20 % de cobalt.

B. Effet de la composition sur les performances

L'énergie de liaison entre les métaux de transition et leurs environnements varie d'un élément à l'autre tel que : $E_{Mn} > E_{Co} > E_{Ni}$. Le manganèse forme des liaisons ioniques fortes avec les atomes d'oxygène comparé au cobalt et au nickel. Ces fortes liaisons vont protéger le matériau face à des réactions secondaires indésirables et avoir pour effet de stabiliser le matériau. Le nickel forme des liaisons faibles avec les atomes d'oxygène comparé au manganèse et cobalt. Cette diminution de l'énergie de liaison diminue la « rigidité » de la structure et facilite l'insertion et la désinsertion du lithium.^{23,24}

Contrairement au nickel et au manganèse qui affectent les performances du NMC principalement par leurs énergies de liaison avec les oxygènes environnants, l'effet du cobalt sur les performances de la NMC est surtout lié à sa configuration électronique et à la nature de ses électrons de valence.²⁵ L'énergie nécessaire à un électron de valence pour passer dans la bande de conduction est plus faible pour le cobalt que pour le nickel ou le manganèse. Cette caractéristique permet une meilleure conductivité électronique, améliorant ainsi le transfert de charge, et donc le comportement en puissance du matériau.

La Figure 19 a) illustre ces différentes énergies de liaison et la partie b) l'évolution des performances associées à différentes compositions de NMC.

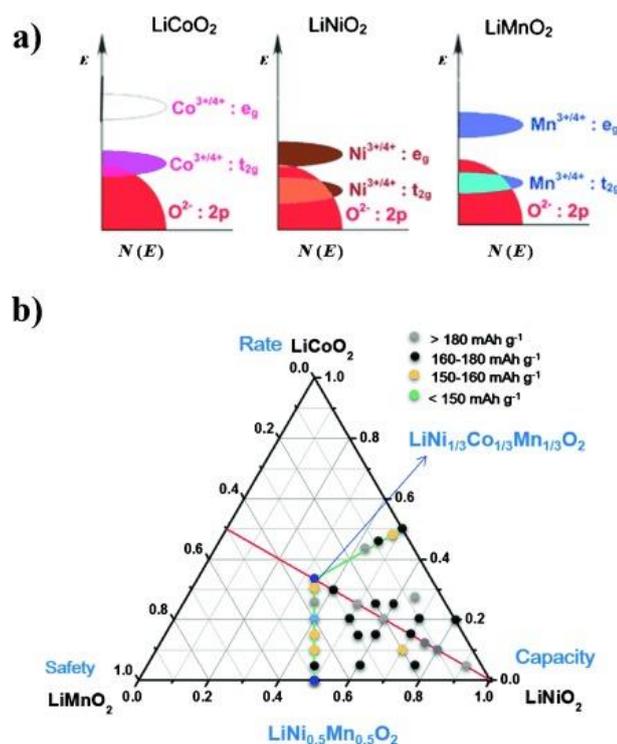


Figure 19 : a) Niveau d'énergie des électrons des métaux de transition contenus dans les NMC b) Évolution des performances électrochimiques et de la stabilité des NMC en fonction de leur composition.²⁶

Lors de la conception de matériaux NMC, les performances électrochimiques ne sont pas les seuls paramètres à analyser. Il faut aussi considérer les contraintes économiques et les enjeux géopolitiques. Les trois métaux de transition ne sont pas égaux en termes de prix et d'accessibilité. Le cobalt est un élément critique coûteux dont le prix est très fluctuant alors que le manganèse est abondant. Pour ces raisons, la tendance actuelle consiste à diminuer la part en cobalt. La volonté d'augmenter

l'autonomie encourage l'utilisation de matériau NMC riche en nickel, mais sans solutions apportées aux pertes en stabilité et en performances.

La Figure 20 montre que, dans des conditions de cyclage identiques, la capacité des NMC augmente avec leur teneur en nickel. Les densités d'énergie atteintes par les matériaux Ni-rich sont très intéressantes comparées aux autres matériaux sur le marché. Cependant, augmenter la proportion de nickel dans la structure NMC résulte en une augmentation de la réactivité du matériau vis-à-vis des mécanismes de dégradation.^{23,27} La Figure 21 illustre le fait que, lorsque la proportion de nickel dans le NMC augmente, la température à laquelle la structure subit une transition vers une phase indésirée diminue.

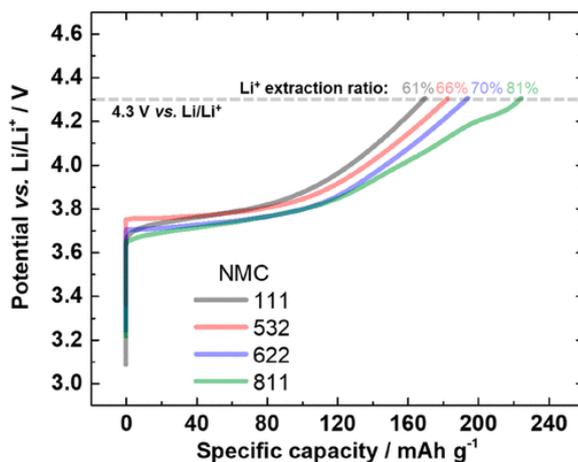


Figure 20 : Comparaison de capacités spécifiques de différentes compositions de NMC ²⁸

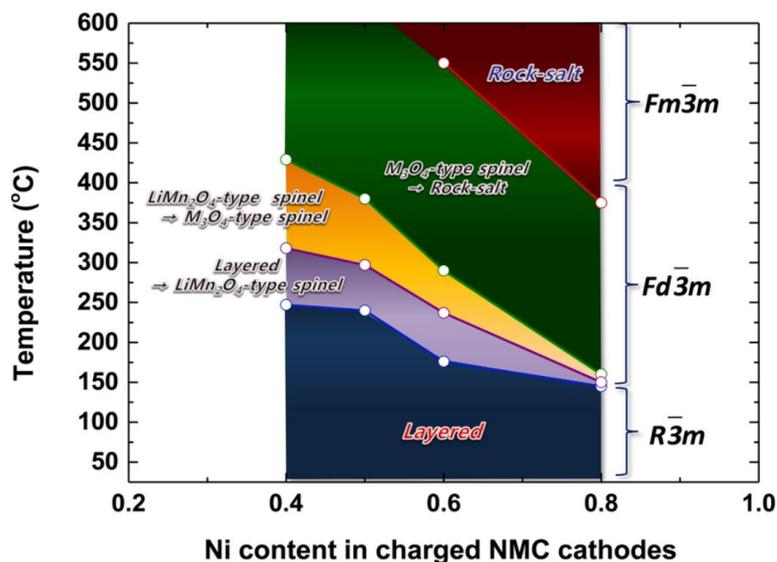


Figure 21 : Transition de phase du matériau d'électrode NMC dans l'état chargé (délithié) en fonction de sa composition ²⁹

1.2.3.3 Limitations et mécanismes de dégradation

Les matériaux Ni-rich possèdent des propriétés de cœur intéressantes et une réactivité indésirable. De nombreuses méthodes de modification de leur surface ont été développées (*coating*, *doping*, *core-shell*, monocristaux, modification de la morphologie...). Ces méthodes aspirent à protéger

le matériau d'électrode positive des différents mécanismes de dégradation qui l'affectent et à augmenter sa conductivité ionique et électronique sans détériorer ses propriétés de cœur.

La Figure 22 présente l'ensemble des mécanismes de dégradation affectant l'électrode positive, dont les principaux affectant directement le matériau d'électrode positive.

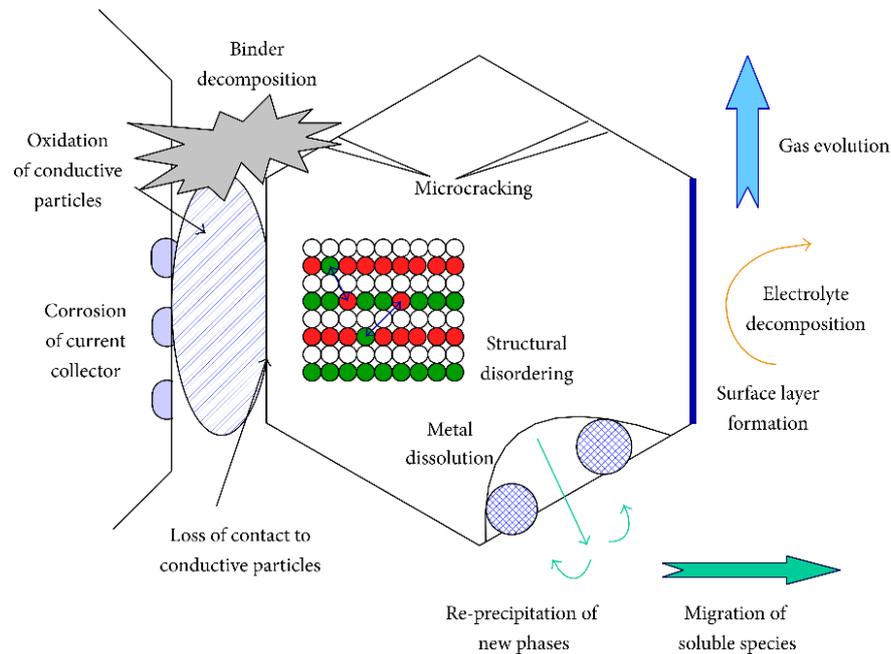


Figure 22 : Mécanismes de dégradation affectant l'électrode positive d'un accumulateur contenant NMC en matériau d'électrode positive ³⁰

Les principaux mécanismes de dégradation affectant les matériaux d'électrodes positives de type oxyde lamellaire lithié sont :

- L'apparition et la propagation de micro-fractures : la présence ou l'absence de lithium dans une maille affecte les dimensions de celle-ci. La Figure 23 montre l'évolution de ces dimensions à différents états de lithiation (State Of Charge : SOC) au cours du processus de charge et décharge (déformation de 1,3 % en volume entre l'état déchargé et l'état chargé).

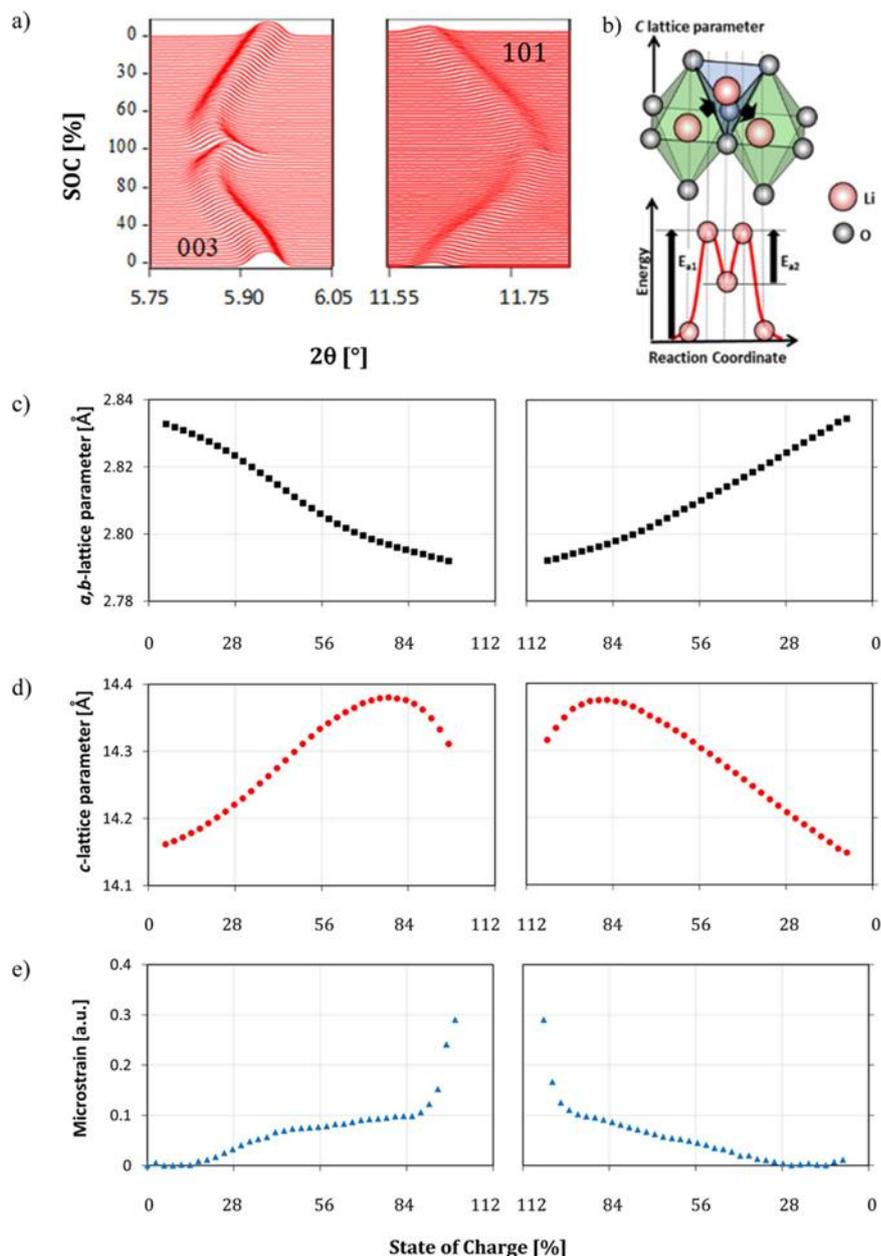


Figure 23 : (a) données de diffraction des poudres par synchrotron en mode operando de NMC622 lors du premier cycle charge/décharge, (b) le mécanisme de migration du Li dans NMC622 proposé, et (c–e) les changements dans les paramètres de maille a, b et c et la micro-contrainte lors de la charge et de la décharge de NMC622, respectivement.³¹

Ce phénomène peut mener à la formation de deux types de micro-fractures :

- Inter-granulaire : La variation des dimensions des cristallites peut causer la séparation des cristaux de NMC (Figure 24 a), augmentant ainsi la surface exposée à l'électrolyte. Cette augmentation de la surface des particules exacerbe les problématiques de dégradation, ce qui accélère le vieillissement et peut causer un isolement de fragments de NMC du réseau percolant (formation d'îlots inactifs). Les variations volumiques peuvent aussi détacher les particules secondaires du liant et du collecteur de courant, rendant le transport de charge plus difficile.
- Intra-granulaire : La variation des paramètres de maille mène à la formation de contraintes mécaniques lorsque les ions lithium ne sont pas répartis homogènement au sein d'une cristallite. Ces contraintes mécaniques peuvent entraîner la formation de fractures au sein des cristallites (Figure 24

b). Ces fractures vont diminuer la conduction ionique du matériau d'électrode positive en coupant les chemins de diffusion du lithium.

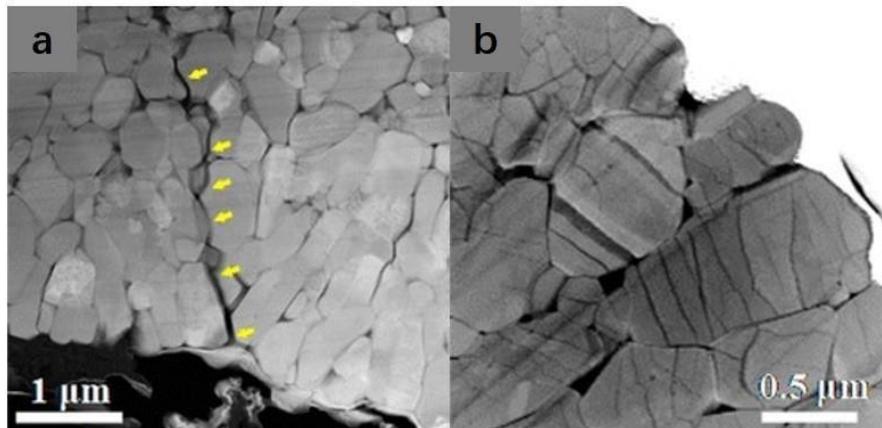


Figure 24 : Morphologies de particules de NMC après 100 cycles obtenues par imagerie MEB a) Fractures intergranulaires et b) fractures intra-granulaires ³²

- Désordre structural : Au cours du cyclage et particulièrement à l'état chargé, il est possible que des cations métalliques se déplacent dans les sites vacants de lithium. Le cation le plus susceptible de s'insérer dans les sites des ions Li⁺ est Ni²⁺. La présence de nickel dans les sites du lithium diminue le nombre de lithium pouvant se réinsérer, limite la diffusion au sein des plans en bloquant certains des sites et transforme la structure lamellaire en structure spinelle puis rock salt qui est moins favorable à la diffusion du lithium (Figure 25).
- Libération de gaz : La décomposition de l'électrolyte va entraîner une libération de gaz tel que CO₂ et CO. Certains des mécanismes comme la transition d'une phase lamellaire à une phase spinelle puis rock salt peuvent aussi libérer des molécules de gaz (O₂). Ces émissions entraînent un gonflement de l'accumulateur, engendrant des problèmes de sécurité (Figure 25).

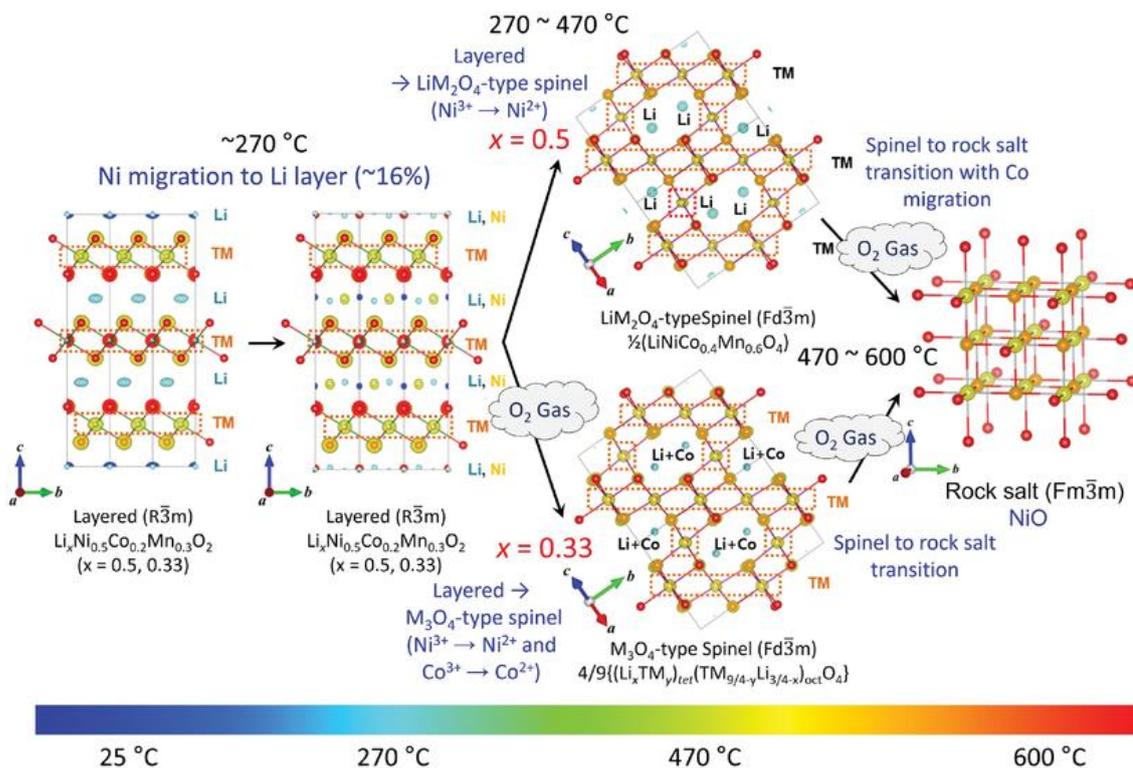


Figure 25 : Libération d'oxygène lors des dégradations structurels de NMC ³³

- Dissolution des métaux de transition : L'électrolyte dans l'accumulateur subit des réactions parasites. Par exemple, des traces d'eau (H_2O) peuvent réagir avec l'électrolyte ($LiPF_6$) et former de l'acide fluorhydrique (HF). Certains de ces produits indésirables réagissent avec les métaux de transition constituant la NMC et conduisent à leur dissolution dans l'électrolyte.
- Formation d'une couche indésirable en surface : certains composés issus de phénomènes de dégradation présents dans l'électrolyte réagissent ou se déposent à la surface de la NMC. La couche formée est appelée la « Cathode Electrolyte Interphase (CEI)».

Ces mécanismes de dégradation et leurs conséquences vont interagir entre eux de manière complexe. La Figure 26 présente ces interactions ainsi que leurs effets sur les performances de l'accumulateur.

Celle-ci montre notamment que :

- Les nombreux différents phénomènes de dégradation ne sont pas indépendants, par exemple, la décomposition de l'électrolyte est causée par la libération d'oxygène, la croissance de l'interface électrolyte/électrode-positive et celle de la électrolyte/électrode-négative.
- Observer une perte en puissance ou en capacité ne permet pas d'identifier une cause unique sans caractérisations supplémentaires.

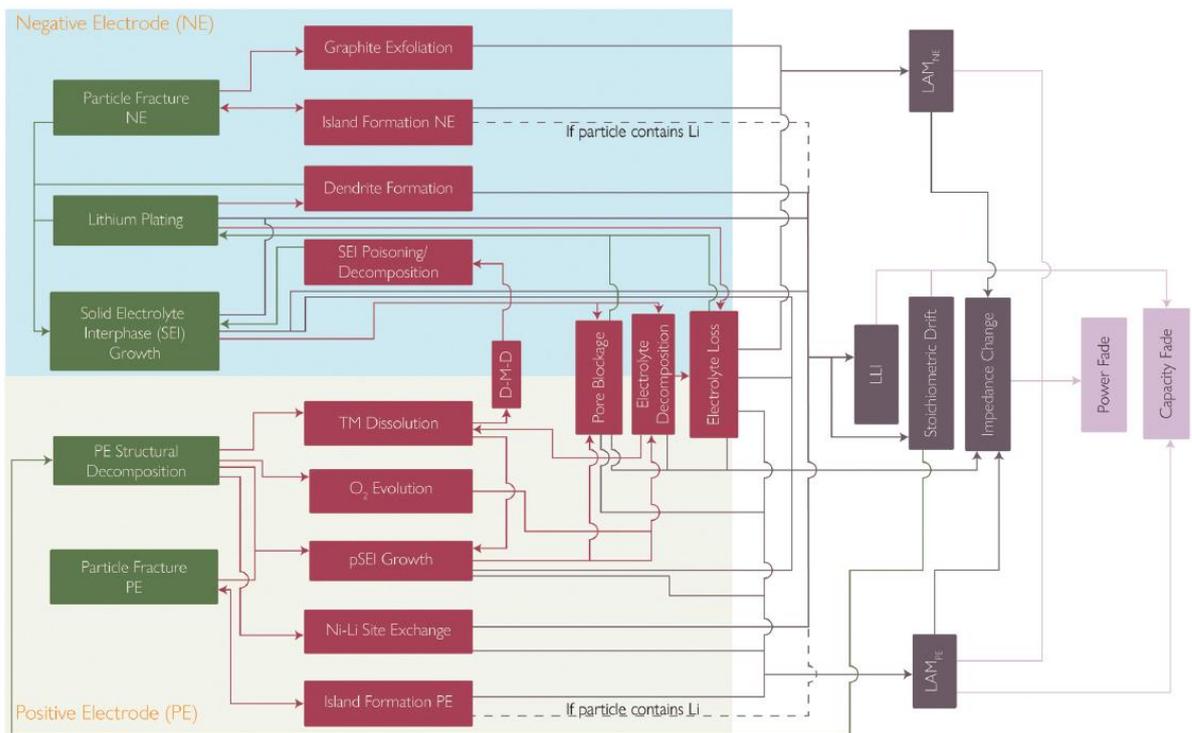


Figure 26 : Interactions entre les différents mécanismes de dégradation et effets sur les performances électrochimiques de l'accumulateur ³⁴

Les procédés de dégradation sont responsables de la perte en performances lors du vieillissement calendaire (sans utilisation) et durant le cyclage. Ces dégradations impactent les performances en diminuant la capacité des matériaux et réduisant la puissance (en augmentant la résistance).

Les traitements de surface sont une des solutions apportées aux dégradations affectant les particules NMC. Ils doivent limiter les pertes en performances de l'accumulateur en empêchant ou réduisant l'ampleur des mécanismes de dégradation et leurs conséquences. Cette protection doit aussi maintenir les performances initiales dans le volume.

1.3 Les recouvrements (coatings) sur les matériaux d'électrode positive

1.3.1 Introduction

Les méthodes de protection surfacique ont été utilisées à des fins de protection électrochimique depuis environ deux siècles (protection de cathode par Sir Humphry Davy en 1824). Ainsi, les traitements de surface visant à améliorer les performances des matériaux d'électrode positive ont été réalisés dès leurs premiers développements.³⁵ De nos jours, une part importante des matériaux actifs ont une surface modifiée.

Le recouvrement est l'une des méthodes de traitement surfacique les plus courantes du domaine. Dans le contexte des matériaux de batterie, les termes *coating* ou revêtement sont employés pour désigner la présence en surface d'un dépôt de composition différente du cœur.

Contrairement au dopant, nouvel élément chimique présent en faible quantité et de façon homogène dans le cœur du matériau d'électrode positive, la transition de composition entre le matériau actif recouvert et le coating est abrupte. Les caractéristiques généralement recherchées pour un coating est une épaisseur homogène et faible, mais suffisante pour la protection (de l'ordre de 10 nm).

Comme les coatings ont un effet significatif sur les propriétés surfaciques des matériaux recouverts, ils sont particulièrement adaptés à des matériaux actifs dont les propriétés de surface sont problématiques. C'est pourquoi les oxydes lamellaires lithiés riches en nickel (Ni-rich) ou en lithium (Li-rich) sont souvent sujets à un recouvrement.

1.3.2 Principaux procédés de recouvrement

En raison des différentes contraintes sur la qualité du dépôt, la modularité chimique, les coûts et la transposition à grande échelle, de nombreuses méthodes de recouvrement ont été mises au point. Une des manières pour classer ces méthodes est de les distinguer par le milieu dans lequel le dépôt est réalisé : solide, liquide ou gaz (Figure 27).

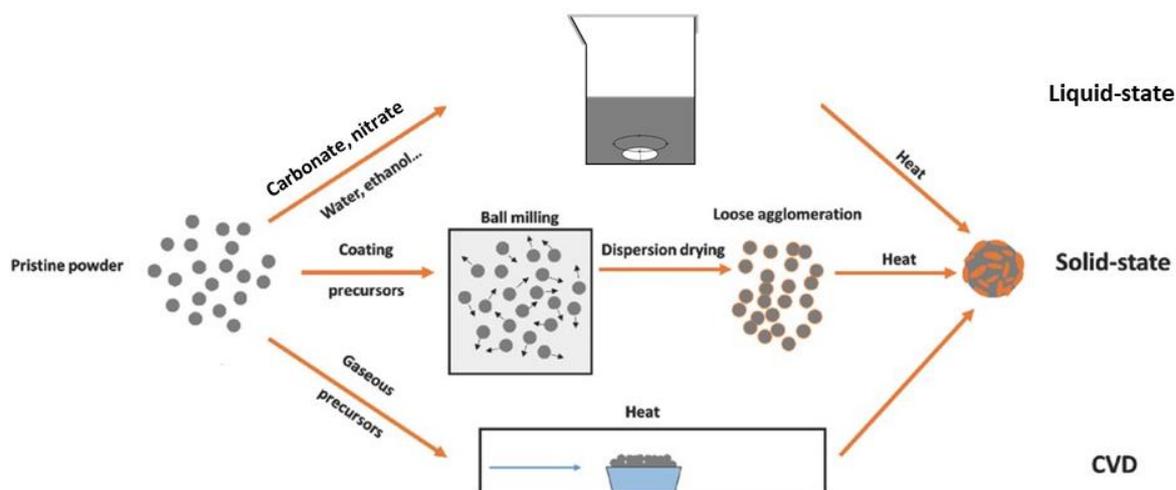


Figure 27 : Comparaison des principaux procédés de recouvrement (adaptée de Xiao et al. ³⁶)

1.3.2.1 Recouvrement en voie liquide

Les recouvrements en voie liquide réunissent l'ensemble des méthodes réalisées dans un solvant. L'eau est l'un des solvants les plus utilisés, mais de nombreux protocoles utilisent aussi des solvants anhydres.

Le mode opératoire standard d'un recouvrement en voie liquide est le suivant :

1. Préparation d'une solution contenant le solvant et le précurseur dissous
2. Dispersion du matériau actif dans la solution
3. Dépôt des précurseurs dissous sur le matériau actif (par cristallisation, précipitation ou en sol-gel)
 - Un dépôt par **cristallisation** est réalisé en évaporant ou refroidissant le solvant pour permettre la cristallisation du matériau dissous à la surface du matériau actif. Le matériau déposé est généralement un sel à base d'anions inorganiques (carbonate, sulfate, nitrate...).
 - La méthode de dépôt par **précipitation** met en jeu l'ajout de réactifs qui précipitent directement sur la surface du matériau actif. Cette méthode permet de former un coating solide qui adhère à la surface.
 - La stratégie **sol-gel** utilise une réaction entre le précurseur organométallique et l'eau pour former un hydroxyde. Les hydroxydes se lient ensuite les uns aux autres pour former un réseau qui adhère à la surface du matériau actif. (Figure 27)
4. Récupération du matériau recouvert par élimination du solvant (par filtration ou évaporation)

Un traitement thermique ou une calcination est utilisé pour transformer le dépôt en matériau de coating à la surface du matériau actif. Le traitement thermique permet aussi la formation de liaisons, souvent ioniques ou covalentes, entre le recouvrement et le matériau actif. Les recouvrements en voie liquide sont des méthodes généralement peu coûteuses, rapides et permettant de déposer une grande variété de matériaux de surface. Les limites de ces méthodes sont cependant le manque de contrôle de l'épaisseur du recouvrement et les possibles réactions entre le solvant et le matériau actif. Il ne semble notamment pas avoir de consensus sur la réactivité entre les NMC Ni-rich et l'eau. Certains articles décrivent des pertes en performances électrochimiques suite à un contact avec l'eau alors que d'autres observent des gains.³⁷⁻⁴⁰

1.3.2.2 Recouvrement en voie solide

Les recouvrements en voie solide correspondent aux méthodes n'utilisant ni solvant, ni gaz, pour recouvrir le matériau actif. Les procédés en voie solide sont généralement simples, rapides et peu coûteux en raison du faible nombre d'étapes habituellement mis en jeu. Le coating est obtenu par un mélange entre les particules du matériau actif à recouvrir et des particules de dimensions inférieures. (Figure 28).

Lorsque les particules de recouvrement entrent en contact avec la surface du matériau actif, elles forment des liaisons de Van der Waals et électrostatiques.⁴¹ En raison de la petite dimension des particules déposées, ces liaisons faibles sont suffisantes pour garantir l'adhésion. Cependant, en raison de l'utilisation de particules solides nanométriques, le recouvrement obtenu a une forte porosité. Celle-ci a pour effet de diminuer la densité du matériau (et donc la densité d'énergie du matériau d'électrode). Cette diminution peut aussi avoir des effets néfastes sur le bon contact entre l'électrolyte et le matériau d'électrode.

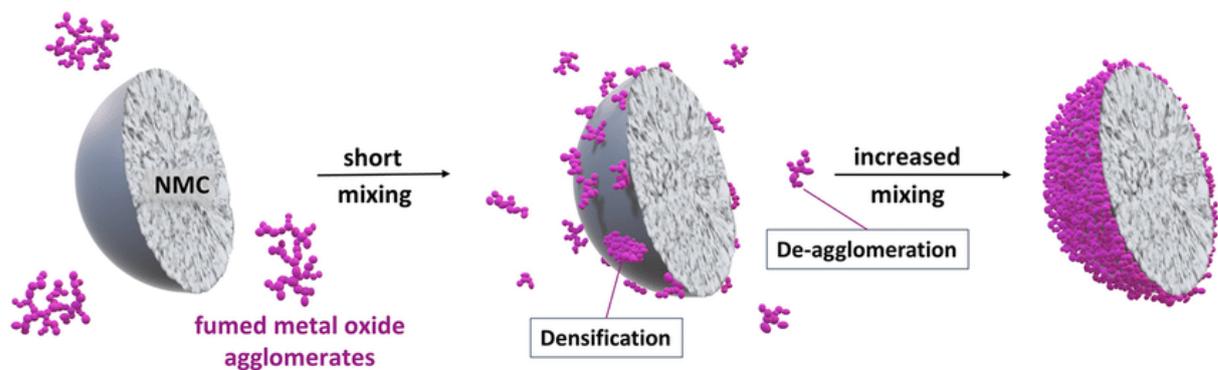


Figure 28 : Exemple de recouvrement en voie solide ⁴²

1.3.2.3 Recouvrement en milieu gazeux

Les méthodes de recouvrement en milieu gazeux telles que la *Chemical Vapor Deposition (CVD)* et l'*Atomic Layer Deposition (ALD)* consistent à déposer des particules à partir de précurseurs à l'état gazeux à la surface du matériau actif. Ces méthodes permettent d'obtenir des coatings fins et homogènes, mais sont souvent lentes et coûteuses.

- Chemical Vapor Deposition (CVD) : Cette méthode permet le dépôt (généralement à haute température) de particules à partir de précurseurs à l'état gazeux sur la surface du matériau actif (Figure 29). Ces particules vont réagir à la surface du substrat pour former le coating.

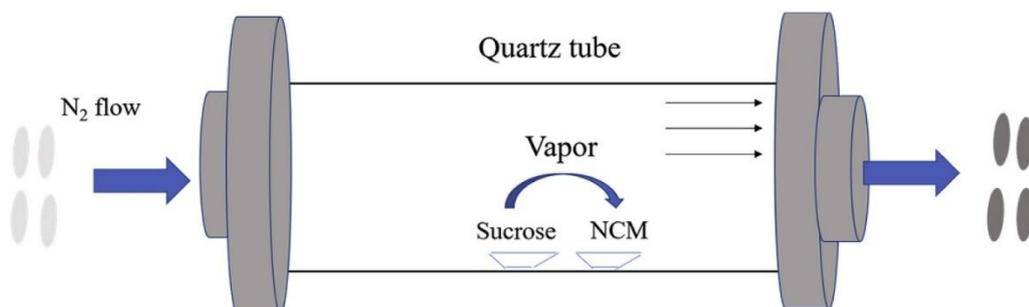


Figure 29 : Protocole de recouvrement de NMC d'un coating de carbone par Chemical Vapor Deposition à 550 °C ⁴³

- Atomic Layer Deposition (ALD) : Les particules dans l'état gazeux réagissent de manière auto-limitante avec la surface du matériau actif. Cette caractéristique permet de déposer une à une des couches homogènes d'épaisseur connue (généralement atomique) sur l'ensemble de la surface. (Figure 30)

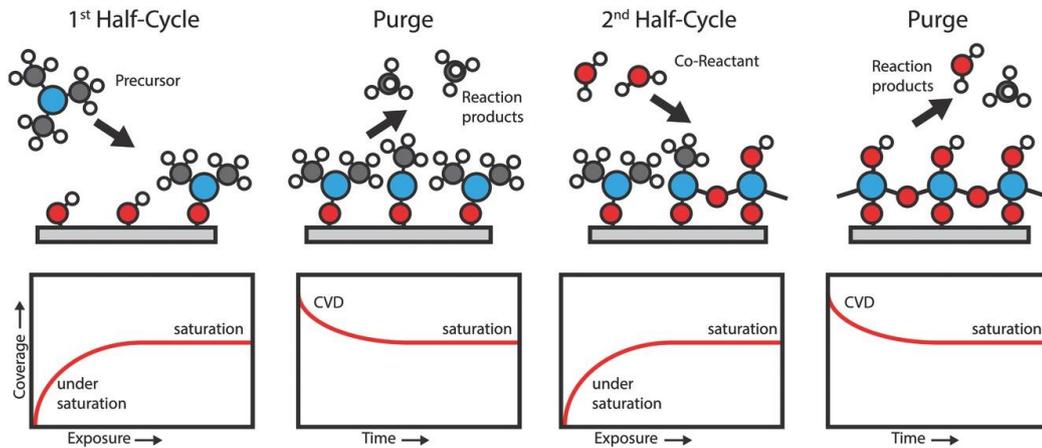


Figure 30 : Explication des différentes étapes mises en jeu lors du dépôt d'un coating par Atomic Layer Deposition ⁴⁴

1.3.2.4 Comparaison des différents procédés de recouvrement

Pour réaliser un coating, plusieurs aspects vont devoir être pris en compte lors de la sélection de la méthode de recouvrement. En effet, la méthode utilisée doit être compatible avec les matériaux actifs, ne pas provoquer de dégradation, mais également permettre un dépôt de bonne qualité et engendrer des coûts (prix, vitesse et *scalability*) et un impact environnemental acceptables. Le Tableau 1 compare ces différentes méthodes selon certaines de ces caractéristiques et montrent que les recouvrements en milieu liquide représentent un bon compromis expliquant leur très large utilisation industriellement.

Tableau 1 : Avantages (+) et inconvénients (-) de différentes méthodes de recouvrement

	Qualité/homogénéité du dépôt	Modularité chimique	Coûts	Impact environnemental
Liquide H2O	=	-	+	+
Liquide anhydre	=	=	=	-
Solide	-	+	+	+
Gaz	+	+	-	+

1.3.3 Matériau de recouvrement

Depuis l'invention de batteries utilisant des matériaux d'électrodes positives composées d'oxydes lamellaires en 1980, de nombreux travaux visent à développer des méthodes de recouvrement de surfaces performants. Grâce au nombre considérable d'études sur ce sujet, plusieurs familles de

matériaux de coatings ont été identifiées comme particulièrement efficaces sur les oxydes lamellaires lithiés (Figure 31). La sélection du matériau de surface influence la stabilité du matériau d'électrode positive recouvert, sa conductivité et les méthodes de recouvrement envisageables.

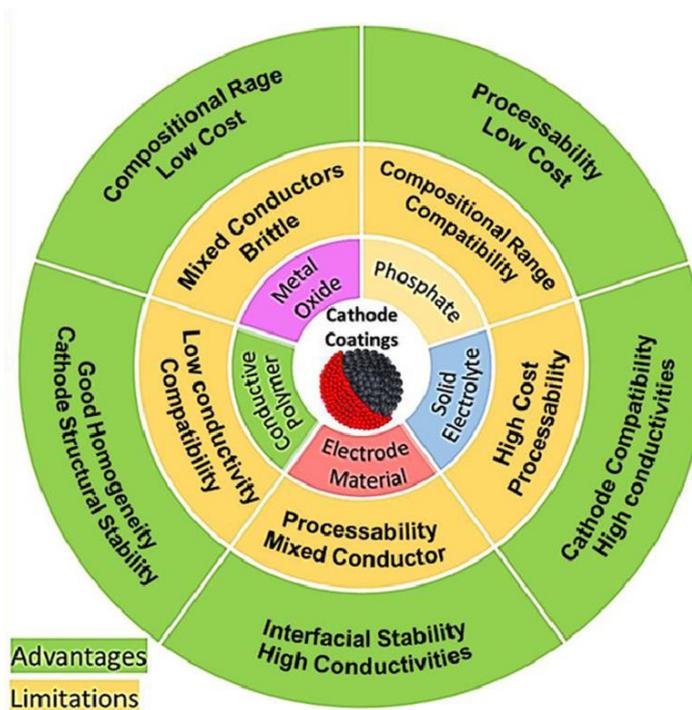


Figure 31 : Différentes familles de matériaux de revêtement, leurs avantages et leurs limitations ⁴⁵

1.3.3.1 Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont les coatings les plus étudiés et les plus employés en industrie. Ils sont décrits comme des matériaux avec une grande stabilité électrochimique, ce qui leur permet de protéger la surface du matériau actif de l'électrolyte. Cette stabilité électrochimique est la conséquence d'un état de valence stable à température ambiante. Leurs contacts avec l'électrolyte sont donc préférables à celui du matériau actif nettement plus réactif. De plus, le recouvrement du matériau actif par cette famille de matériau est aisé et peu coûteux.

Cependant, leur forte stabilité les rend inactifs électrochimiquement et en fait de très mauvais conducteurs de charges. Leur présence en surface devrait donc avoir un effet néfaste sur les performances en puissances et à haut régime.

Les recouvrements d'oxydes métalliques efficaces sont donc des coatings homogènes sur l'ensemble de la surface du matériau actif, d'une épaisseur fine, mais suffisante pour protéger le matériau actif de l'électrolyte (de l'ordre de 10 nm). Les oxydes métalliques les plus communément utilisés sont Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , MnO_2 et TiO_2 .⁴⁶⁻⁵³ La Figure 32 illustre l'effet que peut avoir un coating d'oxyde métallique sur un matériau d'électrode positive, avec comme exemple un coating de SiO_2 sur $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_2$. Ces travaux montrent que le coating fin de SiO_2 a pour effet d'empêcher la décomposition de l'électrolyte, la dissolution des ions métallique et la réaction du matériau d'électrode positive avec l'acide fluorhydrique présent dans l'électrolyte. L'échantillon recouvert de 1 %_{mass} de SiO_2 présente aussi une rétention en capacité bien supérieure à celle du matériau sans recouvrement.

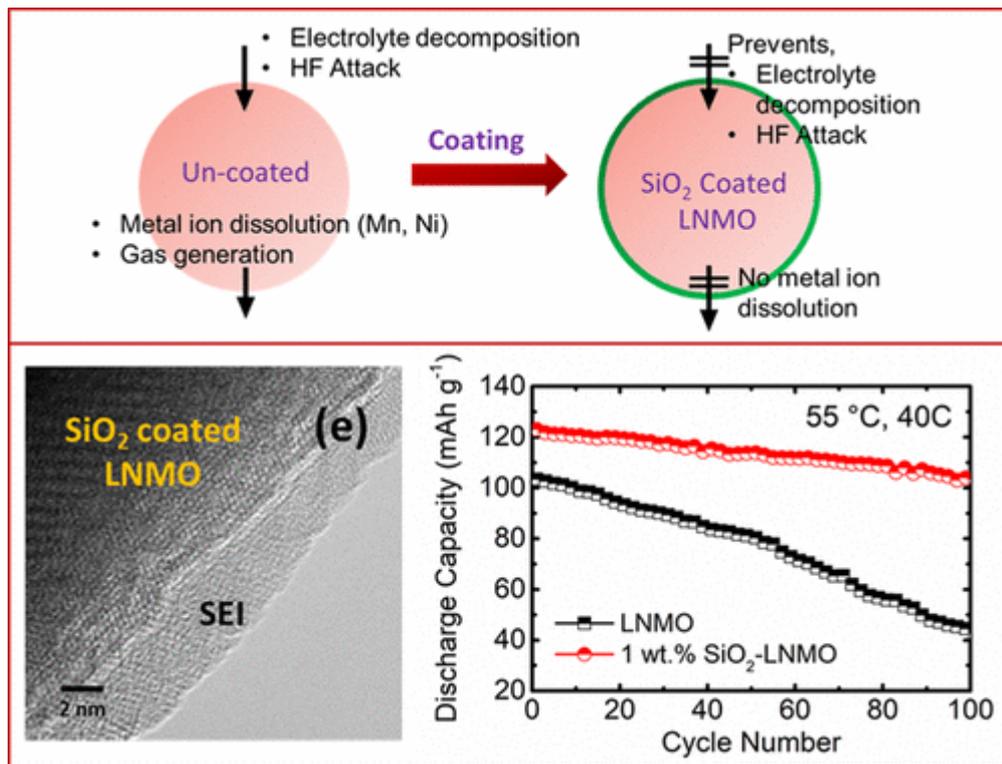


Figure 32 : Résumé graphique des travaux de Nisar *et al.* sur un coating de SiO₂ sur LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₂⁵¹

1.3.3.2 Phosphate

L'ajout d'un coating contenant du phosphate crée des interactions avec le matériau actif affectant les performances du composé final.⁵⁴ La liaison forte P=O permet au coating de stabiliser thermiquement le matériau recouvert et de servir de barrière physique entre le matériau actif et l'électrolyte.⁵⁵⁻⁵⁷ Par ailleurs, la forte affinité du phosphore pour l'oxygène limite la libération de celui-ci (O₂) en surface du matériau actif. Certains travaux étudiant un coating phosphaté ont aussi observé l'augmentation du potentiel opérationnel et une amélioration de la conductivité.⁵⁸⁻⁶¹ Contrairement aux oxydes métalliques non lithiés toujours mauvais conducteurs ioniques et électroniques, la conductivité des matériaux phosphates peut être élevée en fonction du degré d'oxydation de l'espèce chimique dans le coating.

Tout comme les oxydes métalliques, le procédé de recouvrement des matériaux actifs par des coatings de phosphate est simple.

Les Figure 33 et Figure 34 montrent l'effet d'un recouvrement de 2,5 %_{massique} de Li₃PO₄ sur les propriétés structurales et électrochimiques de Li_{1,2}Mn_{0,6}Ni_{0,2}O₂. Elles montrent notamment la présence d'une couche fine riche en phosphore (P) à la surface de matériau traité ainsi qu'une amélioration de la rétention de capacité en cyclage.

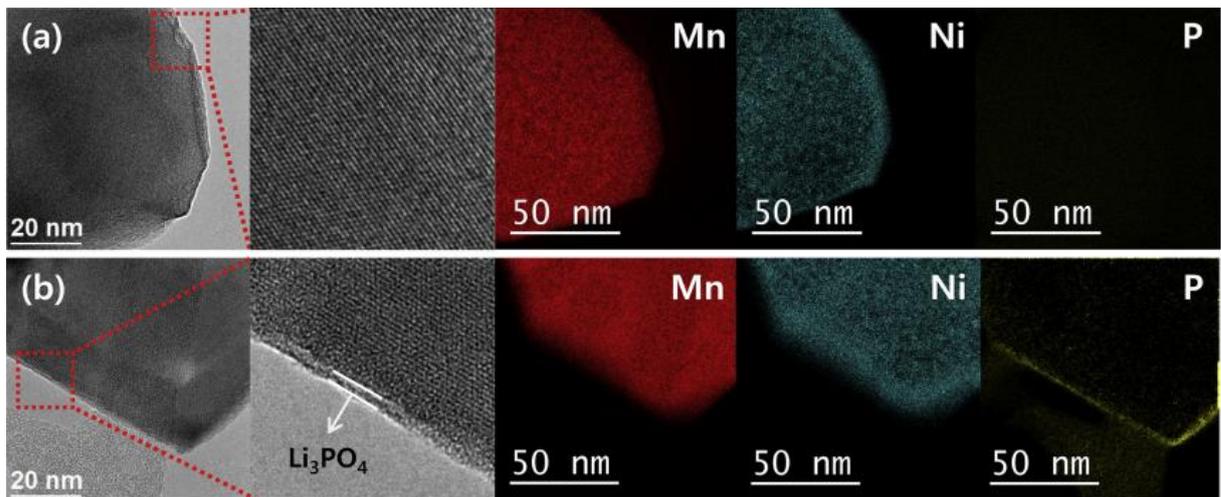


Figure 33 : Résultats d'analyses par MET à haute résolution et cartographies des énergies filtrées (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) a) avant et b) après recouvrement d'un coating de 2,5 %_{massique} de Li_3PO_4 ⁶¹

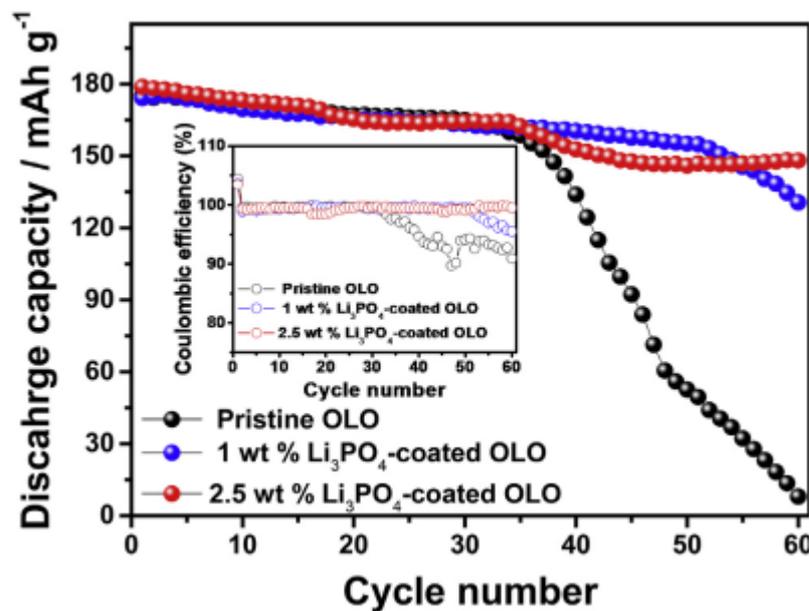


Figure 34 : Capacités en cyclage et efficacités coulombique à 60 °C des échantillons avant et après recouvrement d'un coating de Li_3PO_4 ⁶¹

1.3.3.3 Composés lithiés

Une autre catégorie de matériaux de recouvrement est celle des matériaux lithiés (généralement à base d'oxydes métalliques). Celle-ci regroupe des composés à forte conductivité ionique à température ambiante dont LiAlO_2 , LiNbO_3 , Li_2TiO_3 , Li_2ZrO_3 et Li_2SiO_3 .⁶²⁻⁶⁶

Parmi les différentes compositions de matériaux lithiés, les matériaux initialement développés en tant qu'électrolyte solide ont de bonnes propriétés électrochimiques. Plusieurs travaux se sont intéressés à ces compositions pour réaliser des coatings montrant notamment des résultats prometteurs avec $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_y$, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ et LiNbO_3 (Figure 35).⁶⁷⁻⁷¹

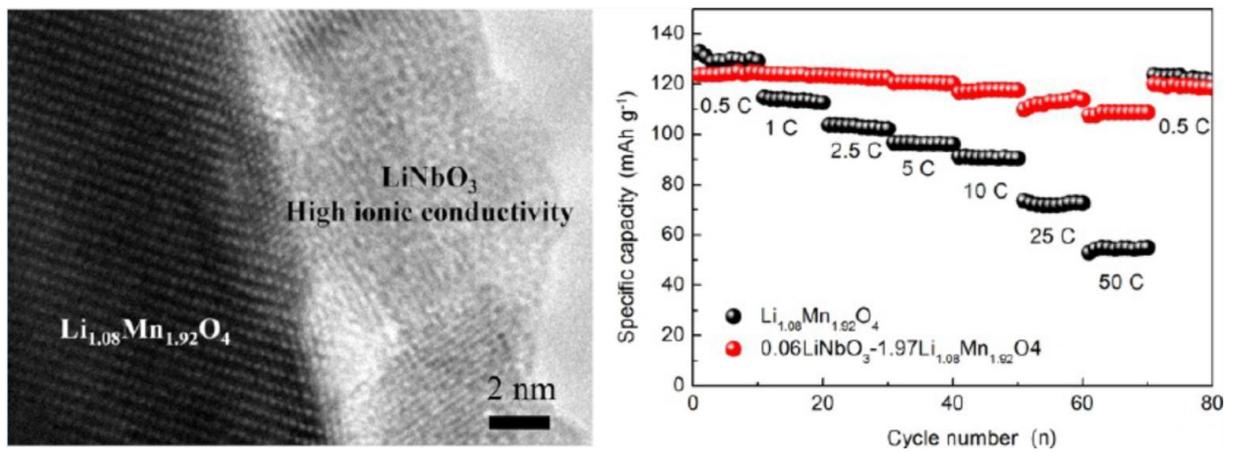


Figure 35 : Résumé graphique des travaux de Zhang *et al.* sur un coating de LiNbO_3 sur LiMn_2O_4 ⁷⁰

L'augmentation de la conductivité ionique de surface du matériau d'électrode positive recouvert améliore les performances en puissance. De plus, certaines compositions de conducteurs ioniques sont stables en contact avec les électrolytes solides (électrolyte solide céramique et oxyde métallique lithié) et forment une barrière physique entre le matériau actif et l'électrolyte. Cette barrière limite les réactions indésirables, empêche la formation de la CEI (interphase entre le solide et l'électrolyte) et améliore les performances en vieillissement.⁷² Certains travaux ont aussi montré que le gain en stabilité du matériau d'électrode positive permet d'obtenir de meilleures performances à haute température (55 °C).⁶²

Pendant, quand ces matériaux sont de mauvais conducteurs électroniques, un coating trop épais entrave la circulation des charges et entraîne une perte de performance. De plus, en fonction des revêtements souhaités, le procédé de mise en œuvre peut être délicat.

1.3.3.4 Matériaux d'électrode positive stables utilisés en tant que coating

Une variante aux composés lithiés sont les matériaux d'électrode positive utilisés en tant que coating. Ces matériaux sont particulièrement intéressants car ils possèdent par nature des canaux de diffusion pour le lithium et contribuent électrochimiquement à la capacité. Parmi la grande diversité de matériaux d'électrodes positives, certains d'entre eux ont une bonne stabilité vis-à-vis de l'électrolyte. Leur utilisation permet donc d'avoir une stabilité améliorée et une bonne conductivité surfacique sans pénaliser les performances du matériau global. Parmi les matériaux d'électrodes positives utilisés en tant que coating, les plus connus sont LiMn_2O_4 , Li_2MnO_3 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Li}_4\text{V}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_4$.⁷³⁻⁷⁸ La Figure 36 illustre les résultats des travaux de Wu *et al.* étudiant un coating de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinelle sur un matériau Li-rich. Ces travaux montrent notamment l'augmentation de la rétention de capacité à haut régime (entre C/10 et 10C) et en cyclage après le recouvrement.

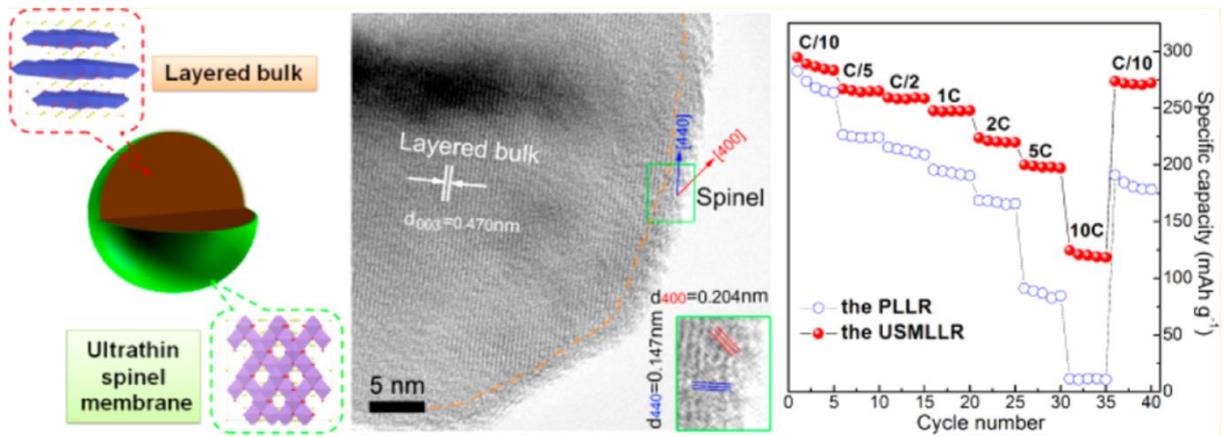


Figure 36 : Résumé graphique des travaux de Wu *et al.* sur un coating spinelle ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$) à la surface de $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$ (avec PLLR le matériau $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$ non traité et USMLLR l'échantillon recouvert d'un matériau spinelle ultra-fin) ⁷³

Cependant, leurs utilisations restent limitée en raison du prix relativement élevé des matériaux qui les composent, la nécessité d'une température élevée pour leur synthèse pouvant mener à la dégradation du matériau actif ainsi que la difficulté de former un coating fin et homogène.

1.3.3.5 Polymère conducteur

De nombreuses études ont montré que les polymères conducteurs tels que le polyimide, polypyrrole et poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) peuvent agir comme des matériaux de recouvrement performants (Figure 37 et Figure 38).⁷⁹⁻⁸² Leur dépôt sous forme de couche fine et homogène est cependant encore trop délicate pour une application commerciale.

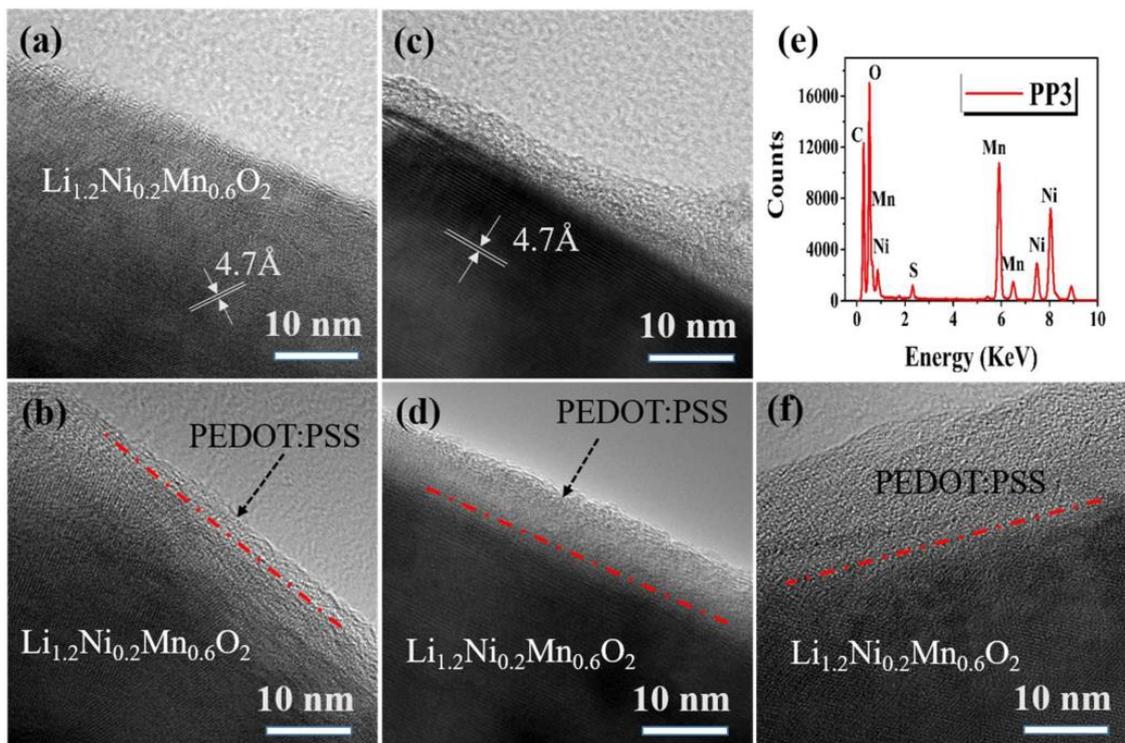


Figure 37 : Résultats d'analyses par MET en analyse haute résolution et EDX d'échantillons $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ a) avant recouvrement, et après recouvrement d'un coating de PEDOT:PSS b) 1 %massique ; c - d) 3 %massique ; e) mesures EDX pour l'échantillon 3 %massique f) 5 %massique ⁸²

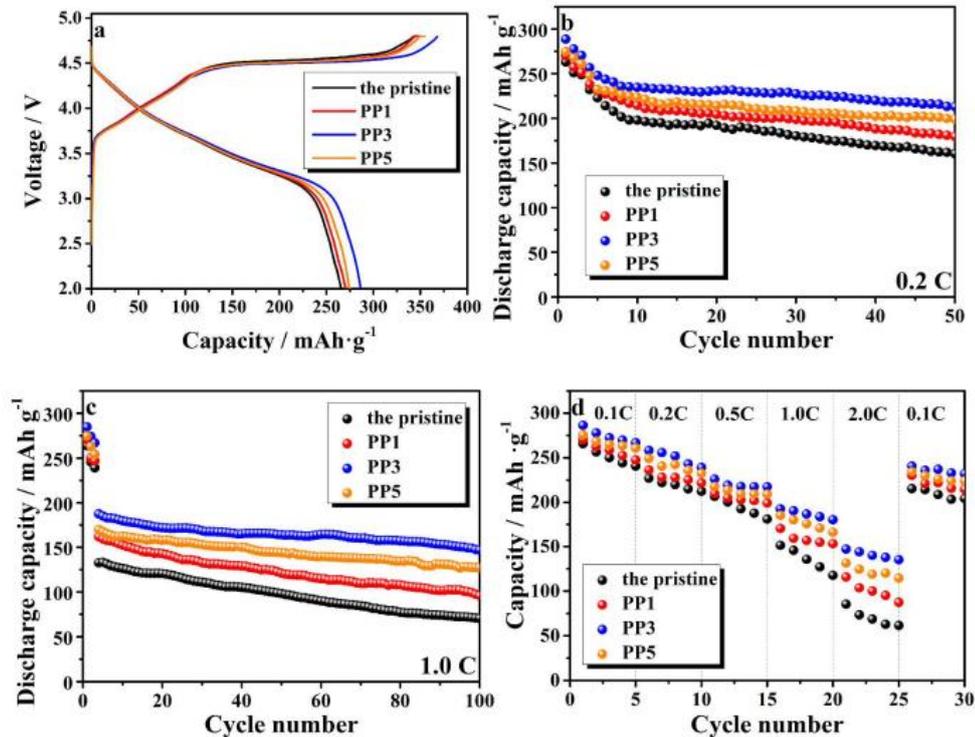


Figure 38 : Performances électrochimiques d'électrodes de $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ avant et après un recouvrement de PEDOT:PSS (PP%_{massique}) a) profils de charge/décharge initiale à 0,1 C b) capacités en cyclage à 0,2 C; c) capacités en cyclage à 1,0 C et d) performances à différents régimes ⁸²

La présence du matériau en surface permet d'améliorer l'interface entre le matériau d'électrode positive et l'électrolyte en limitant la formation d'espèces indésirables en surface. L'atténuation des mécanismes de dégradation surfacique a aussi pour effet de stabiliser le matériau à haute température (55 °C).⁸³ Les performances en puissance peuvent être améliorées grâce à leur conductivité élevée et les recouvrements peuvent être plus épais sans perte de performances significative.

Les polymères étant des matériaux pouvant se déformer facilement, ils sont moins sujets que les autres matériaux de coating aux problèmes de fracturation et de délamination lors des changements volumiques des particules durant le cyclage.

Une étude a aussi montré qu'il est possible de recouvrir la surface d'un matériau d'électrode positive d'un polymère hydrophobe pour protéger le matériau actif de l'eau.⁸⁴ Cela permet d'éviter la formation de résidus lithiés lors des étapes de stockage en environnement humide et au contact avec un électrolyte contenant des traces d'eau.

1.3.3.6 Autres matériaux de recouvrement

Les matériaux fluorés sont généralement formés à partir d'un oxyde métallique dont l'oxygène a été remplacé par un fluor lors d'une réaction avec HF. Ces matériaux forment de bons coatings puisqu'ils sont souvent stables dans l'électrolyte. Quelques exemples de coating fluoré connus sont : AlF_3 , MgF_2 , ZrF_4 et FeF_3 .⁸⁵⁻⁹⁰

Les coatings de carbone ont aussi grandement été étudiés dans la littérature.⁹¹⁻⁹³ Les travaux sur ceux-ci ont montré qu'ils permettent de stabiliser la structure des matériaux d'électrode positive, ce

qui diminue la capacité irréversible et augmente les performances en puissance.⁹⁴ Le procédé de recouvrement consiste généralement à décomposer thermiquement un matériau organique pour ne garder que le carbone qui se déposera en surface du matériau actif.

1.3.4 Interaction entre des oxydes lamellaires et leur coating d'oxyde métallique

Parmi les nombreux travaux étudiant l'effet du recouvrement d'oxyde métallique sur les performances des matériaux d'électrodes positives lamellaires, peu d'études s'intéressent à l'évolution du matériau de surface. La nature des interactions mises en jeu évolue au cours du procédé de recouvrement, au repos et pendant le cyclage. L'intérêt d'une meilleure compréhension de ces évolutions est mentionné dans plusieurs travaux constatant que, malgré le caractère théoriquement isolant de certains oxydes métalliques, la conductivité de surface des matériaux d'électrode positive recouverts est significativement plus haute que celle attendue.^{51,95} Une des hypothèses avancées pour expliquer cette différence est la lithiation de ceux-ci. En effet, les oxydes métalliques lithiés sont généralement de meilleurs conducteurs ioniques (Tableau 2).

Tableau 2 : Diffusivité des ions lithium dans des oxydes métalliques sous leur forme non lithiée et lithiée (adapté de Nisar *et al.*⁴⁵)

Métal de transition	Oxyde métallique	Diffusivité des ions lithium-ion (cm ² .s ⁻¹)	Oxyde métallique lithié	Diffusivité des ions lithium (cm ² .s ⁻¹)
Al	Al ₂ O ₃	5,94. 10 ⁻¹⁷	Li _{0.2} Al ₂ O ₃	1,1. 10 ⁻¹⁴
			LiAlO ₂	1. 10 ⁻¹¹
			Li _{3.5} Al ₂ O ₃	7,1. 10 ⁻¹⁰
Si	SiO ₂ (100)	1,1.10 ⁻¹⁴	LiSi	1,49.10 ⁻⁸
	SiO ₂ (001)	5,8.10 ⁻⁷	LiSiO ₂	2,58.10 ⁻¹¹
			Li ₃ SiO ₂	2.44.10 ⁻⁸
Zr	ZrO ₂	1,7.10 ⁻¹⁸	Li ₂ ZrO ₃	1.10 ⁻¹⁸
Ti	TiO ₂ (rutile)	1.10 ⁻⁶	Li _{0.6} TiO ₂	1,3.10 ⁻¹¹
	TiO ₂ (anatase)	4,7.10 ⁻¹²		

Des études très variées sur des matériaux actifs lamellaires ont pu vérifier cette théorie en déduisant de leurs caractérisations la présence de lithium dans des coatings d'oxyde de cobalt, aluminium, molybdène, silice, titane et manganèse.⁹⁶⁻⁹⁹ Les matériaux actifs principalement étudiés sont les Li-rich (Li_{1+x}M_{1-x}O₂), les NCA et les NMC. Les méthodes de recouvrement utilisées par ces études sont très variées et incluent des procédés en voie solide, liquide notamment hydrothermale et gazeuse (ALD).

1.3.4.1 Lithiation de divers recouvrements d'oxyde métallique sur des matériaux lamellaires

Min *et al.* étudie l'insertion du lithium dans des coatings de Co_3O_4 , Al_2O_3 , TiO_2 , V_2O_3 et ZnO obtenus selon un même procédé de recouvrement.⁹⁶ En se basant sur les diagrammes de phases de ces oxydes métalliques avec l'oxygène O_2 et Li_2O ($\text{M}_x\text{O}_y\text{-O-Li}_2\text{O}$), ils prédisent une réaction entre les oxydes et Li_2O pour former un coating lithié. Ils vérifient cette hypothèse en mesurant l'évolution de la quantité de résidus lithiés sur les matériaux actifs avec et sans recouvrement. Les échantillons étudiés ont été préparés en déposant directement les oxydes métalliques de faible dimension ($d < 1 \mu\text{m}$) sur le matériau actif $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ ($d = 14 \mu\text{m}$) à l'aide d'un mixeur. Ce dépôt est suivi d'un traitement thermique à $720 \text{ }^\circ\text{C}$, température à laquelle les résidus de lithium LiOH et Li_2CO_3 sont tous deux transformés en Li_2O ($T > 700 \text{ }^\circ\text{C}$). Les mesures des résidus délithiés montrent que le recouvrement d'oxyde de cobalt est celui qui diminue le plus la quantité de résidus lithiés en surface du matériau d'électrode positive recouvert et que la proportion de résidus en surface diminue avec la quantité de coating déposé. Additionnellement, des caractérisations par MET (Microscope Electronique en transmission), EDX (Spectroscopie de Rayon X à dispersion d'énergie) et EELS (Spectroscopie de perte d'énergie des électrons) du recouvrement utilisant le Co_3O_4 montre la présence de lithium dans le coating en accord avec d'autres études sur LiCoO_2 ¹⁰⁰.

Zhang *et al.* ont quant à eux étudié des recouvrements de Al_2O_3 et TiO_2 déposés sur $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ par ALD à $150 \text{ }^\circ\text{C}$.⁹⁷ Leurs analyses par XPS (Spectroscopie Photoélectronique par rayons X) montrent qu'après recouvrement, les coatings sont bien Al_2O_3 et TiO_2 . Cependant après 10 cycles (voltampérométrie cyclique à $0,04 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 2,0 et 4,6 V vs Li^{+/}Li), ils observent par XPS la présence de Ti^{3+} correspondant à Li_xTiO_2 en plus du Ti^{4+} correspondant au TiO_2 . Ces observations indiquent la présence d'un mélange de phase lithié et délithié, ce qui est cohérent avec le degré de lithiation théorique inférieur à 0,5 ($x < 0,5$) sur l'intervalle de potentiel. Par ailleurs, les mesures électrochimiques montrent aussi une contribution additionnelle à bas potentiel correspondant à la réaction d'oxydoréduction de Li_xTiO_2 . Toutefois, contrairement à d'autres travaux, il ne semble pas que leur coating de Al_2O_3 ait été lithié.^{98,99} Ils concluent que le coating de TiO_2 se lithie et contribue électrochimiquement lors du cyclage et que le coating Al_2O_3 n'est pas réactif. Des caractérisations supplémentaires post-mortem montrent une dégradation du coating de titane au cours du cyclage qu'ils attribuent à des réactions d'oxydo-réduction destructrices.

D'autres travaux se sont intéressés aux recouvrements d' Al_2O_3 sur les oxydes lamellaires en raison de leurs effets positifs sur les performances du matériau recouvert. Ces bonnes performances font d' Al_2O_3 un coating commun sur les matériaux actifs lamellaires. Cependant, puisque Al_2O_3 est isolant, une théorie expliquant le gain en performance avec ce coating est sa lithiation. En effet, quelques études ont montré que LiAlO_2 peut améliorer les performances électrochimiques du matériau d'électrode positive.^{101,102} Afin de vérifier cette théorie, Dong *et al.* ont étudié un coating d' Al_2O_3 sur $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$. Pour cela, ils ont réalisé un recouvrement en voie sol-gel. Le matériau actif a été dispersé dans de l'eau dé-ionisée en présence d'isopropoxyde d'aluminium sous agitation à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Une fois le solvant évaporé, la poudre a été calcinée à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 heures. Leurs caractérisations électrochimiques ont montré une augmentation de l'efficacité coulombique et des performances électrochimiques. Ils en déduisent qu'il y a bien une réaction entre le *coating* d'aluminium et les résidus lithiés LiOH et Li_2CO_3 donnant un recouvrement mixte composé d' Al_2O_3 et de LiAlO_2 . Ces travaux montrent contrairement aux observations de Zhang *et al.* une présence de LiAlO_2 dans le recouvrement.⁹⁷

Cette différence pourrait cependant s'expliquer par des conditions de synthèses différentes (notamment en température).

D'autres travaux, réalisé par Li *et al.* ont aussi étudié l'évolution d'un coating d' Al_2O_3 déposé par voie hydrothermale sur un matériau actif lamellaire.¹⁰³ Les échantillons sont préparés en faisant réagir de l'isopropoxyde d'aluminium avec NMC532 à 150 °C (Figure 39). Le matériau obtenu a ensuite été calciné à 500 °C pendant 4 heures. Les mesures par HR-TEM montrent pour les échantillons recouverts de 1 et 2 %_{molaire} d'aluminium la présence de $\alpha\text{-LiAlO}_2$ en surface et pour le recouvrement de 3 %_{molaire} un mélange de $\alpha\text{-LiAlO}_2$ et Al_2O_3 .



Figure 39 : Méthode de recouvrement par voie hydrothermale employée par Li *et al.*¹⁰³

Selon Li *et al.*, la lithiation a lieu lors d'une réaction entre le précurseur d'aluminium et les résidus lithiés, qui forme $\text{LiAl(OH)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Celui-ci forme ensuite LiAlO_2 lors du traitement thermique. Ils observent aussi, pour leurs échantillons recouverts, un gain en efficacité coulombique qu'ils attribuent à l'effet bénéfique du coating lithié sur l'intercalation/dé-intercalation du lithium.

Un autre matériau de recouvrement dont la possible lithiation a été étudiée est l'oxyde de molybdène (MoO_3). Les travaux de Wu *et al.* s'intéressent à cet oxyde, car il possède une conductivité ionique élevée pour un oxyde métallique.¹⁰⁴ Les échantillons étudiés ont été préparés en voie liquide. Le précurseur $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est dissous dans de l'eau distillée, puis NMC532 y est ajouté. La solution est agitée à 60 °C pendant 4 heures avec une évaporation lente. Le produit obtenu subit ensuite un traitement thermique de 600 °C durant 2 heures. L'analyse de ces échantillons par DRX montre sur les échantillons recouverts la présence de MoO_3 et Li_2MnO_4 dont la proportion augmente avec la quantité de coating. Ils en concluent que durant le traitement thermique, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se décompose en MoO_3 , pour ensuite réagir avec $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH}$ et former Li_2MoO_4 .

Tous ces travaux sur la lithiation de coating d'oxydes métalliques démontrent des gains en conductivité à la surface des matériaux recouverts et une protection de la surface qui se traduit positivement sur les performances électrochimiques des matériaux recouverts en régime et en efficacité coulombique.

Pour résumer, les travaux de Min *et al.* suggèrent, qu'au-delà de 700 °C, de nombreux oxydes de métaux de transition (Co_3O_4 , Al_2O_3 , TiO_2 , V_2O_3 et ZnO) réagissent avec LiO_2 pour former un mélange de matériaux lithié et non lithié. Zhang *et al.* ne remarquent pas de lithiation du coating juste après un recouvrement par ALD à 150 °C, mais une lithiation de TiO_2 pendant le cyclage du matériau recouvert. Leur second recouvrement d' Al_2O_3 ne semble pas se lithier. Dong *et al.* déduisent, à partir d'une bonne conductivité surfacique, la lithiation de leur coating d' Al_2O_3 obtenu à la suite d'un traitement thermique à 600 °C. Li *et al.* pensent que le précurseur d'isopropoxyde d'aluminium réagit directement avec les résidus lithiés durant le dépôt en voie hydrothermale et que LiAlO_2 est formé lors de leur traitement thermique à 500 °C. Wu *et al.* déduisent de leur caractérisation électrochimique et des analyses DRX que, durant leur traitement thermique à 600 °C, le précurseur de molybdène se transforme en oxyde qui réagit ensuite avec les résidus lithiés pour former Li_2MoO_4 .

Comme le démontrent ces différents travaux, plusieurs théories existent concernant les mécanismes de lithiation des coatings, y compris pour un même matériau. Afin de mieux comprendre ce phénomène, la section suivante se concentrera sur les recouvrements d'oxyde de manganèse.

1.3.4.2 Lithiation d'un recouvrement d'oxyde de manganèse sur des matériaux lamellaires

Plusieurs hypothèses sur le mécanisme de lithiation de l'oxyde de manganèse ont été proposées par diverses études utilisant les matériaux actifs Li-rich et NCA.

A. Insertion du lithium dans le coating d'oxyde de manganèse lors du cyclage

Un certain nombre d'études pense que la lithiation du recouvrement de manganèse sur un Li-rich a lieu lors de la charge et de la décharge.

Liu Y. *et al.* caractérisent un coating déposé par un procédé de précipitation faisant réagir $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec NaOH ou NaCO_3 à la surface du matériau actif dispersé dans la solution (la nature du solvant et la méthode de dépôt du précurseur ne sont pas précisées).⁵³ La poudre obtenue est ensuite traitée thermiquement à 400 °C durant 2 heures. Ils observent lors des caractérisations électrochimiques un transfert de charge à 4,5 V vs Li/Li^+ dans tous les échantillons, y compris celui avant recouvrement. Celui-ci est attribué à la désinsertion de Li_2O de la structure Li_2MnO_3 (présente dans la phase de Li-rich). Un autre transfert de charge à 2,8 V vs Li/Li^+ est quant à lui observé uniquement sur les matériaux recouverts. Ce transfert est associé à l'interaction entre les Li^+ et le coating de MnO_2 , formant un composé de formule $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_y\text{O}_4$ non stœchiométrique.

Guo *et al.* ont étudié un recouvrement de nano-feuillets de MnO_2 déposés au sein d'une suspension de matériau d'électrode dans de l'eau dé-ionisée. Cette étape est suivie d'un traitement thermique à 500 °C pendant 5 heures.⁵² Le choix de nano-feuillets se base sur la présence de canaux de diffusion du lithium dans la structure menant à une bonne conductivité ionique théorique. Additionnellement, ils s'attendent à ce que la réduction et l'oxydation de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ soient réversibles lors du cyclage et contribuent à un gain en performances électrochimiques. Cette étude confirme effectivement, grâce à la caractérisation des performances en cyclage, l'existence d'un transfert de charge réversible à 2,8 V vs Li/Li^+ qui est associé à la présence d'un oxyde de manganèse lithié. Ils précisent que, pour leur coating de nano-feuillets, les ions Li^+ sont tous extraits du matériau actif lors de

la première charge, mais que ceux-ci peuvent être insérés dans le recouvrement lors des décharges suivantes.

Jin *et al.* ont réalisé un recouvrement par cristallisation de nitrate de manganèse sur des Li-rich dans de l'eau dé-ionisée suivi d'une calcination à 350 °C pendant 6 heures (Figure 40).¹⁰⁵

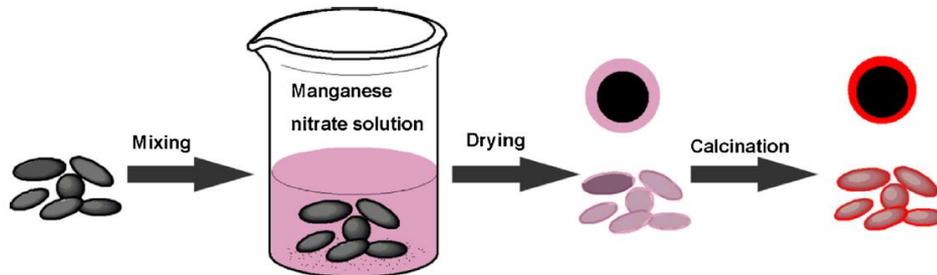


Figure 40 : Procédé de recouvrement d'oxyde de manganèse utilisé par Jin *et al.* ¹⁰⁵

Les diffractogrammes DRX (Figure 41) de leurs échantillons recouverts (10, 15 et 20 %_{massique}) montrent un déplacement vers les grands angles du pic (101) de la structure $R\bar{3}m$ du matériau actif. Cela peut être dû à l'apparition d'une phase spinelle durant la calcination ou à une modification du matériau actif (causée par une diffusion du coating par exemple).

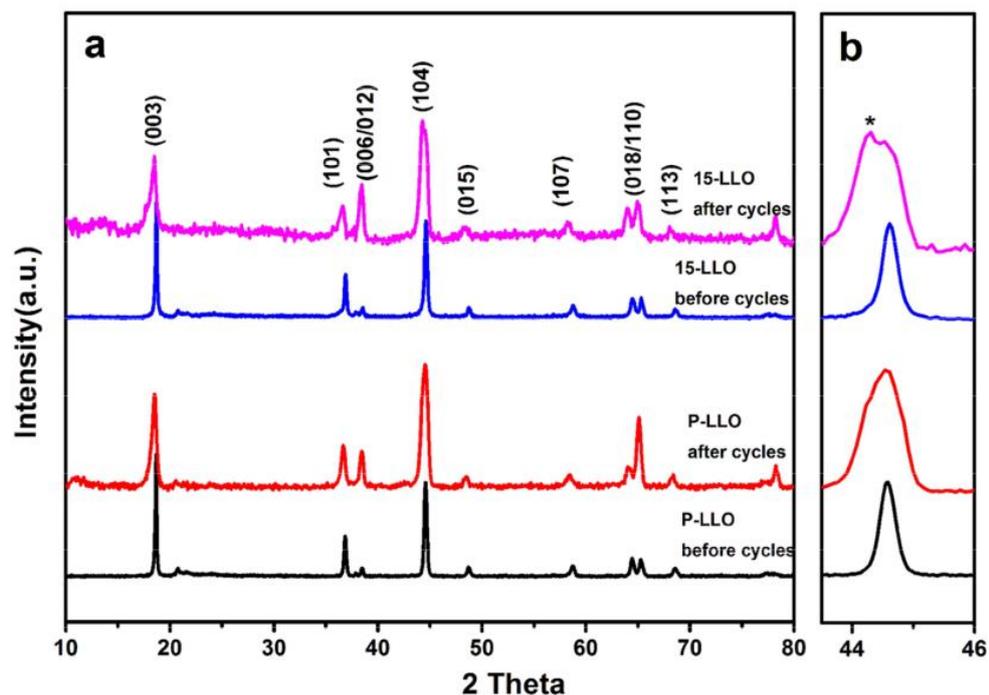


Figure 41 : Diffraction des rayons X des échantillons recouverts de 15 %_{massique} (15-LLO) de coating d'oxyde de manganèse et non recouvert (P-LLO) d'après les travaux de Jin *et al.* ¹⁰⁵

Leurs calculs de distances inter-réticulaires à partir des observations par MET leur permettent de confirmer la présence d'un coating de $\beta\text{-MnO}_2$ en surface et vérifier la structure $R\bar{3}m$ du matériau actif. Additionnellement, des caractérisations électrochimiques montrent l'apparition d'un transfert de charge à 3 V vs Li/Li⁺ dont l'intensité augmente avec la quantité de coating déposée. Ce comportement est bien en accord avec celui d'une structure spinelle. La caractérisation par DRX des échantillons après cyclage a permis de faire deux observations intéressantes : la disparition des pics caractéristiques de la sur-

structure C2/m de Li_2MnO_3 présente dans les Li-rich et l'émergence d'un épaulement sur les pics (003) et (101). Cet épaulement peut être attribué à la présence de la phase spinelle dans les échantillons. Ils en déduisent que le lithium initialement présent dans les couches des métaux de transition ne se réinsère pas intégralement dans le matériau actif, mais aussi partiellement dans le coating durant les charges et décharges (Figure 42).

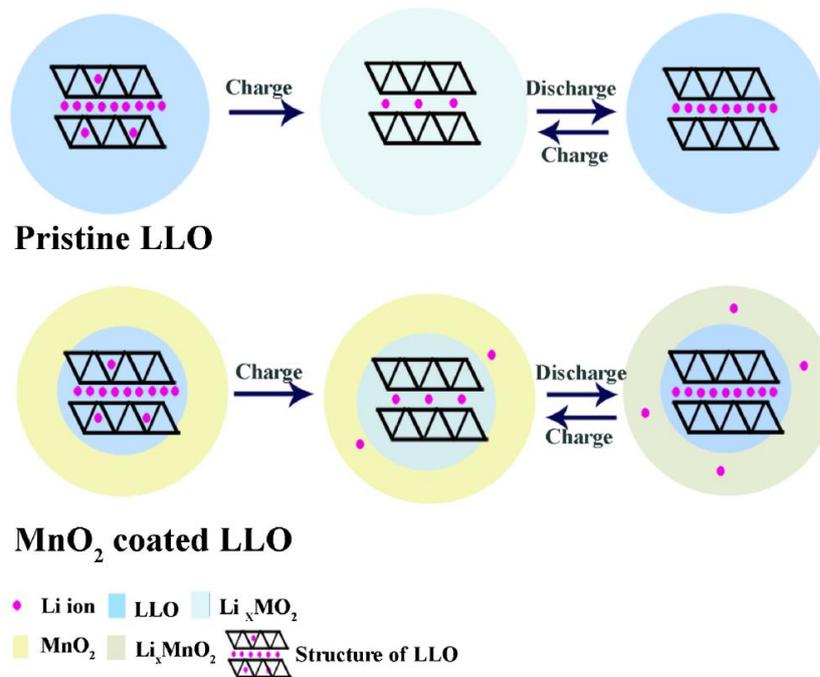


Figure 42 : Mécanisme de lithiation du coating selon Jin et al. ¹⁰⁵

Les travaux de Vivekanantha *et al.* décrivent un comportement électrochimique semblable à ceux de Jin *et al.* et ils soutiennent une hypothèse similaire. Ils déduisent aussi de leurs résultats que le MnO_2 réagit durant la première décharge pour former un Li_xMnO_y .¹⁰⁶ Ils considèrent cependant une participation réversible de ce matériau durant les prochains cycles et une forte augmentation de l'efficacité coulombique initiale. Celle-ci est attribuée à l'insertion du lithium en excès dans la phase de $\beta\text{-MnO}_2$.

Liu D. *et al.* utilisent le procédé de recouvrement visible en Figure 43 afin de recouvrir le matériau $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ de deux types d'oxyde de manganèse monocristallin.¹⁰⁷

Le traitement est réalisé en quatre étapes : un prétraitement dans une solution aqueuse de $\text{Mn}(\text{OH})_2$, un traitement acide dans une solution de H_2SO_4 , une réaction hydrothermal et enfin une calcination des précurseurs (réalisée sous air à 300 °C pendant 5 heures).

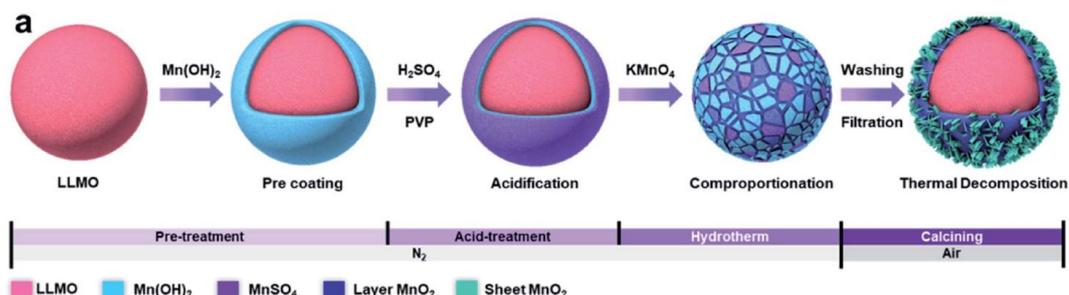


Figure 43 : Procédé de recouvrement d'un Li-rich par deux structures d'oxyde de manganèse ¹⁰⁷

Leurs caractérisations par microscopie (MET, HR-TEM, XPS et EDX) leur permettent de confirmer le maintien de la structure du matériau recouvert au cours du procédé de recouvrement et la présence de deux structures monocristallines d'oxyde de manganèse en surface du matériau actif. Des mesures électrochimiques et l'observation du transfert de charge à 3,2 V vs Li/Li⁺ les mènent à la conclusion qu'il y a bien une insertion des Li⁺ dans un coating de structure $R\bar{3}m$. Ces travaux ont aussi caractérisé les matériaux recouverts après 50 cycles et ils ont pu observer par MET la présence de la structure Li₂MnO₃ dans le recouvrement. Cette caractérisation signifie aussi que le coating fusionne progressivement avec le matériau actif. L'évolution de la rétention de capacité des échantillons recouverts leur permet de voir qu'en raison de l'épaisseur excessive des recouvrements (jusqu'à 300 nm), les Li⁺ ne sont plus capables de se réinsérer intégralement dans le matériau actif.

B. Autres hypothèses sur la lithiation d'un coating d'oxyde de manganèse

Malgré la convergence de multiples études sur l'hypothèse d'une insertion du lithium dans l'oxyde de manganèse lors du cyclage (dans le cas de matériau actif Li-rich), d'autres travaux proposent des hypothèses différentes.

Zhao *et al.* suggèrent que la lithiation du manganèse en surface de NCA a lieu lors d'une réaction avec les résidus lithiés en surface du matériau actif.¹⁰⁸ Selon eux, le précurseur de manganèse réagit avec les résidus lithiés et le produit est transformé en oxyde métallique lithié lors du traitement thermique. Ils étudient le matériau actif NCA recouvert du précurseur MnCO₃ au sein d'une dispersion dans une solution d'éthanol, suivi par un traitement thermique à 400 °C durant 4 heures. Deux tests initiaux montrent que traiter thermiquement le MnCO₃ à 400 °C durant 4 heures forme MnO₂ et qu'un traitement similaire en ajoutant LiOH ou Li₂CO₃ forme Li_{1,27}Mn_{1,73}O₄. Ces tests leur permettent de prédire une réaction entre le précurseur de manganèse et les résidus lithiés en surface du matériau actif au cours du traitement thermique. L'analyse par XPS des échantillons recouverts confirme une diminution des pics des résidus lithiés ainsi qu'une augmentation de la quantité de Mn³⁺ associée à Li_xMn_yO₄. Les caractérisations électrochimiques montrent aussi l'apparition d'un transfert de charges aux alentours de 3 V vs Li/Li⁺ correspondant à la réaction d'oxydoréduction entre Mn³⁺ et Mn⁴⁺. Ces résultats leur permettent de confirmer leur théorie de lithiation du précurseur par réaction avec les résidus lithiés en surface du matériau actif.

D'autres travaux de Zhao *et al.* concluent cette fois-ci que l'insertion du lithium dans le recouvrement aurait lieu non-pas entre les résidus lithiés et le précurseur de manganèse, mais plutôt lors de leur traitement thermique par une réaction entre le coating de MnO₂ et les résidus lithiés en surface du matériau actif.¹⁰⁹ Cette conclusion est fondée sur leur analyse des profils de charge montrant un transfert de charge à 3 V vs Li/Li⁺. Ils associent celui-ci à la délithiation de Li_xMn_yO₄. Leur hypothèse est que, puisque les matériaux recouverts montrent ce plateau à 3 V vs Li/Li⁺ lors de la 1^{ère} délithiation (départ en charge), le lithium a dû être inséré durant le traitement avant le cyclage. L'hypothèse qu'ils soutiennent est donc que la lithiation du coating a lieu lors de la calcination par une réaction entre l'oxyde de manganèse et les résidus de lithium en surface.

Wu *et al.* ont modifié le matériau lamellaire Li-rich Li_{1,2}Mn_{0,6}Ni_{0,2}O₂ à l'aide d'un traitement de celui-ci par méthode « dip and dry » par immersion dans une solution d'éthanol contenant

$\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.¹¹⁰ L'encre obtenue est ensuite traitée thermiquement à 3 différentes températures (500, 750 et 900 °C) pendant 5 heures pour obtenir 3 échantillons différents (Figure 44).

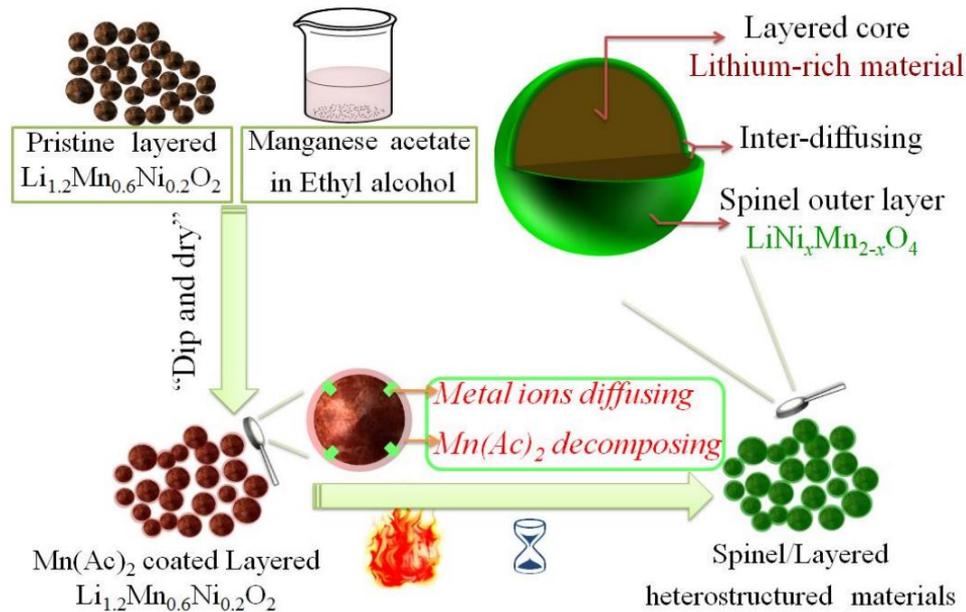


Figure 44 : Protocole de recouvrement de Wu et al.¹¹⁰

Des caractérisations par HR-TEM des trois échantillons montrent que l'échantillon à 500 °C possède un coating principalement amorphe, les particules de l'échantillon à 900 °C se sont agrégées durant le traitement thermique et que l'échantillon à 750 °C possède un bon recouvrement monocristallin et n'a pas subi d'agrégation de ses particules. Wu *et al.* ont donc décidé d'étudier plus en détail l'échantillon traité à 750 °C. L'analyse de cet échantillon par DRX a permis d'identifier, en plus de la structure du matériau actif, la présence d'une phase spinelle. La caractérisation par HR-TEM confirme la présence de cette phase spinelle en surface et permet d'observer que la liaison entre le matériau actif et le coating est très bonne. Cette bonne interface entre le matériau actif et le coating est expliquée par la compatibilité entre les phases spinelle et lamellaire ainsi que la diffusion des ions métalliques entre les deux phases. Des analyses par EDX ont permis de confirmer cette diffusion ainsi que l'existence d'une phase spinelle $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x \leq 0,5$). Ces observations suggèrent que la lithiation du recouvrement a été réalisée par migration des ions lithium du matériau actif vers le coating à la suite du recouvrement.

Huang *et al.* étudient des échantillons de NCA dopés en manganèse en surface.¹¹¹ Le traitement fait réagir dans de l'eau dé-ionisée une solution de KMnO_4 dissous avec une poudre de $\text{Ni}_{0,8}\text{CO}_{0,15}\text{Al}_{0,05}(\text{OH})_2$. Les ions MnO_4^- en solution réagissent avec les ions Ni^{2+} en surface de l'hydroxyde pour former directement un coating de MnO_2 . Afin de lithier l'oxyde de manganèse, la poudre recouverte est ensuite traitée thermiquement avec $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 750 °C sous oxygène pendant 15 heures. Une caractérisation par XPS montre que la surface du NCA est enrichie en manganèse. Les caractérisations électrochimiques du matériau recouvert ont montré une amélioration après traitement, des performances : en durée de vie, en surcharge et lors de cyclages à température ambiante et à 55 °C. Le matériau devient aussi plus résistant lors d'un stockage sous air.

Ils soupçonnent trois mécanismes d'être responsables de ces gains en performance :

- La formation de liaisons fortes entre les Mn^{4+} et l'oxygène qui stabilise la structure du matériau actif.

- La présence de Mn^{4+} causant la réduction de Ni^{3+} en Ni^{2+} pouvant s'insérer dans les sites de lithium et créer des nano-domaines de structure rocksalt, ceux-ci ayant un effet pilier pouvant stabiliser la structure.
- La diminution de la présence en surface du nickel avec notamment sa forme Ni^{4+} hautement réactive avec l'électrolyte.

Les travaux de Huang *et al.* montrent que la protection apportée par le manganèse à la surface d'un matériau actif n'est pas seulement liée à la présence d'un coating d'oxyde de manganèse, mais qu'un dopage peut aussi améliorer les performances du matériau actif recouvert. Ces résultats confirment aussi qu'un traitement thermique long à haute température mène à une diffusion du manganèse dans la structure du matériau actif.

1.4 Conclusion

Dès la découverte des matériaux d'électrodes positives à base d'oxydes lamellaires lithiés de type NMC, des problématiques liées à leur réactivité de surface ont été identifiées. Or l'amélioration des capacités spécifiques des NMC conduit à augmenter la teneur en Ni et a pour conséquence d'aggraver ces phénomènes de dégradation. Ainsi, des méthodes de recouvrement ont été développées et mises en œuvre pour protéger les matériaux d'électrode avec des revêtements et de nombreuses combinaisons de matériaux actifs et de coatings ont été développées. Les plus courants sont à base d'oxyde métallique généralement déposés en voie liquide.

La lithiation des coatings d'oxyde métallique a été proposée pour expliquer les comportements électrochimiques de surface incohérents avec les propriétés théoriques attendues. Cette théorie permet d'expliquer certaines améliorations puisqu'en général la conductivité ionique est supérieure pour les formes lithiées des oxydes métalliques. Par ailleurs, des coatings lithiés pourraient également offrir des contributions additionnelles en termes de capacité spécifique.

Quelques travaux utilisant différentes méthodes de recouvrement ont montré la présence de lithium dans des coatings d'oxyde métallique sur différents matériaux actifs. La majorité des travaux utilisant des traitements thermiques à une température supérieure à 500 °C déclarent observer un coating lithié juste après le recouvrement. Ceux-ci tendent à attribuer cette lithiation à une réaction du précurseur (hydroxyde ou carbonate) ou de l'oxyde métallique avec les résidus lithiés (LiOH, Li₂CO₃ ou Li₂O). Une autre étude sur un revêtement réalisé par ALD à 150 °C montre cependant des coatings de TiO₂ et Al₂O₃ non-lithiés en surface du matériau actif après le recouvrement. Des caractérisations électrochimiques et structurales pendant et après des cycles de charge/décharge montrent, pour le matériau recouvert de TiO₂, l'apparition de Li_xTiO₂, mais pas de signe de lithiation pour celui recouvert de Al₂O₃. Il semble donc que différents mécanismes puissent être mis en jeu ou que le mécanisme dépend de certains des paramètres du recouvrement (par exemple la température).

Peu d'études sur les recouvrements d'oxyde de manganèse sur un matériau actif lamellaire sont reportées dans la littérature. Ce coating est particulier puisque la majorité des études considère que la lithiation de l'oxyde de manganèse a lieu lors de la première décharge. Cependant, contrairement à beaucoup d'autres études sur la lithiation d'autres métaux, les études sur la lithiation du manganèse utilisent principalement des traitements thermiques à une température inférieure à 500 °C. Cette différence pourrait expliquer l'absence de réaction avec du lithium lors de la synthèse du recouvrement. D'autres travaux étudiant les coatings de manganèse ont cependant avancé des hypothèses différentes, comme notamment une réaction entre le précurseur et les résidus lithiés avant le traitement thermique ou une diffusion des cations Ni et Li du matériau actif vers le dépôt. Finalement, une étude utilisant un traitement thermique de 15 heures à 750 °C n'obtient pas un coating, mais une surface du matériau d'électrode positif enrichie en manganèse. Cette étude montre que ce dopage surfacique améliore les performances électrochimiques, mais ne contribue pas à la capacité du matériau d'électrode positif.

Il ne semble donc pas encore y avoir de consensus sur le mécanisme dominant de lithiation du coating d'oxyde de manganèse. Les travaux actuels sur ce sujet sont encore relativement peu nombreux et fortement hétéroclites au niveau des méthodes employées et des théories soutenues. L'identification des mécanismes responsables de la lithiation du coating est difficile en raison du faible nombre de travaux utilisant des méthodes similaires. Face à la complexité du problème, il apparaît qu'une étude variant les

conditions expérimentales et caractérisant le matériau recouvert à différents stades de son cycle de vie soit nécessaire.

1.5 Problématique

Les méthodes de recouvrement (ou « coating ») ont été largement développées dans les milieux académique et industriel. De nombreux travaux portant sur différents matériaux d'électrodes positives ont étudié l'influence de la nature des matériaux en surface et des méthodes de recouvrement. Ces études ont permis de mettre au point différentes familles de coating ayant un impact positif sur les performances. Cependant l'influence des modes opératoires sur l'efficacité des traitements et les mécanismes d'actions sont encore mal compris

De nombreuses publications reportent des protections réalisées en milieu aqueux alors que d'autres travaux font part de l'effet néfaste de l'eau pour les NMC. La tendance générale dans l'état de l'art est de reporter qu'un coating améliore les performances du matériau recouvert sans en expliquer la raison. En effet, peu d'études examinent les interactions mises en jeu lors du processus de recouvrement (contact avec un solvant et traitement thermique notamment), ce qui nuit à la séparation des contributions du processus de traitement de celles du recouvrement en surface. Par ailleurs, les propriétés électrochimiques et structurales du dépôt sont aussi rarement décrites en détail avec une attention majoritairement portée sur le matériau recouvert dans son ensemble.

Une élaboration de méthode efficace pour la préparation de recouvrement performant nécessite la capacité de prédire de manière précise les différentes interactions mises en jeu entre le matériau et son recouvrement au cours de la vie de l'accumulateur. Elle requiert donc une bonne compréhension de l'effet des différentes étapes du traitement sur le matériau produit et de l'évolution du matériau après modification.

2. Synthèse des échantillons et stratégie de recherche

2.1 Mise en place de protocoles de recouvrement

Les échantillons recouverts étudiés sont préparés par méthode de recouvrement en voie liquide. Celle-ci a été sélectionnée en raison de sa simplicité de mise en œuvre, sa capacité à déposer des recouvrements fins et homogènes et son utilisation abondante dans la littérature et industriellement.

2.1.1 Sélections des matériaux actifs et de la composition des recouvrements

Le matériau $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC532) a été sélectionné comme matériau actif à recouvrir, car celui-ci est un matériau connu aux performances intéressantes et partageant la structure lamellaire d'une majorité des matériaux d'électrode positive utilisés industriellement. Utiliser un matériau ayant une structure commune comparé à une structure plus rare permettra d'obtenir des résultats généralisables à un plus grand nombre de cas. Par ailleurs, celui-ci devrait avoir une faible susceptibilité aux différents mécanismes de dégradation affectant les matériaux lamellaires (comparée à des échantillons plus riches en nickel notamment). L'utilisation d'un matériau stable permettra de mieux étudier le recouvrement puisque l'observation de celui-ci ne sera pas affectée par différents mécanismes de dégradation liés aux diverses interactions ayant lieu dans l'ensemble de la batterie. L'étude des recouvrements est aussi suffisamment complexe que des travaux s'affranchissant (autant que possible) des différents mécanismes de dégradation sont nécessaires pour créer des fondations solides pour de prochaines études en présence de mécanismes de dégradation.

Le matériau actif recouvert au cours de ces travaux est le matériau $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC532® de Targray). Ce matériau a été sélectionné puisque l'utilisation d'un matériau industriel non recouvert permet d'avoir une grande quantité de matériau de structure, morphologie et composition homogène. Avoir une source unique (un seul lot) permet de limiter les variables mises en jeu au cours de cette thèse. Le NMC532 a été stocké au cours de cette thèse sous atmosphère d'argon pour limiter les problématiques de vieillissement calendaire (réaction avec l'humidité de l'air notamment).

Au cours de ces travaux, deux métaux différents sont déposés en surface du matériau actif d'électrode positive : le manganèse et l'aluminium. Le manganèse est sélectionné, car la littérature présente des désaccords quant aux interactions entre les recouvrements d'oxyde de manganèse et le matériau actif qu'il recouvre. Les travaux aux sujets des recouvrements d'oxyde de manganèse font part de mécanismes divers rendant l'étude de celui-ci intéressant. L'aluminium a été brièvement utilisé, car celui-ci est fortement étudié dans la littérature et est donc à même d'être comparé aux échantillons recouverts de manganèse.

2.1.2 Méthode de recouvrement en voie liquide avec précurseur en solution

2.1.2.1 Explication du cas général

Afin de réaliser un recouvrement d'un matériau actif en voie liquide en utilisant des précurseurs du matériau de recouvrement en solution (afin d'obtenir un coating fin et non poreux comparé à une méthode utilisant des précurseurs de coating solide), plusieurs étapes sont nécessaires :

- Dispersion du matériau actif dans une solution contenant les précurseurs du matériau de recouvrement.
- Dépôt des composés nécessaires à la formation d'un coating à la surface du matériau actif.
- Récupération de la poudre enrobée de particules
- Calcination du dépôt pour former le matériau de recouvrement souhaité

A. Sélection du solvant et des précurseurs du matériau de recouvrement

Le solvant utilisé ne doit pas affecter négativement le matériau qu'il sert à disperser. Celui-ci doit aussi être compatible avec les précurseurs du matériau de recouvrement afin qu'ils puissent se dissoudre dans la solution. Certains protocoles vont aussi réaliser des dispersions au-dessus de la température ambiante (60 – 80 °C) afin d'augmenter la solubilité du solvant.^{112,113} La présence des précurseurs dissouts dans la dispersion permet de déposer une couche fine et homogène de ces précurseurs en surface du matériau recouvert. L'utilisation de particules de matériau de recouvrement déjà solide va au contraire créer un dépôt une présence de porosité entre les différentes particules du dépôt.

Dans la littérature, la majorité des recouvrements d'oxyde lamellaire métallique par des oxydes de manganèse sont réalisés dans l'eau. De plus, de nombreux travaux utilisent des méthodes de recouvrements en voie aqueuse pour enrober le matériau NMC.^{50,112–116} L'eau a aussi l'avantage de ne pas être polluant, toxique ou onéreux. D'autres travaux utilisent des solvants anhydres lorsque les matériaux recouverts sont sensibles à l'eau (éthanol, isopropanol, toluène, DMF).^{117,118}

La littérature propose trois précurseurs de manganèse pour réaliser des coatings de manganèse : MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$ et MnSO_4 .

Les températures de calcination auxquelles ces matériaux forment des oxydes de manganèse sont respectivement :

- À 165 °C le matériau MnCO_3 réagit selon la réaction : $2\text{MnCO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 2\text{CO}_2$.¹¹⁹
- À 220 °C, le matériau $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se transforme en MnO_2 .¹²⁰
- Le sulfate de manganèse se transforme en oxyde de manganèse à 755 °C.¹²¹

Sous air entre 420 °C et 850 °C, l'oxyde de manganèse est stable sous une forme Mn_2O_3 qui n'est pas un matériau de recouvrement intéressant en raison de sa faible conductivité ionique.¹²² L'utilisation de traitement thermique en dessous 420 °C (sous air) est donc préférable ce qui écarte

l'utilisation de sulfate de manganèse. Il reste cependant possible d'utiliser le sulfate de manganèse en solution pour précipiter un autre sel de manganèse en surface du matériau d'intérêt.

B. Dépôt des précurseurs du matériau de recouvrement

Une fois le matériau actif dispersé en présence des précurseurs du matériau de recouvrement en solution, plusieurs stratégies peuvent être utilisées pour déposer ces précurseurs en surfaces : cristallisation, précipitation et sol-gel.

Si le solvant utilisé est capable de s'évaporer à la température où la dispersion est réalisée, alors une cristallisation va avoir lieu lors de cette évaporation et la poudre va pouvoir être récupérée sans étape additionnelle. Si le solvant ne peut pas être évaporé, il est nécessaire de faire réagir les précurseurs du matériau de recouvrement pour former un dépôt solide en surface du matériau actif. Une fois ce dépôt formé, une étape d'élimination du solvant est nécessaire (généralement une filtration).

C. Calcination

Une fois le dépôt réalisé, celui-ci doit être calciné sous air pour former l'oxyde métallique désiré. La température de calcination doit donc être suffisante pour transformer le dépôt en matériau de coating finale. Afin de préserver l'intégrité du matériau recouvert (NMC532) et éviter la diffusion du matériau de recouvrement favorisée à haute température, la température sélectionnée doit être la plus basse possible tout en étant suffisante pour permettre une transformation totale du dépôt. Cette calcination est aussi généralement précédée par un palier de température aux alentours de 80 °C pour enlever les traces d'humidité en surface des particules.

Les calcinations ont été réalisées sous air dans des fours à moufle avec un refroidissement non-contrôlé (inertie du four). Les poudres sont stockées dans des flacons sous atmosphère d'argon.

2.2 Stratégie de recherche, outils et techniques d'étude

Une fois les échantillons préparés, ceux-ci sont caractérisés en suivant une stratégie de recherche détaillée ci-dessous.

2.2.1.1 Analyses structurales par diffraction des Rayons X

Une fois les échantillons synthétisés, les structures de ceux-ci sont caractérisées afin de pouvoir identifier la potentielle modification du matériau actif et la présence de recouvrement. La structure a été caractérisée par Diffraction des Rayons X (DRX). Cette méthode permet d'identifier les périodicités du réseau cristallin en mesurant l'intensité d'un faisceau de rayon X diffracté par la structure de l'échantillon étudié. Cependant cette méthode a une précision limitée par la longueur d'onde utilisée ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) permettant seulement l'identification des structures de dimension supérieure à 100 nm. Cette méthode ne devrait donc pas être capable de détecter un coating d'épaisseur inférieure à 100 nm.

Dans le cas d'un recouvrement de particules de NMC532, plusieurs éléments vont être observés :

- L'intégrité de la structure cristallographique $R\bar{3}m$ (groupe d'espace 166). L'évolution de celle-ci est évaluée à partir de la position et de l'intensité des pics. Une faible modification de la position des pics pourrait indiquer une modification du taux de lithiation et du degré d'oxydation des métaux de transition présents dans la structure. Cette structure est aussi susceptible de réaliser une transition de phase vers une structure cubique spinelle (groupe d'espace $227 Fd\bar{3}m$). Une des méthodes utilisées pour évaluer la qualité de la phase lamellaire et la présence de phase spinelle est l'étude du rapport d'intensité des pics 003/104. Lorsque celui-ci diminue, cela indique une augmentation de la présence de la phase spinelle dans l'échantillon caractérisé.
- L'apparition de nouvelles phases cristallographiques. L'apparition d'une nouvelle structure pourrait être indicatrice d'une dégradation du matériau actif ou de la formation à partir des précurseurs de matériau de recouvrement de particules de dimension supérieure à 100 nm (en surface ou non du matériau actif).

2.2.1.2 Analyses par microscopie électronique

A. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Des images des particules des échantillons préparés ont été réalisées par MEB. Ces images nous ont permis d'observer l'apparence des particules.

Ces images permettent d'observer différents éléments :

- L'intégralité structurale des particules en observant la présence éventuelle de fracture intra ou intergranulaires
- L'état de surface des particules pour observer si celui-ci a été modifié à la suite du procédé
- Une possible agrégation des particules suites au traitement

B. Microscopie Électronique en Transmission

Deux méthodes d'analyse possible par Microscopie Électronique en Transmission (MET) ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons préparés : l'analyse Microscopie Électronique à Transmission à Balayage - Spectroscopie de Rayons X à dispersion d'énergie (STEM-EDX) et la Microscopie Électronique en Transmission – Haute Résolution (HR-TEM).

B.1 *Microscopie Électronique à Transmission à Balayage - Spectroscopie de Rayons X à dispersion d'énergie (STEM-EDX)*

L'analyse STEM-EDX permet de mesurer des spectres en énergie de dispersion des rayons X. Ces spectres permettent d'identifier la composition élémentaire de la zone caractérisée, mais ne permet pas d'identifier la présence d'éléments de faible masse molaire (comme le lithium ou l'hydrogène). Le mode balayage du microscope employé pour l'analyse STEM-EDX permet d'obtenir une cartographie de la composition élémentaire de l'échantillon avec une précision nanométrique.

Cette méthode a été utilisée pour observer la présence d'un coating de composition distincte du cœur à la surface du matériau actif traité. La précision nanométrique de la mesure a aussi permis d'évaluer la diffusion du manganèse du coating dans le cœur du matériau actif.

B.2 *Microscopie Électronique en Transmission – Haute Résolution (HR-TEM)*

L'analyse haute résolution du microscope électronique en transmission permet d'obtenir des images en transmission avec une précision de l'ordre de l'Angström. Cette méthode d'analyse a été utilisée pour observer la structure surfacique des échantillons (cristalline ou amorphe). Les images peuvent aussi être analysées pour mesurer des distances inter-réticulaires entre les différentes colonnes d'atomes observées.

B.3 *Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)*

Les mesures obtenues par EELS permettent d'identifier la composition élémentaire et le degré d'oxydation des espèces étudiées. Contrairement aux analyses STEM-EDX, l'analyse EELS peut détecter la présence de lithium dans un matériau.

Au cours de la thèse, cette méthode n'a pas été utilisée de manière systématique, mais dans le but d'obtenir des informations supplémentaires sur les échantillons déjà significativement caractérisés et dont l'analyse semble être la plus bénéfique.

C. Tests de charge et décharge en galvanostatique

Les échantillons préparés sous forme d'électrodes ont été montés dans des piles boutons face à une anode en lithium et testés au cours de cycle de charge et décharge afin de déterminer les propriétés électrochimiques du matériau d'électrode positive (Figure 45 et Figure 46). Ces caractérisations ont permis de mesurer :

- La capacité, correspondant aux nombres de charges échangées lors d'une charge/décharge (en mAh.g⁻¹)

- La capacité irréversible, qui est calculée en regardant la différence de capacité entre la charge et la décharge (en mAh.g⁻¹).
- L'efficacité coulombique, le ratio de la capacité de décharge par la capacité de charge pour un cycle donnée (en %).
- La rétention de capacité, correspondant à la capacité d'un cycle donnée exprimé en pourcentage de la capacité initiale (cycle 1)
- La polarisation peut être évaluée en observant la différence de potentiel entre la charge et la décharge à une capacité donnée.

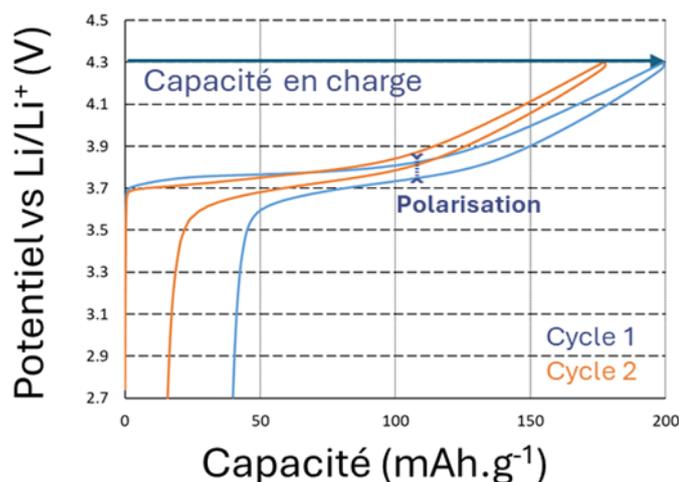


Figure 45 : Exemple de courbes galvanostatiques (de NMC532)

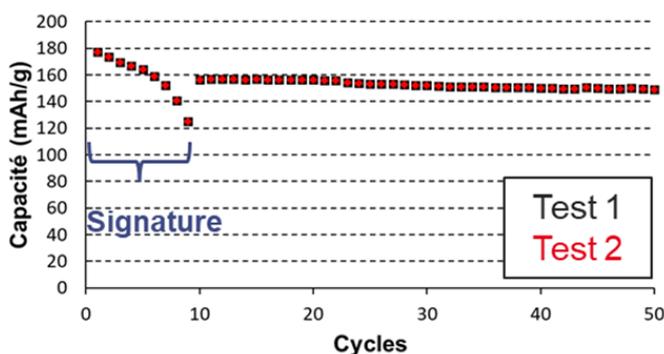


Figure 46 : Exemple de courbe de rétention de capacité en cyclage avec une signature les 9 premiers cycles entre C/20 et 10C (avec NMC532)

D. Voltampérométrie cyclique

Des tests en voltampérométrie cyclique ont été réalisés sur certains des échantillons dans le but d'observer les phénomènes redox au sein du matériau préparé à la suite d'un balayage en potentiel. Cette méthode permet d'identifier la présence de différents mécanismes d'oxydoréductions dans l'intervalle de potentiel étudié.

3. Élaboration d'une méthode fonctionnelle de recouvrement de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$

Afin de pouvoir étudier les interactions entre les matériaux actifs à base d'oxydes lamellaires lithiés riches en nickel [$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$] (NMC532) et leurs coatings, le développement d'une méthode de recouvrement efficace est indispensable. Le protocole sélectionné ne doit pas altérer les propriétés chimiques (structure et composition) du matériau actif, doit permettre de déposer un coating conforme et homogène sur les particules et améliorer ou, à minima, maintenir les performances électrochimiques du matériau brut.

3.1 Protocole de recouvrement en milieu aqueux

À la suite d'une recherche bibliographique, aucune étude sur le dépôt d'un coating d'oxyde de manganèse sur le matériau actif NMC en voie liquide ne semble être référencée dans la littérature. Il existe cependant des études sur le recouvrement des oxydes lamellaires lithiés riches en Li (Li-rich) et de type $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) utilisant différentes méthodes : ^{52,53,105-109} précurseurs, solvants, traitements thermiques et teneurs de coating déposé (Tableau 3).

Tableau 3 : Paramètres de synthèse des procédés de recouvrements par un oxyde de manganèse sur des oxydes lamellaires lithiés décrits dans la littérature

Ref	MA	Précurseurs	Solvant	Traitement thermique	Proportion de coating (%massique ou %molaire)
53	Li-rich	MnCO_3 & MnSO_4	Non précisé	400 °C.2 h	5
105	Li-rich	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$	Eau déionisée	350 °C.6 h	10 ; 15 et 20
107	Li-rich	MnSO_4 + KMnO_4	Eau	300 °C.5 h	Non précisé
52	Li-rich	MnO_2 nano-feuillets	Eau déionisée	500 °C.5 h	1 ; 3 et 5
108,109	NCA	MnCO_3 nano-particules	Éthanol	400 °C.4 h	3

Ces différents travaux reposent en général sur la dispersion du matériau d'électrode dans une solution de précurseurs de manganèse. Le solvant majoritairement utilisé dans ces protocoles est l'eau. Après une étape de filtration, les précurseurs de manganèse sont décomposés sous forme d'oxyde par un traitement thermique entre 300 °C et 500 °C sous air (calcination).

3.1.1 Mise au point d'un mode opératoire

En raison des caractéristiques similaires des oxydes lamellaires NMC, Li-rich et NCA, les paramètres des protocoles de la littérature ont été adaptés pour le matériau NMC.

La volonté de travailler sur un composé disponible en grande quantité non recouvert a mené à la sélection du matériau NMC532 commercialisé par Targray. Les caractéristiques physiques, chimiques et électrochimiques du matériau (spécifications du producteur) sont présentées dans les Tableau 4 et Tableau 5.

Tableau 4 : Informations sur la composition chimique

Éléments	% _{massique}	Incertitude	Composé	Quantité
Ni	32,2	0,5	H ₂ O (ppm)	116
Mn	17,3	0,1	Na (ppm)	181
Co	12,71	0,07	LiOH (% _{massique})	0,09
Li	6,29	0,09	Li ₂ CO ₃ (% _{massique})	0,08
Ni : Mn : Co	5,08 : 2,92 : 2,00		Proportion de lithium dans LiOH et Li ₂ CO ₃ (%)	4,39

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques

Surface spécifique (m ² /g)	0,26	D ₁₀ (µm)	6,29
Densité tapé (g/cm ³)	2,69	D ₅₀ (µm)	10,71
pH	11,58	D ₉₀ (µm)	17,79
Capacité spécifique en 1 ^{ère} décharge (mAh.g ⁻¹) Régime C/10 ; Bornes de coupure [3,0-4,3 V vs Li ⁺ /Li]	> 165,0	D _{max} (µm)	28,85
Efficacité coulombique au premier cycle (%)	> 85	Apparence	Poudre noire

Le mode opératoire développé est présenté Figure 47.

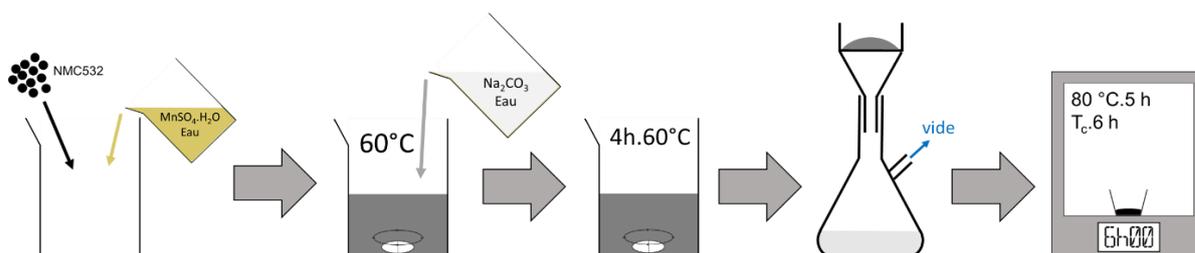


Figure 47 : Protocole de recouvrement d'oxyde de manganèse sur NMC532 dans l'eau sous air

Le protocole de recouvrement en milieu aqueux utilisé pour recouvrir le matériau NMC532 de Targray comprends plusieurs étapes qui sont décrites ci-dessous :

1. Préparation de deux solutions distinctes par dissolution dans de l'eau ultra-pure ($18,2 \cdot 10^6 \Omega$) de MnSO₄.H₂O (99 % de Sigma Aldrich) et de Na₂CO₃ (99,5 % de Sigma Aldrich)

2. Dispersion de la NMC532 (Targray) par agitation mécanique dans un bécher contenant par gramme de NMC, 2 mL d'eau ultrapure chauffée à 60°C.
3. La solution de MnSO₄.H₂O, dont la concentration est définie afin d'assurer 1, 3 et 5 %_{mol} de manganèse dans les échantillons recouverts, est versée dans le bécher contenant la NMC.
4. La solution de Na₂CO₃ est ensuite ajoutée au mélange pour permettre la précipitation totale du précurseur de manganèse sous forme de carbonate de manganèse (MnCO₃) à la surface des particules de NMC532 : $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MnCO}_3 + 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
5. Le bécher est couvert et l'agitation maintenue pendant 4h.
6. Une fois le temps écoulé, la poudre est récupérée par filtration et lavée avec de l'eau ultra pure et de l'éthanol (directement sur Büchner). Le lavage permet l'évacuation des contre ions solubilisés Na⁺ et SO₄²⁻.
7. La poudre est ensuite calcinée sous air à 80 °C pendant 5 heures puis 400 °C pendant 6 heures avec un refroidissement non-contrôlé (inertie du four) (Figure 48). À cette température le carbonate de manganèse se décompose en oxyde de manganèse selon la réaction ci-dessous.

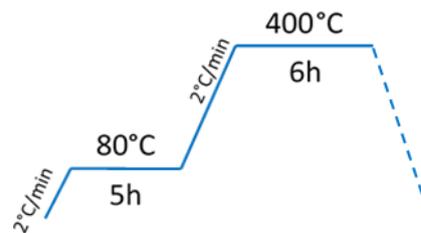
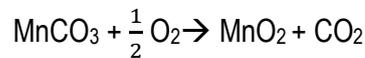


Figure 48 : Programme du traitement thermique pour le recouvrement en voie aqueuse

Les teneurs visées de coating ont été respectivement de 1, 3 et 5 %_{mol} en oxyde de manganèse rapporté à la NMC532.

Les matériaux revêtus seront par la suite caractérisés afin de s'assurer que les échantillons présentent les propriétés désirées en termes de structure, composition et performances électrochimiques et de l'homogénéité de l'enrobage de manganèse.

3.1.1.1 Caractérisations structurales et morphologiques des matériaux recouverts

Afin de vérifier si le procédé de recouvrement a modifié la structure cristallographique du matériau NMC532 (noté Ref-532) dont la structure lamellaire est décrite dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$, une caractérisation des échantillons traités est réalisée par diffraction des rayons X (DRX).

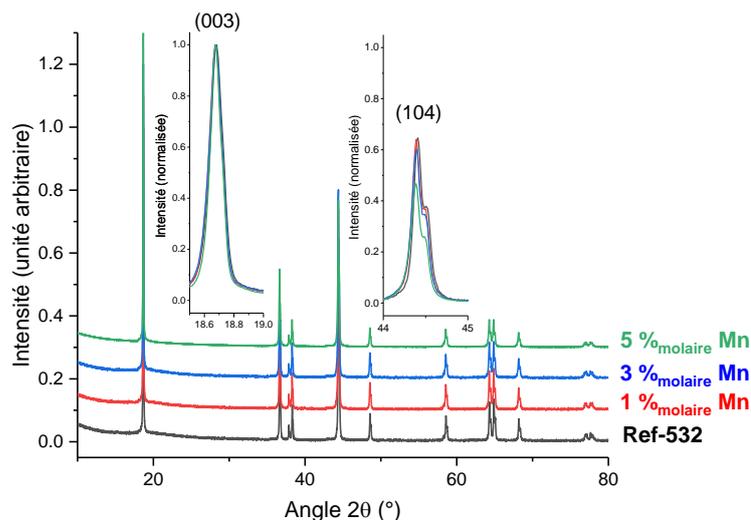


Figure 49 : Diffractogramme aux Rayons X des échantillons recouverts d'oxyde de manganèse en voie aqueuse. (L'échantillon avec 5 %_{molaire} (Mn) a été réalisé après une modification du diffractomètre menant à un changement de l'intensité des valeurs mesurées)

Les résultats obtenus montrent que la structure cristallographique des échantillons recouverts est identique à celle de la référence (avant traitement) et que la structure $R\bar{3}m$ des échantillons est maintenue (Figure 49). La diffraction des rayons X étant une méthode qui détecte principalement les propriétés de cœur d'un matériau, l'observation du coating du fait de sa faible teneur (%_{mol} ≤ 5) est difficile et le signal de celui-ci devrait être absent ou faible.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette absence :

- L'épaisseur de l'enrobage d'oxyde de manganèse est inférieure à 100 nm (coating)
- Le manganèse n'a pas précipité ou sa quantité est trop faible pour être détectée
- Le coating est amorphe
- Le coating a des paramètres de mailles similaires à ceux de la NMC.

Un des mécanismes de dégradation affectant les matériaux lamellaires de structure $R\bar{3}m$ est une migration des atomes de nickel dans les sites normalement occupés par le lithium. Comparer l'intensité relative des pics I_{003} et I_{104} permet d'évaluer l'ampleur de ce désordre Li/Ni. Quand I_{003}/I_{104} augmente, il y a une diminution du désordre cationique dans la structure.^{123–125} Les diffractogrammes permettent donc de conclure que le recouvrement s'il est présent n'affecte pas significativement le désordre du matériau actif (Tableau 6). L'ordre semble augmenter légèrement, ce qui pourrait être une conséquence du traitement thermique sur la phase cristalline du matériau recouvert.

Tableau 6 : Rapport de l'intensité maximale des pics (003) et (104) de la structure $R\bar{3}m$ des échantillons recouverts par une méthode de recouvrement dans l'eau

Échantillon	Ref	1 % _{molaire} (Mn)	3 % _{molaire} (Mn)	5 % _{molaire} (Mn)
I(003)/I(104)	1,55	1,56	1,65	2,14

L'évolution de la morphologie des particules polycristallines de NMC532 a été étudiée par imagerie au Microscope Électronique à Balayage (MEB). Les images présentées Figure 50 permettent

de confirmer l'absence de fracture dans les particules après le recouvrement. De plus, les images à fort grandissement montrent que les particules traitées ont une surface d'apparence plus rugueuse que celles non-traitées, ce qui indique que la surface a bien été modifiée lors du recouvrement.

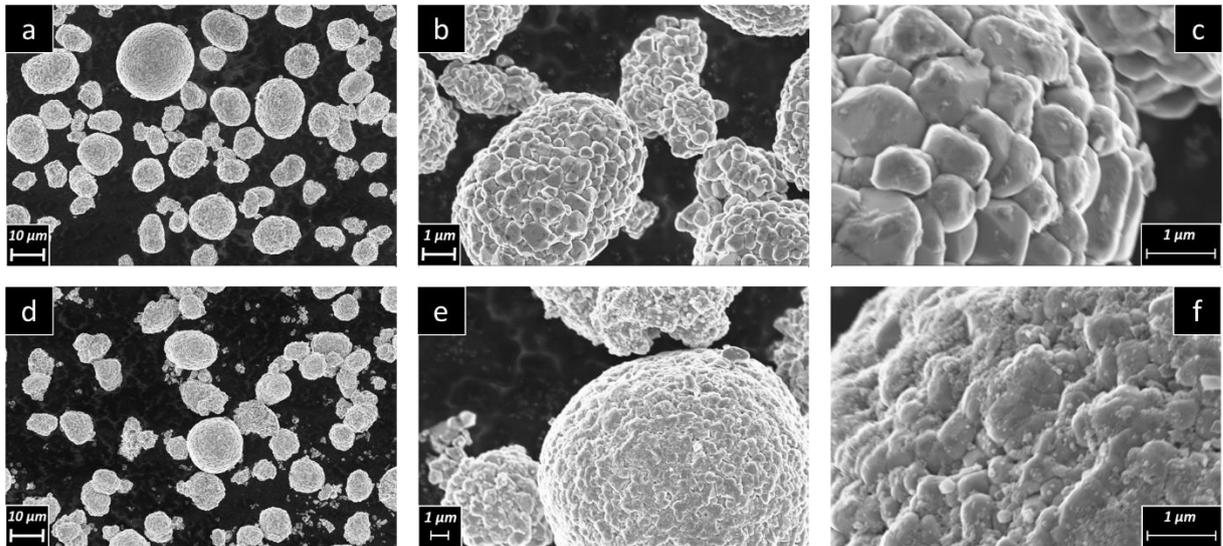


Figure 50 : Images obtenues par MEB (tension d'accélération des électrons 5 kV) des échantillons : a), b) et c) de référence et d), e) et f) recouverts de 3 %_{molaire} d'oxyde de manganèse en voie aqueuse

3.1.1.2 Caractérisations chimiques des matériaux recouverts

L'analyse élémentaire des échantillons recouverts ainsi que la présence d'un coating en surface du matériau actif ont pu être caractérisées au MET (Microscope Électronique en Transmission) en mode STEM-EDX (Scanning Transmission Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray soit Microscopie Électronique à Transmission à Balayage - Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie en français)

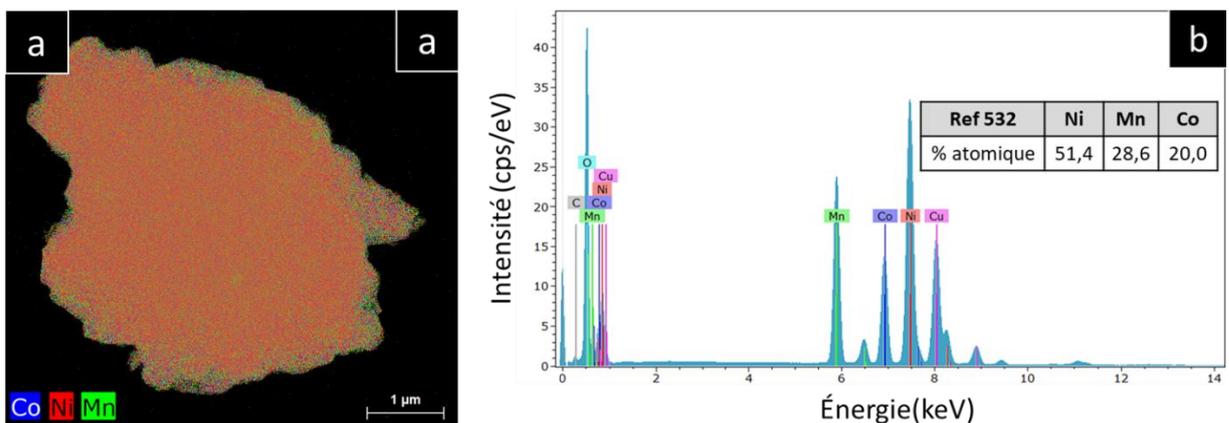


Figure 51 : Cartographie (a) et spectre (b) STEM-EDX illustrant la composition élémentaire en métaux de transition d'une particule du matériau Ref-532

La composition d'une particule de NMC532 de référence est présentée en Figure 51. Les résultats montrent que le matériau de référence présente bien une proportion entre les métaux de transition proche de 50 % de nickel, 30 % de manganèse et 20 % de cobalt. Le spectre détecte aussi à 0,6 keV de l'oxygène présent dans la structure. Le cuivre et le carbone détectés proviennent de la grille

(fluorescence), support d'analyse de l'échantillon. Le lithium n'apparaît pas sur le spectre car l'énergie des rayons X réémis est trop faible et sont absorbés par le détecteur avant leur comptage.

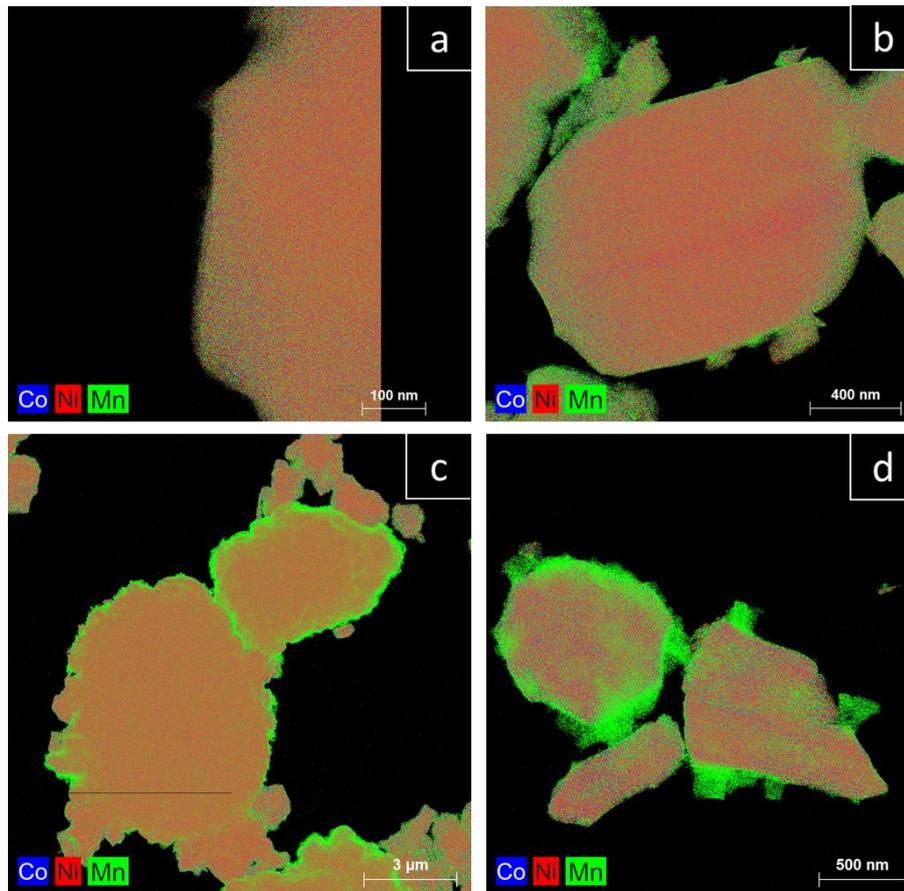


Figure 52 : Cartographies des métaux de transition au sein des échantillons a) Ref-532, b) 1 %_{molaire} (Mn), c) 3 %_{molaire} (Mn) et d) 5 %_{molaire} (Mn)

Comparer la composition de surface des différents échantillons au matériau de référence permet de montrer qu'il y a bien apparition d'un coating riche en manganèse à la surface des matériaux recouverts initialement absent sur la référence (Figure 52). La composition de cette couche est déterminée par spectroscopie EDX (Figure 53) sur une partie épaisse du coating. Cette composition est comparée à celle mesurée au cœur de la particule. Ces spectres montrent que la couche est très majoritairement composée de manganèse et d'oxygène avec très peu de cobalt et nickel et confirment que les zones, apparaissant en vert sur les images STEM-EDX présentées, correspondent bien à un coating d'oxyde de manganèse. A ce stade il n'est pas encore possible de se prononcer sur l'éventuelle présence de lithium dans ce coating. La faible quantité de cobalt et de nickel détectée au sein du coating provient certainement de leur diffusion à partir du cœur des particules NMC532 durant le traitement thermique.

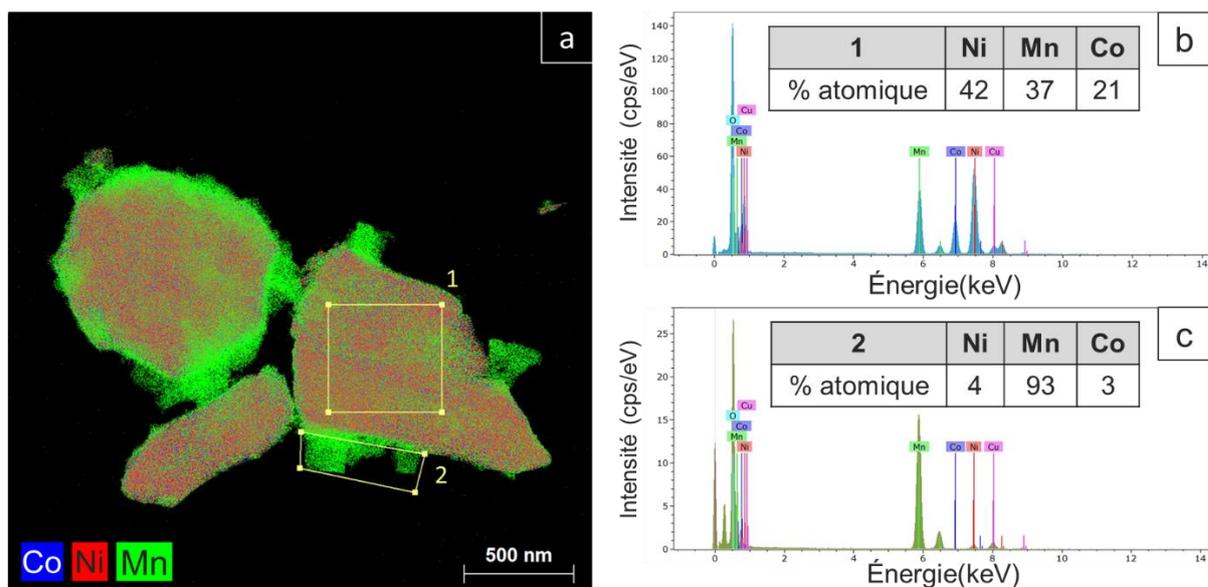


Figure 53 : Analyses STEM-EDX de l'échantillon 5 %_{molaire} Mn : a) Cartographie et proportions des métaux de transition b) du cœur des particules et c) du coating

Les cartographies STEM-EDX de l'échantillon 1 %_{molaire} (Mn) Figure 54 montrent la présence d'un coating fin (~ 5-10 nm) et homogène. L'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) présente aussi un coating relativement homogène mais d'épaisseur plus élevée (10 nm en moyenne). Cependant, l'échantillon 5 %_{molaire} (Mn) a un coating d'épaisseur très variable avec des zones fines (~10 nm) mais les observations montrent aussi des cristaux pouvant atteindre 200 nm.

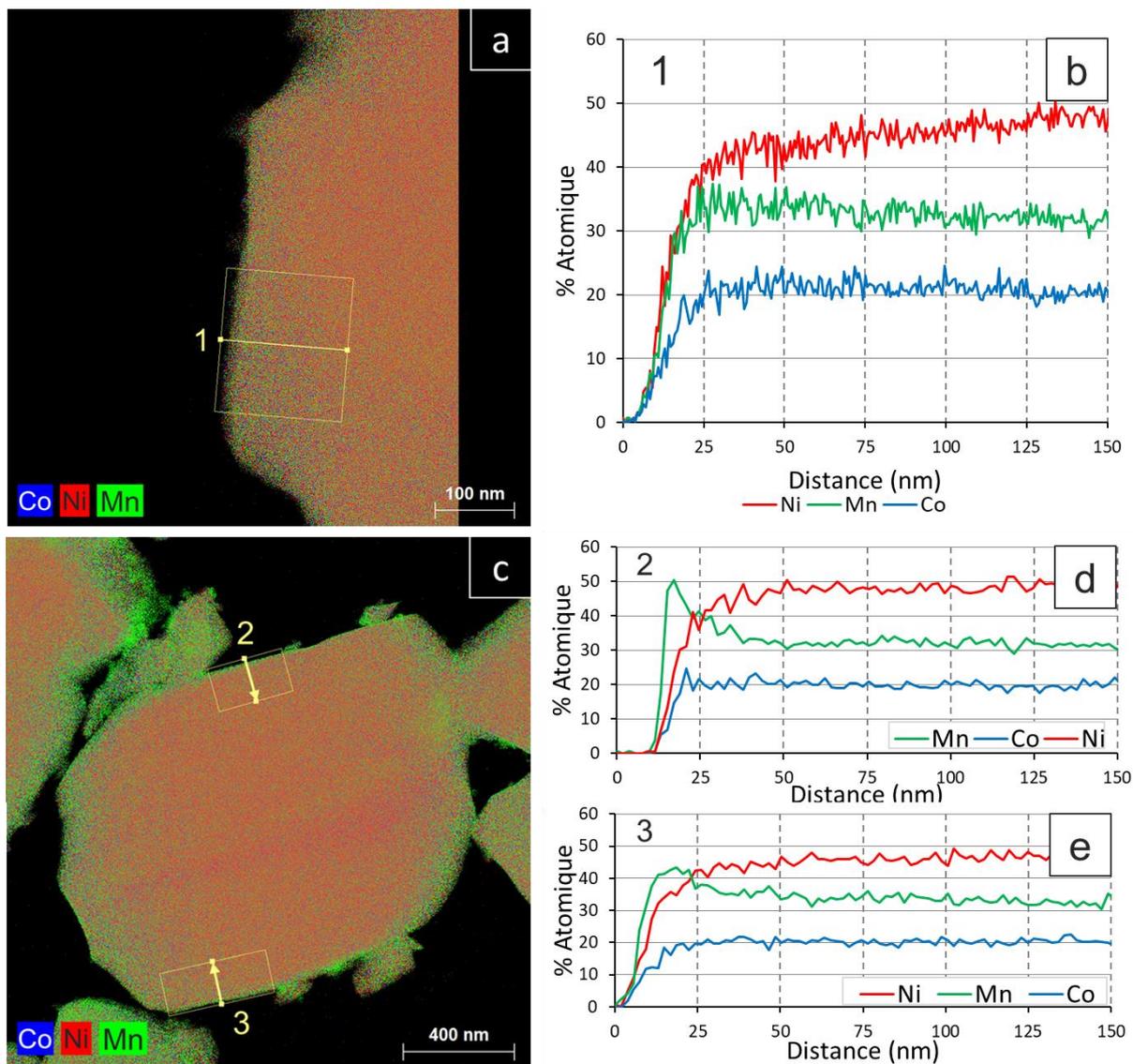


Figure 54 : Evolutions selon les axes 1, 2 et 3 indiqués en a) et c) de la composition de la surface vers le cœur des particules avant traitement de surface, b) et après traitement de surface de 1 %_{molaire} (Mn) d) et e).

Les résultats présentés en Figure 54 comparent les compositions de surface entre la référence et l'échantillon 1 %_{molaire} (Mn). Ils montrent que, pour l'échantillon recouvert, la composition riche en manganèse en surface évolue abruptement sur quelques nanomètres avant de revenir à une composition Ni:Mn:Co 5:3:2 à cœur alors que l'échantillon de référence présente une évolution plus progressive (d'une proportion Ni:Mn:Co de 4:4:2 en surface et 5:3:2 à cœur). Ces observations confirment bien la présence d'un coating en surface des matériaux recouverts sans diffusion importante des métaux de transition du cœur des particules vers le coating.

3.1.1.3 Caractérisations électrochimiques des matériaux recouverts

Afin d'étudier l'impact du recouvrement de manganèse réalisé en milieu aqueux sur les performances électrochimiques, des piles boutons en configuration demi-piles (contre-électrode de lithium métal) ont été assemblées puis testées en cyclage galvanostatique.

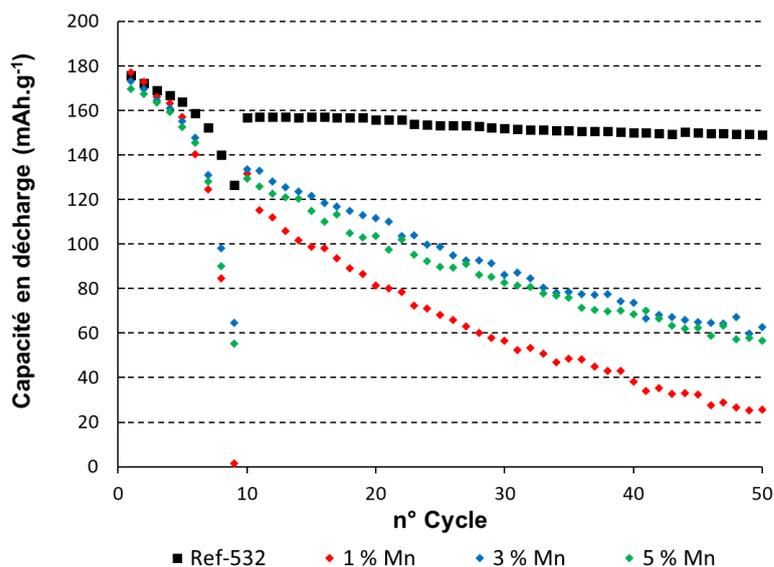


Figure 55 : Evolution de la capacité spécifique entre 2,7 et 4,3 V vs Li/Li^+ en décharge en fonction du régime puis du nombre de cycle dans le cas des échantillons de référence et recouverts. Après une séquence de signature aux régimes suivants : C/20; C/10; C/5; C/3; C/2; C; 2C; 5C et 10C, des cycles sont réalisés à un régime de charge de C/5 et de décharge de 1C.

Le programme débute avec une séquence de signature utilisant un même régime de charge et décharge aux régimes suivants : C/20; C/10; C/5; C/3; C/2; C; 2C; 5C et 10C, ensuite la charge est fixée à C/5 et la décharge à 1C jusqu'au 50^{ème} cycle.

Ces résultats montrent que les échantillons recouverts présentent des capacités spécifiques proches de celles de la référence au début du test électrochimique. Dans un second temps, une dégradation rapide des performances électrochimiques est observée (Figure 55).

La rétention en capacité est plus faible dans le cas des échantillons revêtus lorsque les régimes augmentent. Pour les décharges à un régime supérieur ou égale à 1 C (à partir du sixième cycle), la différence de capacité spécifique entre les échantillons recouverts et la référence est supérieure à 10 mAh.g^{-1} . Afin de dissocier l'effet du régime de courant des dégradations liées au vieillissement du matériau, un test en durée de vie sans la séquence de signature pour l'échantillon 3 % a été réalisé avec un premier cycle à un régime de C/10 suivi de cycles à 1C (Figure 56).

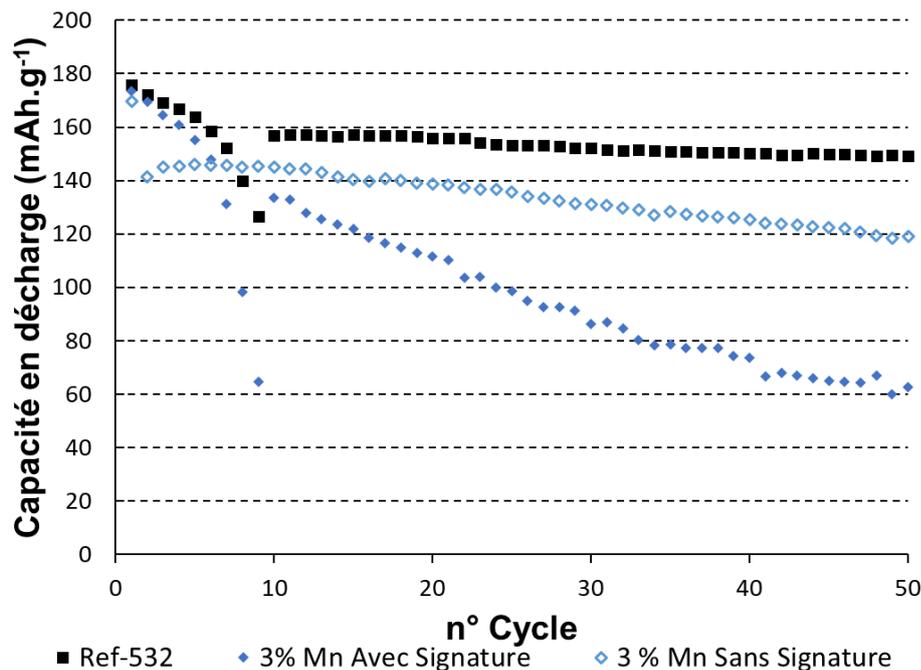


Figure 56 : Comparaison des capacités spécifiques entre 2,7 et 4,3 V vs Li/Li^+ en fonction des cycles de l'échantillon 3% avec et sans la séquence de signature préalable. La séquence de signature est réalisée aux régimes suivants : C/20 ; C/10 ; C/5 ; C/3 ; C/2 ; C ; 2C ; 5C et 10C, puis des cycles sont réalisés à un régime de charge de C/5 et de décharge de 1C. La séquence sans signature correspond à premier cycle à un régime de C/10 puis à des cycles à 1C.

Une meilleure rétention de capacité spécifique en cyclage est observée lorsque les tests ne débutent pas par une séquence de signature. Cependant, la capacité à régime de charge/décharge constant reste inférieure au matériau de référence. La diminution de la capacité au cours du cyclage ne peut donc pas être complètement expliquée par une réactivité des matériaux recouverts à hauts régimes et une hypothèse alternative est nécessaire.

3.1.2 Conclusion sur le procédé de recouvrement en voie aqueuse

Les résultats obtenus permettent de conclure que le procédé de recouvrement en voie aqueuse développé n'affecte pas l'intégrité structurale et la morphologie des particules de NMC. Ce procédé permet aussi de déposer un coating fin (de l'ordre de 10 nm) et homogène d'oxyde de manganèse à la surface du matériau actif pour l'échantillon recouvert à 1%_{molaire}. Cependant, bien que les performances électrochimiques initiales soient conservées, la perte de capacité au cours du cyclage dans le cas des échantillons recouverts est fortement accélérée.

Cette différence de performances électrochimiques entre l'échantillon de référence et les matériaux recouverts peut être liée soit à la présence du coating d'oxyde de manganèse soit à l'impact des conditions expérimentales mises en œuvre (contact avec le solvant, traitement thermique, etc...) lors du procédé de recouvrement.

3.2 Recouvrement de NMC532 par un coating d'aluminium

Dans l'objectif de mettre en évidence si les pertes en performances sont liées à la nature du coating d'oxyde de manganèse, une nouvelle série d'échantillons recouverts par un coating d'oxyde d'aluminium a été préparée. Ce matériau de surface est choisi car de nombreuses études dans la littérature lui attribue un effet positif sur les performances des NMC.¹²⁶⁻¹³⁰

Pour comparer rigoureusement les deux séries d'échantillons, le procédé utilisé reste identique à celui présenté en Figure 47 à l'exception de la substitution du MnSO₄.H₂O par Al(NO₃)₃.9H₂O.

La Figure 57 montre une cartographie de la composition de l'échantillon recouvert de 6 % molaire d'aluminium (3%_{molaire} Al₂O₃). Les résultats montrent que la surface du matériau est majoritairement recouverte d'une fine couche contenant de l'aluminium mais aussi que des agrégats d'aluminium de taille micrométrique se sont formés dans l'échantillon.

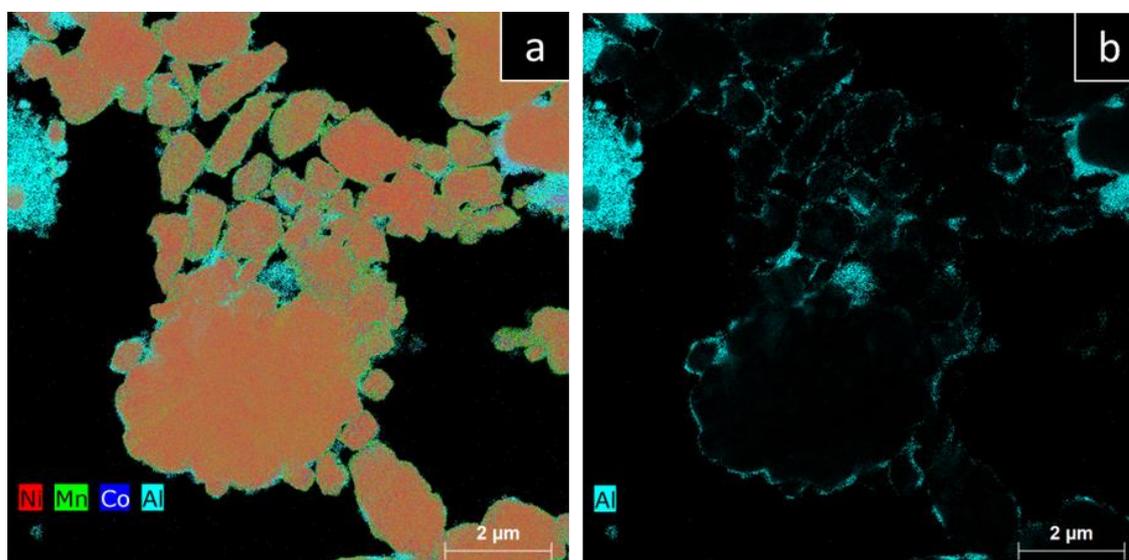


Figure 57 : Cartographies des éléments au sein de l'échantillon 3 %_{molaire} (Al₂O₃) a) tous les métaux de transition présents et b) seulement l'aluminium

Un maintien ou une amélioration des performances après un recouvrement d'oxyde d'aluminium supportera l'hypothèse attribuant la perte en performances des échantillons précédent au coating de manganèse. À l'inverse, une diminution des performances après recouvrement d'une couche d'aluminium suggèrera fortement que le problème est causé par le procédé de recouvrement lui-même.

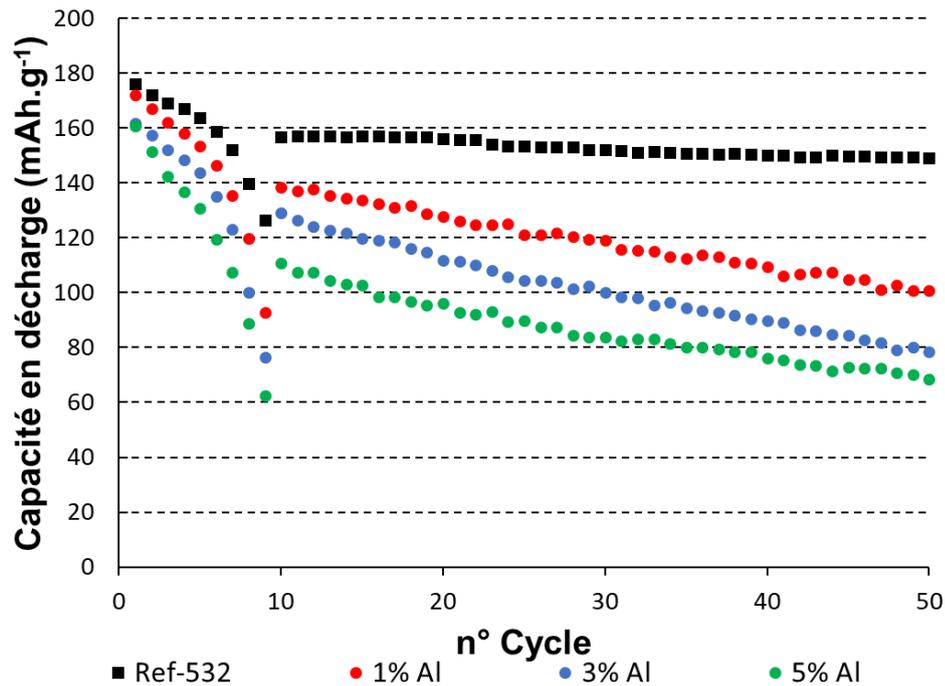


Figure 58 : Evolution de la capacité spécifique de décharge entre 2,7 et 4,3 v vs Li/Li⁺ en fonction du régime puis du nombre de cycle dans le cas de la NMC532 après recouvrement d'aluminium en milieu aqueux ($X_{\text{molaire}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$). Après une séquence de signature aux régimes de suivants : C/20 ; C/10 ; C/5 ; C/3 ; C/2 ; C ; 2C ; 5C et 10C, des cycles sont réalisés à un régime de charge de C/5 et de décharge de 1C.

Les résultats (Figure 58) montrent que les recouvrements d'aluminium réalisés conduisent tous à une diminution significative des performances électrochimiques par rapport au matériau de référence. Il devient alors probable que la diminution des performances soit liée au protocole de recouvrement.

3.3 Impact des conditions expérimentales appliquées lors du protocole de recouvrement en milieu aqueux

Afin d'étudier l'impact de la méthode de recouvrement employée sur les performances, un échantillon témoin est préparé en utilisant le même protocole de recouvrement, mais sans ajout des précurseurs du coating (Figure 59). Cet échantillon est nommé « TSP-Eau » pour « Traitement Sans Précurseur – dans l'eau »

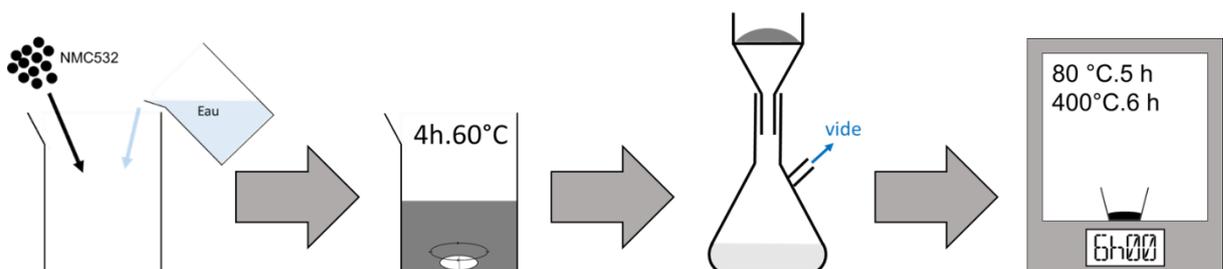


Figure 59 : Protocole de préparation de l'échantillon TSP-Eau

La Figure 60 montre la cartographie des métaux de transition dans l'échantillon TSP-Eau. La composition des particules de cet échantillon est fortement similaire à celle de l'échantillon de référence avant traitement. La surface des particules de TSP-Eau ne comporte pas de coating bien que légèrement enrichie en manganèse comparé au cœur comme le matériau de référence.

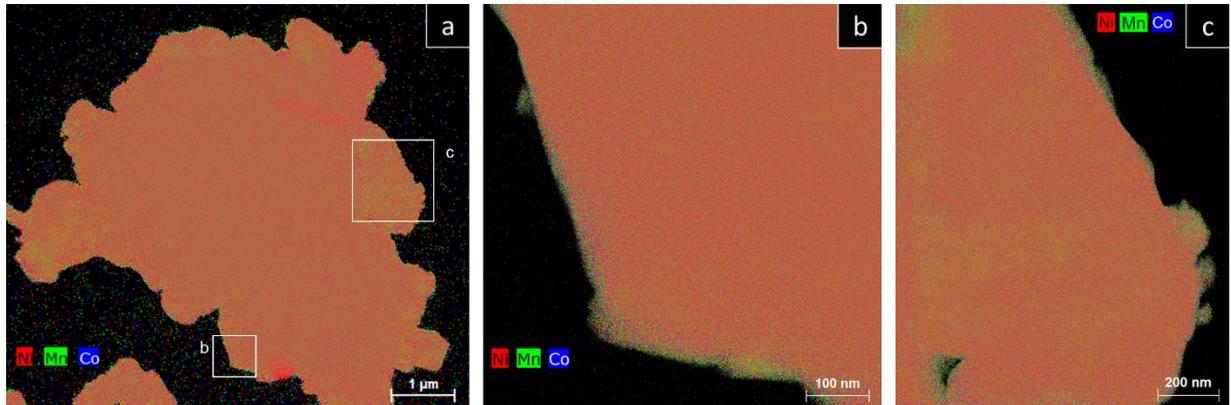


Figure 60 : Cartographies STEM-EDX des métaux de transition au sein de l'échantillon TSP-Eau

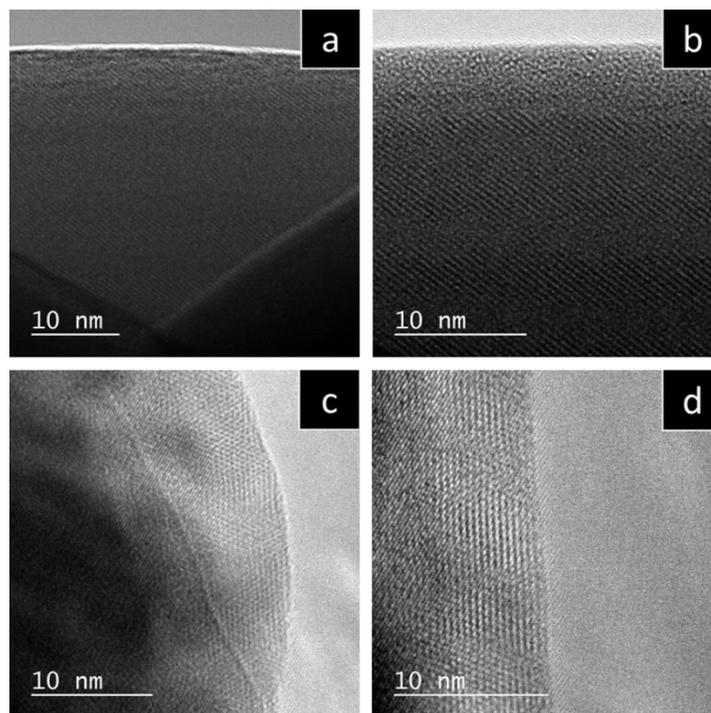


Figure 61 : Images haute résolution obtenues par microscope électronique en transmission de la surface d'une particule de l'échantillon a, b) de référence NMC532 et c, d) TSP-Eau

La cristallinité de surface de l'échantillon TSP-Eau est observée directement à l'aide du mode haute résolution du microscope électronique en transmission (HR-TEM) et les images obtenues montrent que la surface du matériau est de bonne qualité et ne semble pas contenir de zones amorphes (Figure 61).

La Figure 62 présente la comparaison des capacités en fonction du régime et du nombre de cycle dans le cas de l'échantillon TSP-Eau et du matériau de référence.

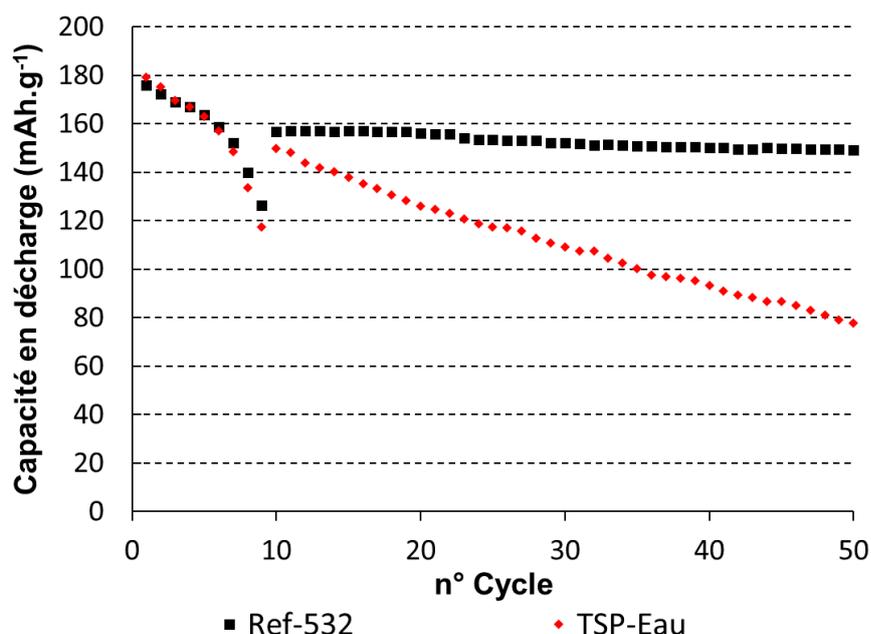


Figure 62 : Evolution de la capacité spécifique de décharge entre 2,7 et 4,3 V vs Li/Li^+ en fonction du régime puis du nombre de cycle dans le cas du matériau traité dans l'eau sans dépôt. Après une séquence de signature aux régimes de suivants : C/20; C/10; C/5; C/3; C/2; C; 2C; 5C et 10C, des cycles sont réalisés à un régime de charge de C/5 et de décharge de 1C.

Les résultats obtenus montrent que, même sans dépôt d'oxyde de manganèse ou d'aluminium à la surface de NMC532, les performances électrochimiques dans le cas du matériau témoin qui a subi les étapes du procédé se dégradent beaucoup plus vite qu'avec le matériau de référence. Ils confirment que le protocole de recouvrement a un effet néfaste. Il est donc nécessaire d'adapter celui-ci pour qu'il soit compatible avec les matériaux NMC Ni-rich.

Deux étapes durant le procédé sont susceptibles de dégrader le matériau actif : le contact avec l'eau et le traitement thermique. Puisque les NMC sont en principe stable jusqu'à 900 °C, l'hypothèse du solvant est privilégiée.¹³¹

3.4 Influence de la nature du solvant utilisé pour le recouvrement sur les performances électrochimiques des matériaux recouverts

L'effet délétère du contact avec l'eau sur la perte en performance électrochimique des matériaux traités peut être vérifiée en substituant l'eau par différents solvants organiques (anhydres ou non). En effet, si l'eau est responsable des pertes de performances électrochimiques, les matériaux traités dans des solvants anhydres devrait se comporter comme le matériau de référence. Si le problème ne vient pas du solvant, tous les échantillons traités seront victimes d'une dégradation de leurs performances électrochimiques.

Des échantillons sont préparés en utilisant le protocole décrit en Figure 63 avec comme solvants : l'éthanol 96%, le méthanol, le toluène et le N,N-Diméthylformamide (DMF).

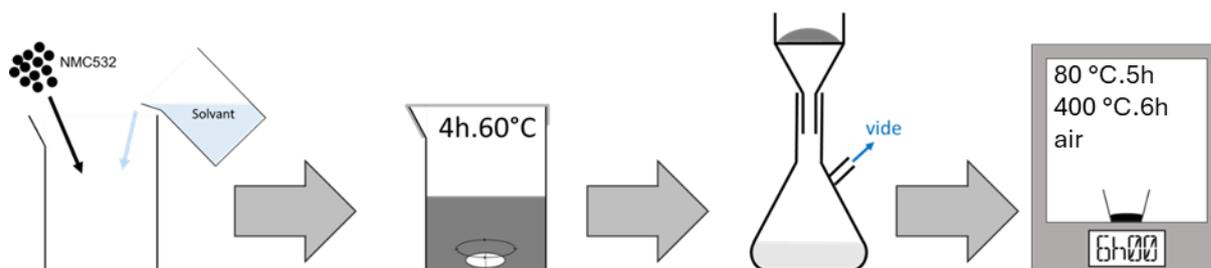


Figure 63 : Protocole de traitement des solvants avec dispersion sous atmosphère argon et filtration et traitement thermique sous air

Les échantillons obtenus par traitement sans précurseurs dans différents solvants sont nommés TSP-Solvant (TSP-Méthanol pour celui dans un solvant de méthanol par exemple). Des zéolites 3 Å prétraitées sous vide à 250°C ont été ajoutées aux solvants anhydres commerciaux (méthanol, toluène et DMF) afin de réduire au maximum la présence d'eau dans ces solutions. Le taux d'eau de chacun des solvants, après séchage sur zéolites, a été déterminé par un dosage Karl-Fisher (Tableau 7).

Tableau 7 : Teneurs en eau dans les solvants "anhydres" dosées par la méthode Karl-Fisher

Solvants	Méthanol	Toluène	DMF
ppm (H ₂ O)	11,8	18,6	16,7

Les performances en durée de vie des échantillons traités permettent de caractériser l'influence des solvants. Les résultats présentés en Figure 64 montrent que les échantillons ayant subi des traitements dans des solvants anhydres (Méthanol, Toluène et DMF) conservent une capacité spécifique de décharge identique à la référence lors des tests de charge/décharge alors que les performances électrochimiques de ceux exposés à l'eau (Eau et Ethanol 96 °) se dégradent rapidement.

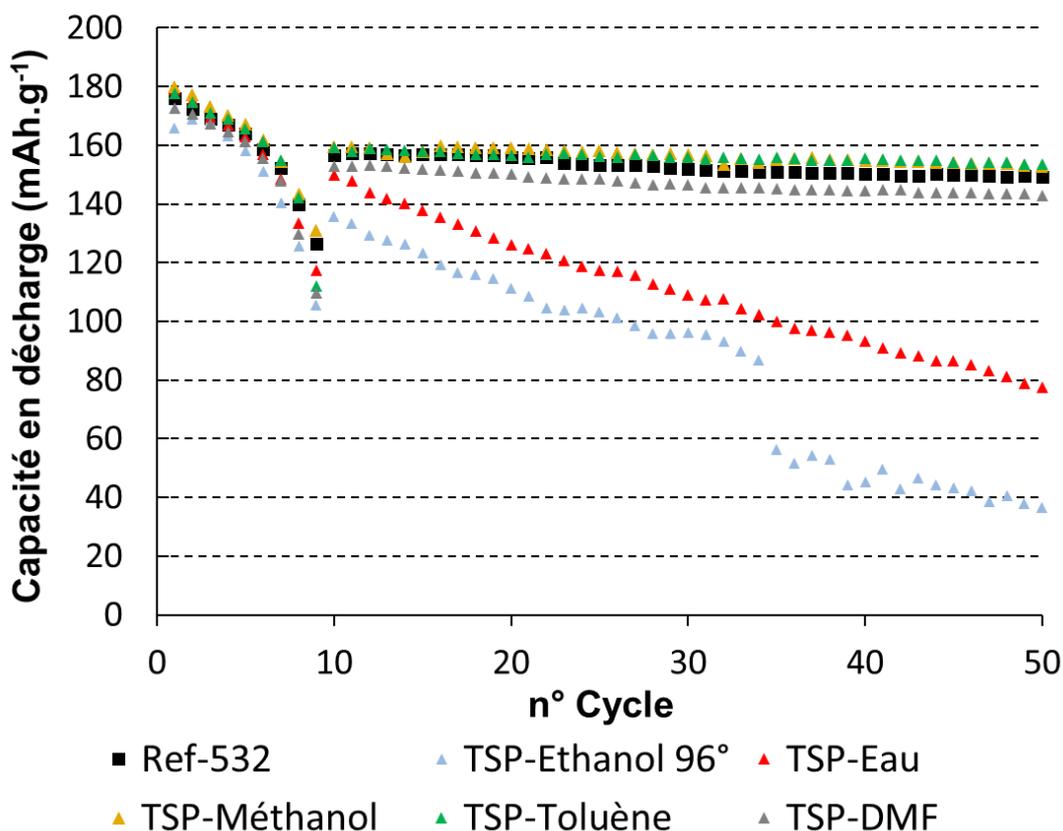


Figure 64 : Performances électrochimiques entre 2,7 et 4,3 V vs Li/Li^+ pour un test de durée de vie des échantillons traités dans différents solvants. Après une séquence de signature aux régimes de suivants : C/20; C/10; C/5; C/3; C/2; C; 2C; 5C et 10C, des cycles sont réalisés à un régime de charge de C/5 et une décharge de 1C.

La Figure 65 présente les courbes de charges et décharges galvanostatiques de ces échantillons. Les résultats montrent qu'une forte teneur en eau dans les solvants induit une augmentation de la polarisation des échantillons au cours du cyclage. Il est aussi intéressant de remarquer que, parmi tous les traitements en voie solvant, seul le composé traité avec du méthanol à une polarisation identique voire plus faible que la référence. L'utilisation des autres solvants n'a pas de conséquence significative sur la capacité spécifique du matériau actif, mais les tests électrochimiques de ces matériaux montrent une polarisation supérieure au matériau de référence durant le cyclage.

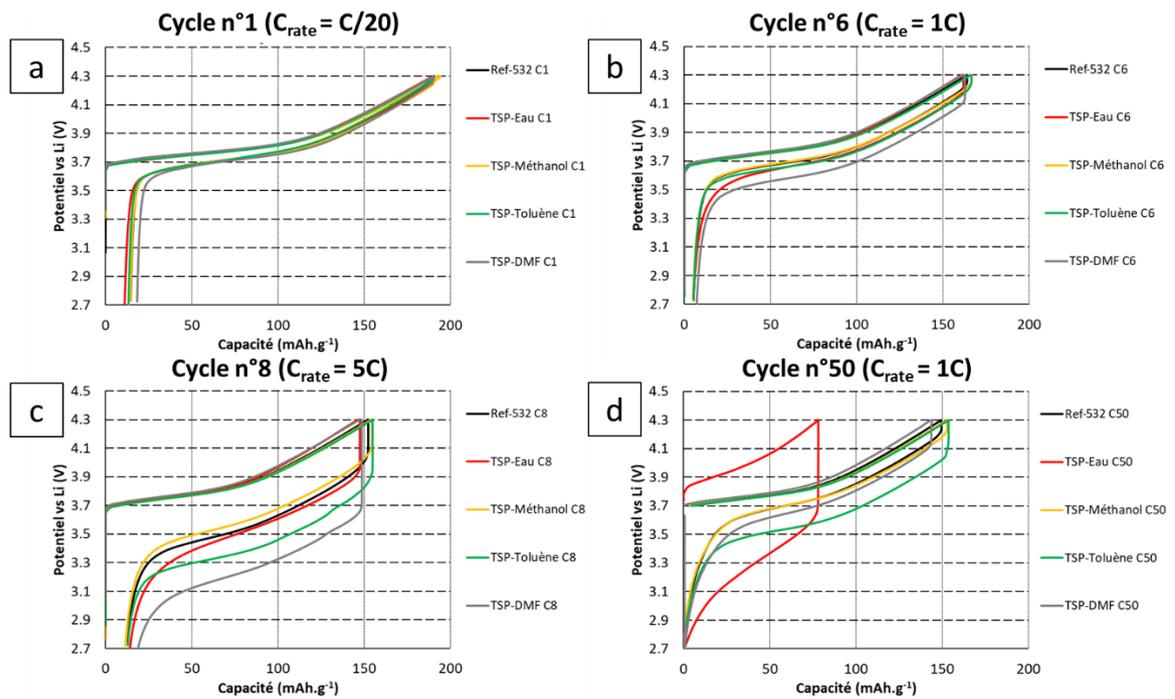


Figure 65 : Profils capacité-potentiel de différents cycles à différents régimes pour les échantillons traités dans différents solvants (entre 2,7 et 4,3 V vs Li/Li^+)

Ces résultats permettent de conclure que l'eau est vraisemblablement responsable de la dégradation des performances. De ce fait, l'utilisation d'une méthode de recouvrement en milieu anhydre devrait permettre de réaliser un procédé de recouvrement fonctionnel. Parmi les solvants anhydres étudiés, le méthanol a été sélectionné puisqu'il conduit aux meilleures performances électrochimiques en termes de capacité et de polarisation. Son utilisation permet également de substituer l'étape de filtration du procédé par une étape d'évaporation (réalisable en boîte à gants).

3.5 Impact d'un protocole de recouvrement en voie liquide dans le méthanol sur les caractéristiques physico-chimiques du matériau NMC

Puisque l'influence du procédé de recouvrement seul (sans les précurseurs du coating) sur la NMC est rarement documenté et que celui-ci ne semble pas anodin, une caractérisation poussée de l'échantillon TSP-Méthanol est réalisée. Elle permettra par la suite de distinguer l'effet du coating de celui du procédé de recouvrement. La partie précédente couvrant déjà l'effet du traitement sur les propriétés électrochimiques de la NMC532, la suivante se focalisera sur l'évolution des propriétés physico-chimiques du matériau actif.

3.5.1 Caractérisations Physiques

3.5.1.1 Caractérisations structurales

La structure cristallographique de l'échantillon après traitement dans le méthanol sans précurseur de coating est comparée avec celle du matériau de référence (Figure 66).

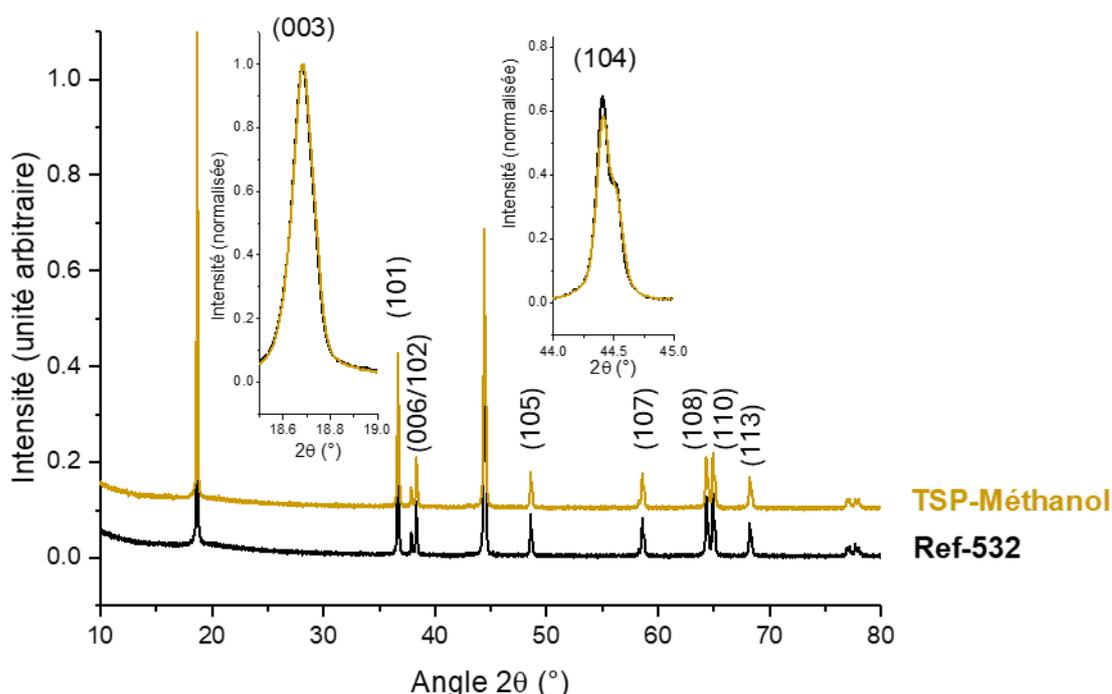


Figure 66 : Diffractogrammes aux rayons X du matériau traité dans le méthanol et de la référence

Les diffractogrammes aux rayons X montrent que la structure de l'échantillon TSP-Méthanol est bien maintenue et que le rapport I_{003} et I_{104} , indicatif de l'ordre au sein de la structure $R\bar{3}m$, ne varie pas notablement entre les deux échantillons (1,65 pour Ref-532 et 1,71 pour TSP-Méthanol, montrant une

légère augmentation de l'ordre après traitement pouvant signifier une amélioration de la phase lamellaire lors du traitement thermique).

3.5.1.2 Caractérisations morphologiques

Des observations MEB (Microscope Electronique à Balayage) (Figure 67) ont été réalisées afin de comparer la morphologie de l'échantillon TSP-Méthanol à celle du matériau de référence et TSP-Eau.

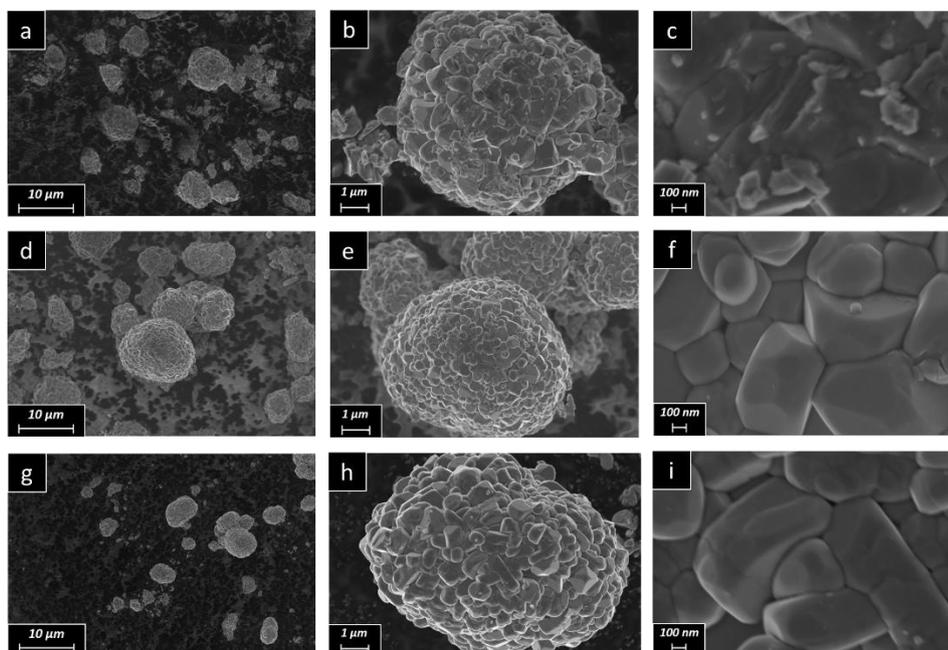


Figure 67 : Image MEB (tension d'accélération des électrons 3 kV) des échantillons a), b) et c) de référence ; d), e) et f) TSP-Méthanol et g), h) et i) TSP-Eau

Contrairement au matériau de référence présentant des impuretés de surface (des résidus lithiés par exemple), les échantillons traités dans l'eau et le méthanol ont des surfaces très propres. Le traitement semble plutôt avoir un effet de « lavage » de la surface des impuretés initialement présentes.

3.5.1.3 Composition élémentaire

Les analyses STEM-EDX sont ensuite utilisées afin de voir si le traitement seul a un effet sur la composition élémentaire des particules de NMC532 (Figure 68).

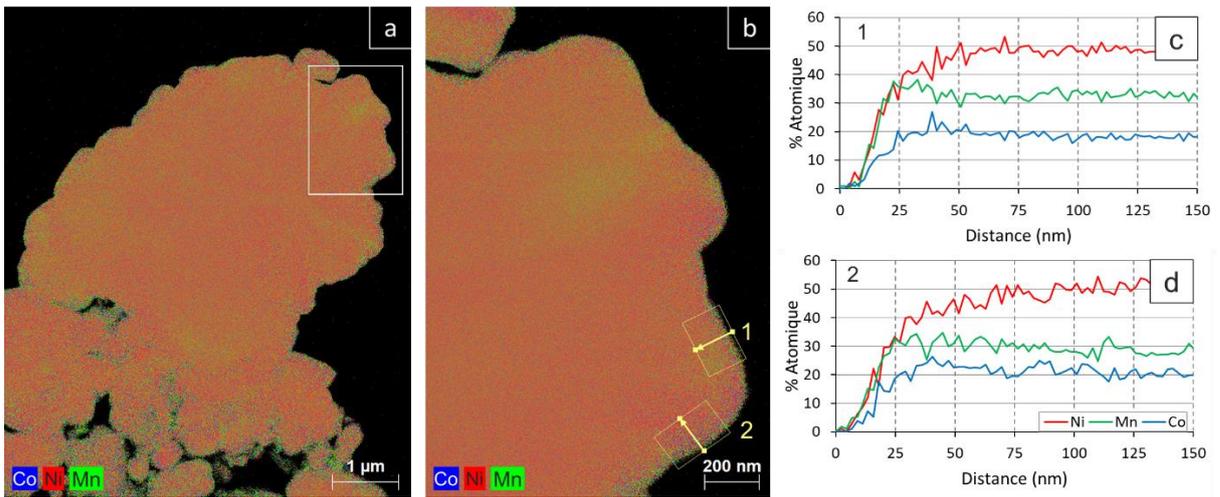


Figure 68 : Résultats STEM du matériau TSP-Méthanol a) et b) cartographie par STEM-EDX, c) et d) composition selon les segments 1 et 2

Les résultats présentés Figure 68 montrent que la surface présente une sous-stœchiométrie en nickel en comparaison à la composition chimique de cœur. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus sur le matériau de référence (Figure 54 a et b).

3.5.1.4 Cristallinité en surface

Afin de vérifier si le procédé altère la surface du matériau traité, l'échantillon TSP-Méthanol est caractérisé par HR-TEM (Microscope Electronique en Transmission - Haute Résolution) et les images obtenues sont présentées en Figure 69 et Figure 70.

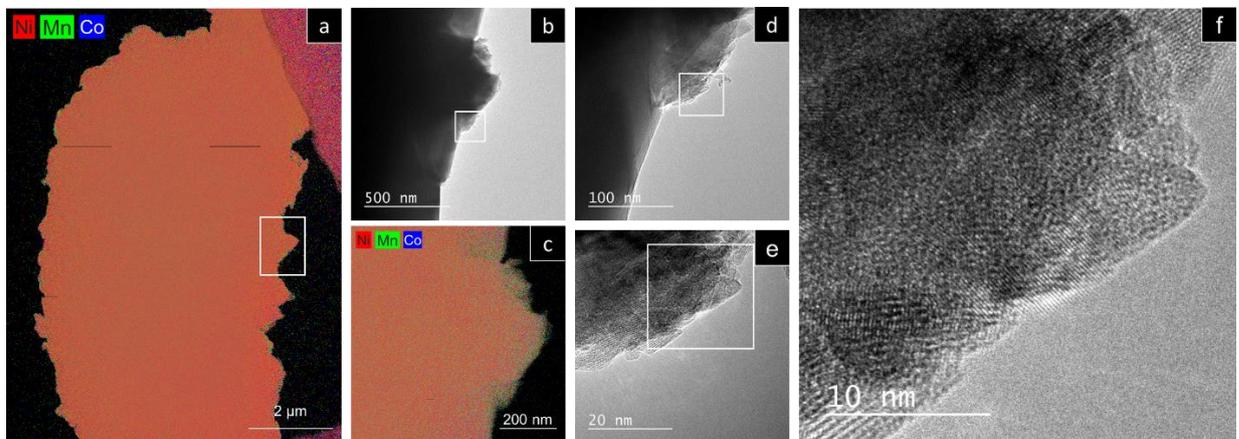


Figure 69 : Observations par a) et c) STEM-EDX puis b), d), e) et f) HR-TEM de la surface d'une première particule de TSP-Méthanol

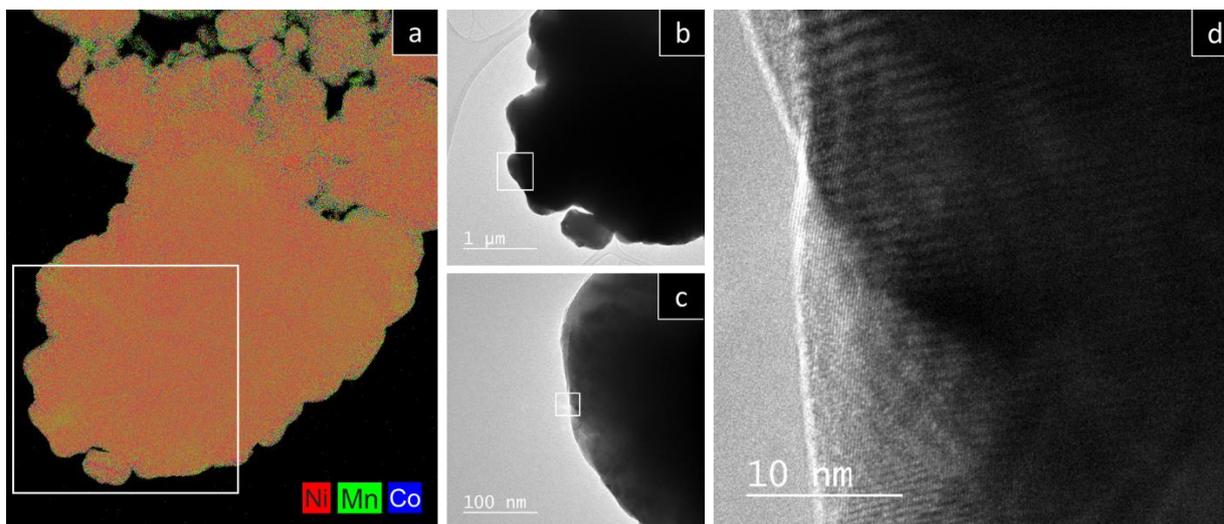


Figure 70 : Analyse par microscope électronique en transmission d'une particule de TSP-Méthanol, a) cartographie élémentaire obtenue par STEM-EDX, b), c) et d) images obtenues par HR-TEM de la structure de surface d'une particule

Ces images montrent que la cristallinité en surface reste similaire au matériau initial (ou du matériau TSP-Eau). La surface reste cristalline sans résidu observable en surface des particules. Ces résultats sont prometteurs puisqu'ils signifient que le coating devrait pouvoir se déposer sur une surface exempte d'impureté. Cette surface propre évitera la présence d'une phase amorphe en surface des particules de NMC pouvant nuire à la diffusion du lithium.

3.6 Conclusion

À la suite de la préparation de divers échantillons de matériau NMC532 recouverts d'oxyde de manganèse et d'aluminium en voie aqueuse, nous avons pu observer une très mauvaise rétention en capacité au cours des tests de charge/décharge. Ces résultats nous ont laissé suspecter que le traitement dans l'eau était problématique et un échantillon témoin traité similairement aux échantillons recouverts, mais en l'absence des précurseurs du coating a été préparé. L'analyse des performances de cet échantillon a pu montrer de nouveau une grande perte en rétention de capacité au cours des tests de charge/décharge. Cela montre que malgré le fait que les méthodes de recouvrements en milieu aqueux soient communément utilisées sur des matériaux lamellaires, celles-ci ne semblent pas adaptées pour le matériau NMC532.

Suite à ces observations, plusieurs solvants ont été testés, dont 3 anhydres (le toluène, le méthanol et le N,N-Diméthylformamide) et un partiellement aqueux (éthanol 96°). L'analyse de la rétention de capacité en cyclage a montré que celle-ci est maintenue pour les échantillons traités dans les solvants anhydres. Parmi tous les échantillons, celui traité dans le méthanol a montré les meilleures performances (avec une légère diminution de la polarisation lors du cyclage suite traitement) et celui-ci a été sélectionné pour une analyse plus exhaustive dans l'optique de son utilisation pour de prochains recouvrements.

La caractérisation des propriétés physico-chimiques du matériau NMC532 témoin, après un traitement dans le méthanol anhydre sans ajout de précurseur du coating, a permis de confirmer qu'il n'induisait pas

de changement concernant la morphologie des particules et que la structure du matériau initial n'évolue pas ni au cœur, ni en surface. Aussi, la composition chimique de surface n'est pas modifiée de façon significative par le traitement. Ainsi, l'utilisation de ce solvant pour le recouvrement devrait permettre de réaliser des recouvrements fonctionnels. La caractérisation fine de l'effet du procédé permettra aussi, par comparaison avec les matériaux recouverts, d'isoler l'effet du coating et facilitera l'étude de ses interactions avec la NMC.

4. Recouvrement du matériau

$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ par un coating d'oxyde de manganèse en voie liquide anhydre

4.1 Préparation des matériaux

La substitution de l'eau par le méthanol rend possible la réalisation d'une cristallisation par évaporation à température ambiante au lieu d'une filtration. Ce remplacement permet de réaliser les étapes avant le traitement thermique en boîte à gants. Pour adapter les protocoles précédents au nouveau solvant, le précurseur utilisé pour le coating doit être adapté pour répondre aux contraintes de solubilité du méthanol. Les précurseurs étant hydratés, la quantité d'eau dans les solutions peut atteindre des valeurs de l'ordre de 10 000 ppm. L'ajout de zéolite permet de réduire celle-ci à la centaine de ppm (pour la solution de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ passage de 4 000 ppm avant ajout de zéolite à 150 ppm une journée après l'ajout de zéolite, soit 98,8 % de réduction).

Les échantillons sont préparés à l'aide du protocole suivant (Figure 71) :

1. Sous argon, préparer une solution par dissolution de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans un solvant de méthanol.
2. Ajouter des zéolite 3 Å en excès pour capturer les molécules d'eau présentes en solution.
3. Dans un bécher, mélanger à l'aide d'un agitateur magnétique la NMC et la solution contenant le nitrate de manganèse. Respecter les quantités stœchiométriques pour avoir 0,5 % ; 1 % ; 1,5 % et 3 %_{molaire} de coating de manganèse.
4. Maintenir l'agitation pendant 4 heures en couvrant la dispersion afin d'éviter l'évaporation du solvant.
5. Enlever le couvercle et laisser le méthanol s'évaporer pour cristalliser le précurseur à la surface du matériau actif.
6. Sortir la poudre de la boîte à gants et la traiter thermiquement sous air à 80 °C pendant 5 heures puis à 400 °C pendant 6 heures, avec refroidissement contrôlé par l'inertie du four.

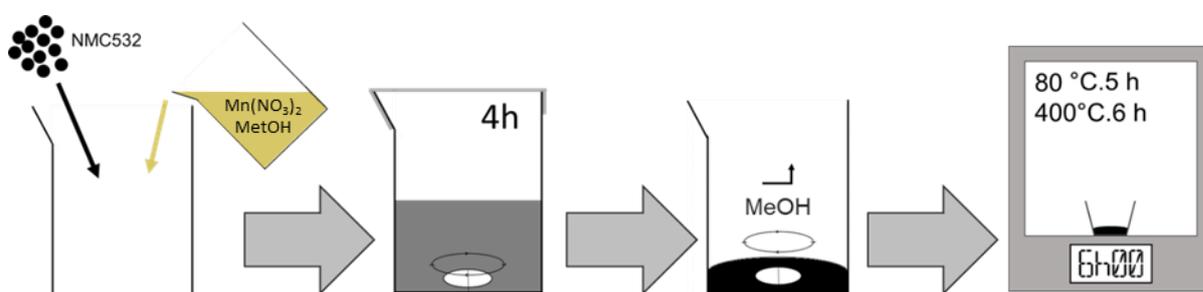


Figure 71 : Description du protocole de recouvrement de manganèse sur NMC532 dans le méthanol

Un échantillon supplémentaire est préparé afin de servir de témoin pour la transformation du précurseur de manganèse lors du protocole de recouvrement. Celui-ci est nommé « TPM » (témoin précurseur manganèse). Cet échantillon est synthétisé en utilisant le même protocole, mais sans ajouter de NMC. Le précurseur est donc dissous, déshydraté, cristallisé, traité thermiquement et finalement broyé manuellement dans un mortier. La NMC532 avant traitement est aussi étudiée et est nommée Ref-532.

4.1.1 Caractérisations physiques

4.1.1.1 Caractérisations structurales

La structure des échantillons recouverts est caractérisée par diffraction des rayons X (DRX). La Figure 72 montre que tous les échantillons ont maintenus leur structure lamellaire $R\bar{3}m$. Le désordre Ni/Li de la structure est estimée par la mesure du ratio des aires des pics (003) et (104) et une légère diminution de celui-ci est constaté sur l'ensemble des échantillons traités. Il ne semble cependant pas avoir de lien entre la quantité de coating déposé et son ampleur. Similairement aux échantillons préparés dans l'eau, les diffractogrammes des échantillons recouverts ne montrent pas de nouveaux pics. Le procédé ne semble donc pas former de nouvelles phases cristallisées d'une dimension supérieure à 100 nm dans les échantillons préparés.

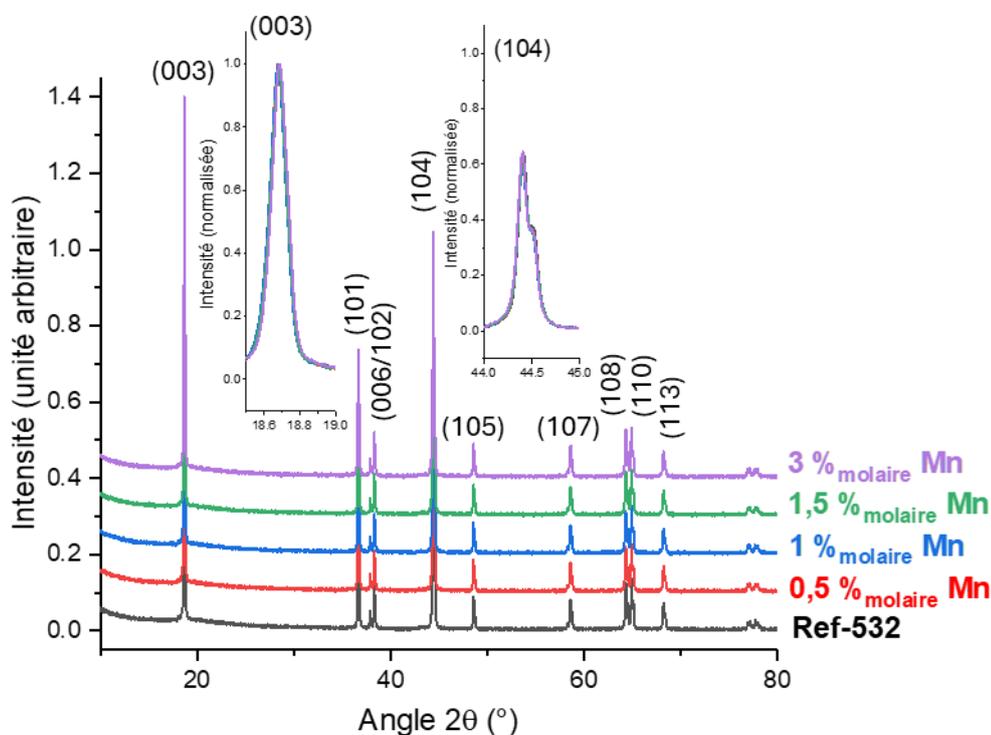


Figure 72 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons de NMC532 recouverts de manganèse dans le méthanol

Afin de mieux comprendre l'évolution du précurseur de manganèse au cours du procédé, l'échantillon TPM (100 %) est étudié par DRX pour comprendre la structure que prendrait le précurseur en l'absence d'interaction avec la NMC. Les résultats de sa caractérisation sont montrés en Figure 73.

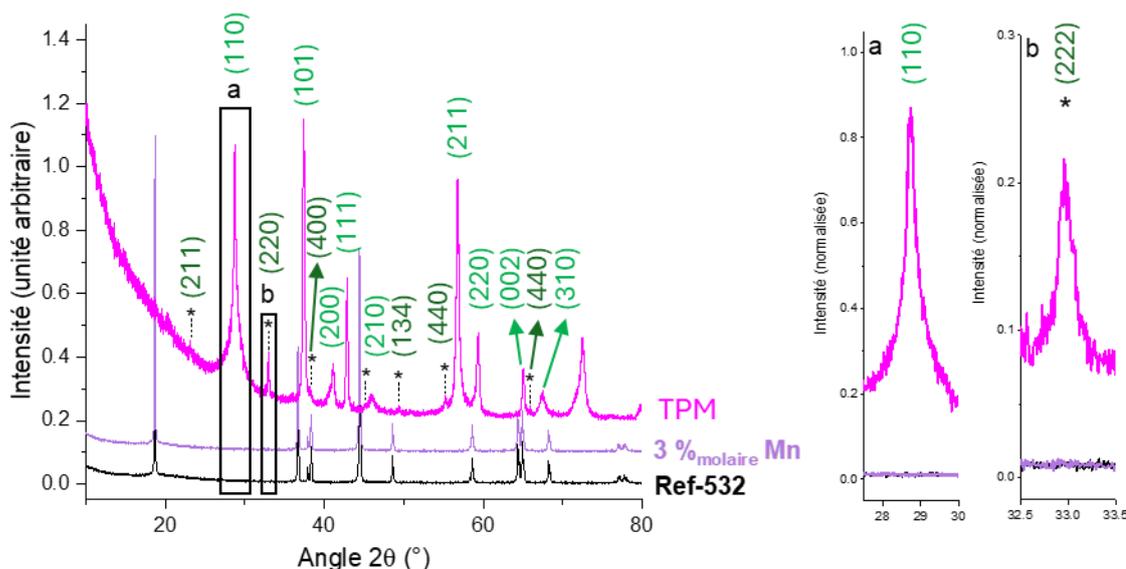


Figure 73 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon TPM de coating de manganèse (phase Mn_2O_3 marqué par « * ») comparé à la référence et 3 %_{molaire} (Mn)

Le diffractogramme de l'échantillon TPM montre majoritairement la présence de la phase tétragonale $\beta\text{-MnO}_2$ ainsi qu'une présence plus faible de Mn_2O_3 cubique. La présence de la structure $\beta\text{-MnO}_2$ suite à la calcination sous air à 400 °C est en accord avec l'évolution attendue du nitrate de manganèse dans ces conditions.¹²⁰ La comparaison des échantillons TPM, 3 %_{molaire} (Mn) ainsi que la référence confirme que les phases MnO_2 ainsi que Mn_2O_3 ne sont pas observable par DRX dans l'échantillon recouvert à 3 %_{molaire} (Mn). L'absence des pics caractéristiques de ces deux structures réaffirme l'interprétation de la Figure 72. L'absence des structures formées dans l'échantillon TPM sur l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) suggère que le manganèse issu du précurseur n'est pas présent ou pas détectable. Cette invisibilité pourrait s'expliquer par un coating amorphe ou présent en trop faible épaisseur à la surface des particules de NMC.

4.1.1.2 Caractérisations morphologiques

Une étude de la morphologie des échantillons recouverts est réalisée à l'aide du MEB. La Figure 74 compare à faible grandissement, les matériaux recouverts aux échantillons de référence (Ref-532) et TSP-Méthanol (Témoins Sans Précurseur – Méthanol : correspondant au matériau NMC532 subissant le même protocole que les matériaux recouverts sans présence de précurseur de manganèse). Les images obtenues montrent que les particules polycristallines ont dans l'ensemble maintenu leur intégrité lors du procédé.

Recouvrement du matériau $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ par un coating d'oxyde de manganèse en voie liquide anhydre

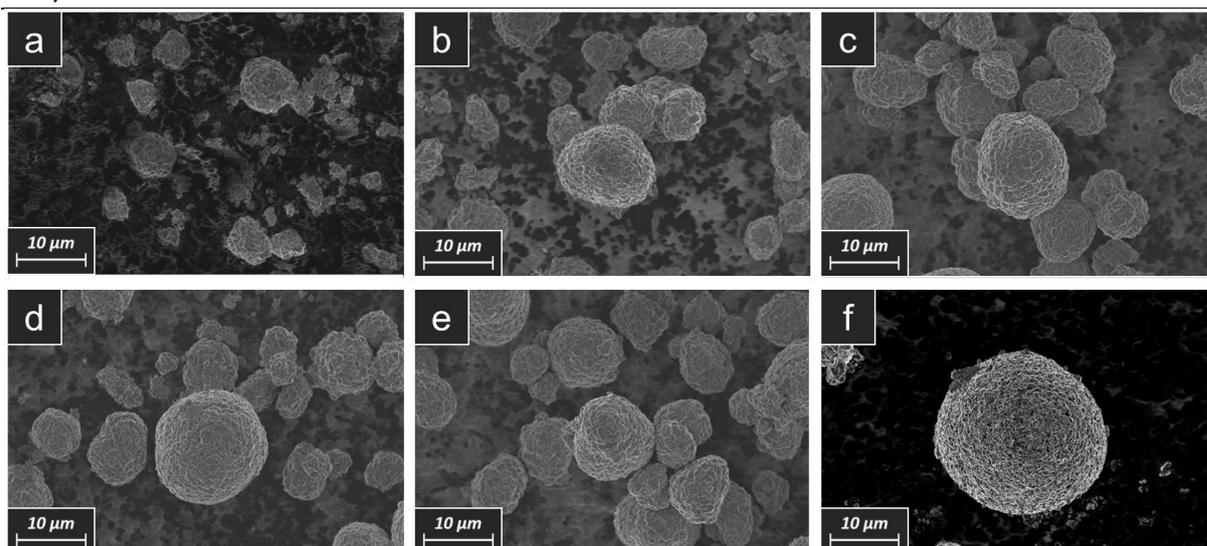


Figure 74 : Image MEB (tension d'accélération des électrons 3 kV) des échantillons recouverts à un grandissement faible a) Ref-532, b) TSP-Méthanol, c) 0,5 %_{molaire} (Mn), d) 1 %_{molaire} (Mn), e) 1,5 %_{molaire} (Mn) et f) 3 %_{molaire} (Mn)

Afin de vérifier cette observation, et mesurer s'il y a une modification de la distribution en taille des particules, les échantillons recouverts sont caractérisés par granulométrie (Figure 75).

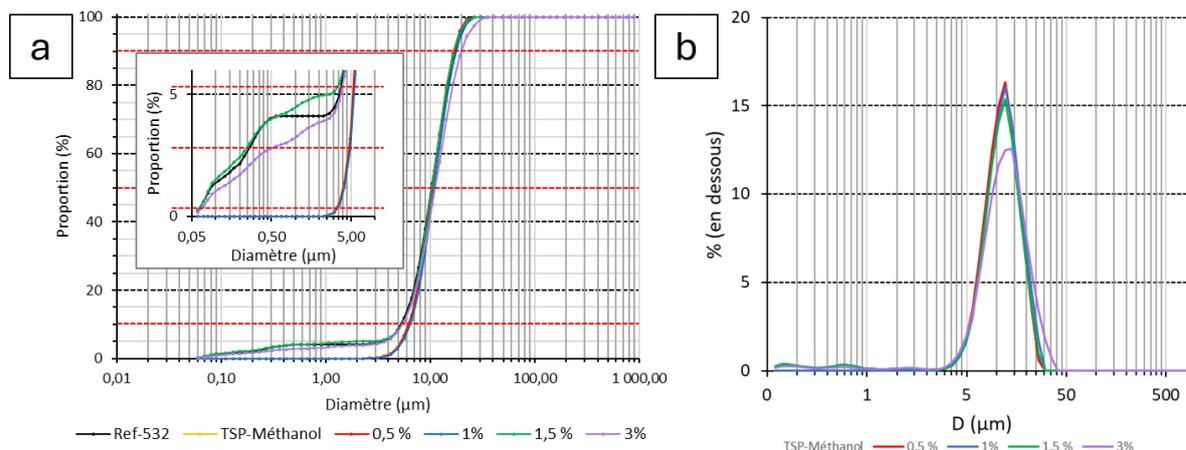


Figure 75 : Analyse de la distribution en taille des particules des échantillons par granulométrie après utilisation d'ultrason a) proportions de particules dans différents intervalles et b) représentation sous forme de courbes des résultats granulométriques

Les dimensions des particules au 10^{ème}, 50^{ème} et 90^{ème} centile de chaque échantillon sont présentées en Tableau 8.

Tableau 8 : Comparaison du diamètre des particules de chacun des échantillons pour différents centiles

	Ref-532	TSP-Méthanol	0,5 %	1 %	1,5 %	3 %
D _{10%} (nm)	5,3	6,2	6,3	6,5	5,5	5,5
D _{50%} (nm)	10,3	10,5	10,6	10,9	10,4	11,2
D _{90%} (nm)	17,3	16,7	16,7	17,7	16,9	19,9

Les échantillons ont 80 % de leurs particules entre 5 μm et 20 μm . Additionnellement, alors que pour TSP-Méthanol, 0,5 %_{molaire} (Mn) et 1 %_{molaire} (Mn) il n'y a quasiment pas de particules de dimension inférieure à 3 μm , les échantillons 'Ref-532', '1,5 %_{molaire} (Mn)' et '3 %_{molaire} (Mn)' ont environ 5 % de leurs particules en dessous de 3 μm . Premièrement cette différence entre Ref-532 et TSP-Méthanol montre que le procédé a pour effet d'éliminer la présence de petites particules lors de la dispersion dans le méthanol ou du traitement thermique. À dimension élevée ($D > 20 \mu\text{m}$), seuls 3 %_{molaire} (Mn) à un comportement qui diffère des autres échantillons avec un plus grand nombre de particules de cette dimension. Les observations par MEB suggèrent que celles-ci correspondent à une agrégation de polycristaux de NMC, visible sur les Figure 76 et Figure 77. Une possible explication est que le coating peut se comporter comme un liant.

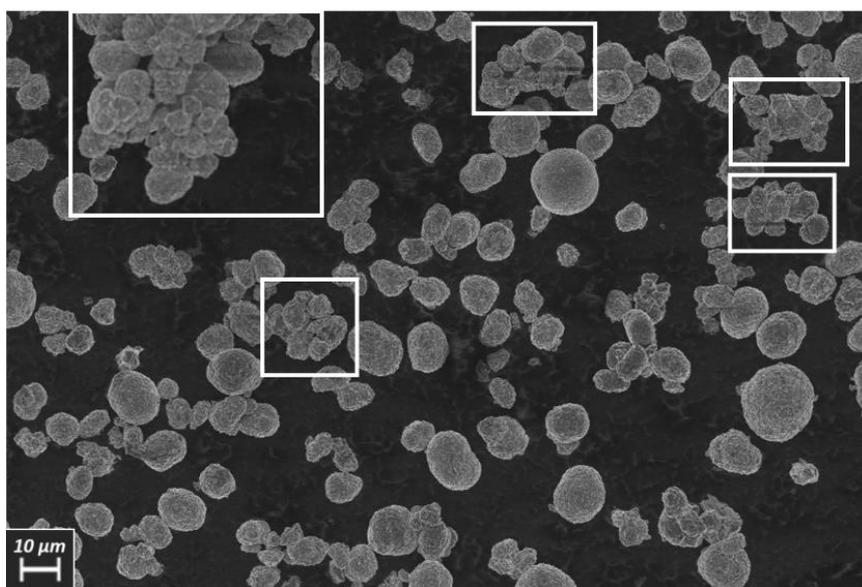


Figure 76 : Image MEB (tension d'accélération des électrons 5 kV) de l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) montrant la présence d'agrégats de particules polycristallines (primaires) de NMC, mis en évidence par les rectangles blancs

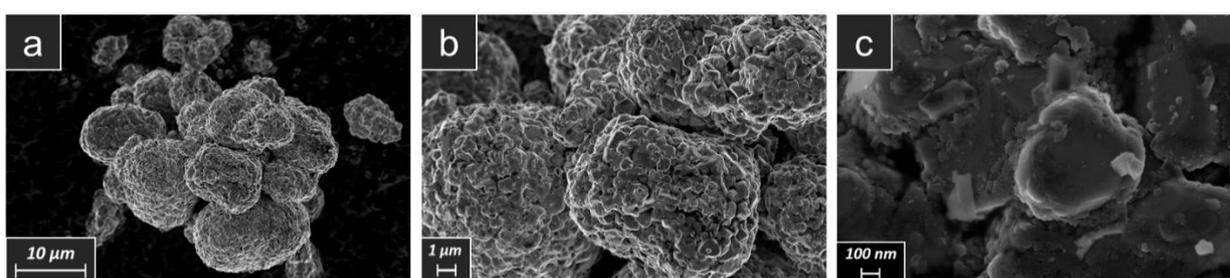


Figure 77 : Images MEB (tension d'accélération des électrons 3 kV) d'une particule constituée d'une agrégation de polycristaux de NMC 3 % à différents grossissements.

Afin de vérifier l'état des particules primaires constituant les particules de NMC polycristallines des images MEB à grossissements intermédiaires ont été réalisées (Figure 78). Les observations réalisées permettent de voir que les échantillons traités ne montrent aucune fracture et que la morphologie du matériau actif est maintenue avec succès.

Recouvrement du matériau $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ par un coating d'oxyde de manganèse en voie liquide anhydre

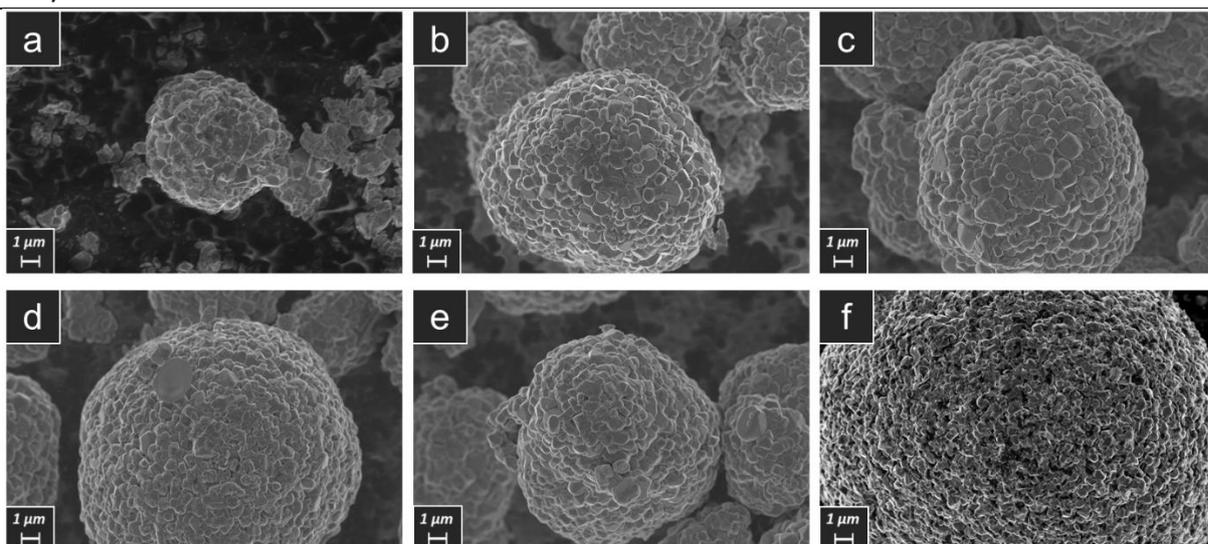


Figure 78 : Images MEB (tension d'accélération des électrons 3 kV) des échantillons recouverts à un grandissement intermédiaire a) Ref-532, b) TSP-Méthanol, c) 0,5 %_{molaire} (Mn), d) 1 %_{molaire} (Mn), e) 1,5 %_{molaire} (Mn) et f) 3 %_{molaire} (Mn)

Finalement, une étude des échantillons à fort grandissement montre que la surface du matériau recouvert est bien modifiée (Figure 79). Les échantillons ont des surfaces d'apparences différentes et il semble avoir une augmentation de la quantité de dépôt en surface des particules lorsque la quantité de précurseur utilisée augmente (entre 0 % TSP-Méthanol et 3 %).

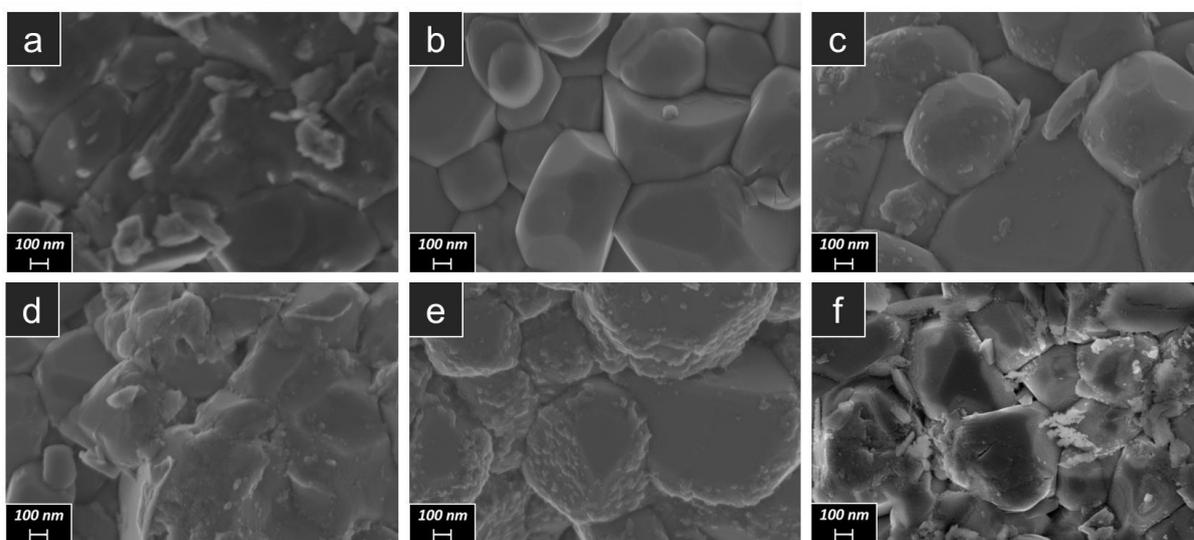


Figure 79 : Images MEB (tension d'accélération des électrons 3 kV) des échantillons recouverts à un grandissement élevé a) Ref-532, b) TSP-Méthanol, c) 0,5 %_{molaire} (Mn), d) 1 %_{molaire} (Mn), e) 1,5 %_{molaire} (Mn) et f) 3 %_{molaire} (Mn)

La morphologie de l'échantillon TPM est aussi étudiée par MEB et les images obtenues sont montrées en Figure 80. Il semble que ces particules soient formées de deux matériaux de morphologie différentes avec la présence sporadique de cristaux de taille importante. Conformément aux mesures réalisées par granulométrie, les images MEB du matériau TPM montrent qu'en l'absence de la NMC pour agir comme substrat, le précurseur de manganèse précipite sous forme de particules d'une dimension de l'ordre de 10 μm. L'absence de ces particules dans les échantillons recouverts d'après les analyses DRX

et l'imagerie par MEB signifie que la présence de la NMC lors de la précipitation a bien un effet sur la morphologie du nitrate de manganèse formé par précipitation (apparition d'un coating fin au lieu de particules micrométriques).

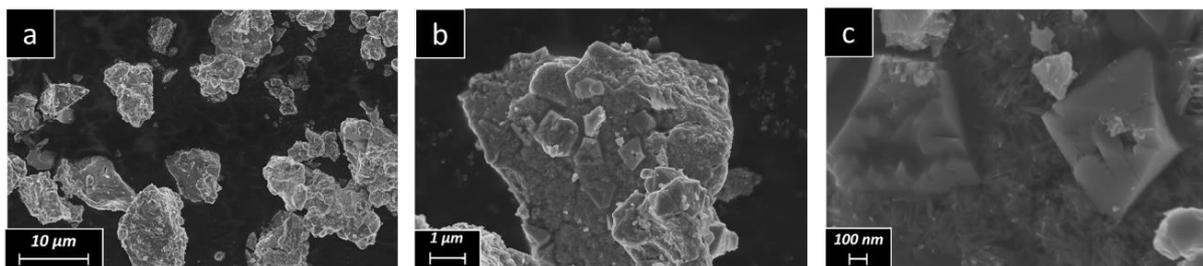


Figure 80 : Image obtenus par MEB (tension d'accélération des électrons 3 kV) de l'échantillon TPM

4.1.1.3 Caractérisations chimiques élémentaires

Les observations précédentes ayant montré que la structure cristallographique a été maintenue et que les polycristaux et monocristaux ne sont pas fracturés, une étude de la composition élémentaire par EDX des échantillons recouverts est réalisée à l'aide du MET.

L'observation du coating par STEM-EDX sur les différents échantillons a permis de mieux comprendre plusieurs aspects de la germination du coating.

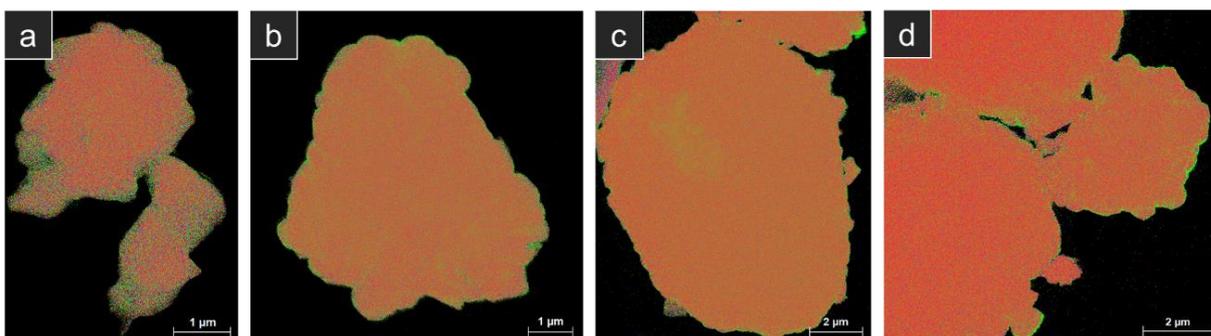


Figure 81 : Image STEM-EDX des échantillons a) 0,5 %_{molaire} (Mn), b) 1 %_{molaire} (Mn), c) 1,5 %_{molaire} (Mn) et d) 3 %_{molaire} (Mn)

La Figure 81 montre que le coating a bien été déposé en surface. Cependant, ce recouvrement n'est pas toujours déposé de manière très homogène en surface du matériau actif.

Les Figure 82 et Figure 83 montrent que le recouvrement a une épaisseur variable entre différentes particules d'un même échantillon et aussi au sein d'une même particules. Cette variation d'épaisseur peut être supérieure à un ordre de grandeur (quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines). Cette épaisseur variable pourrait être liée à une dispersion insuffisante durant la phase de croissance du coating sur la NMC.

Recouvrement du matériau $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ par un coating d'oxyde de manganèse en voie liquide anhydre

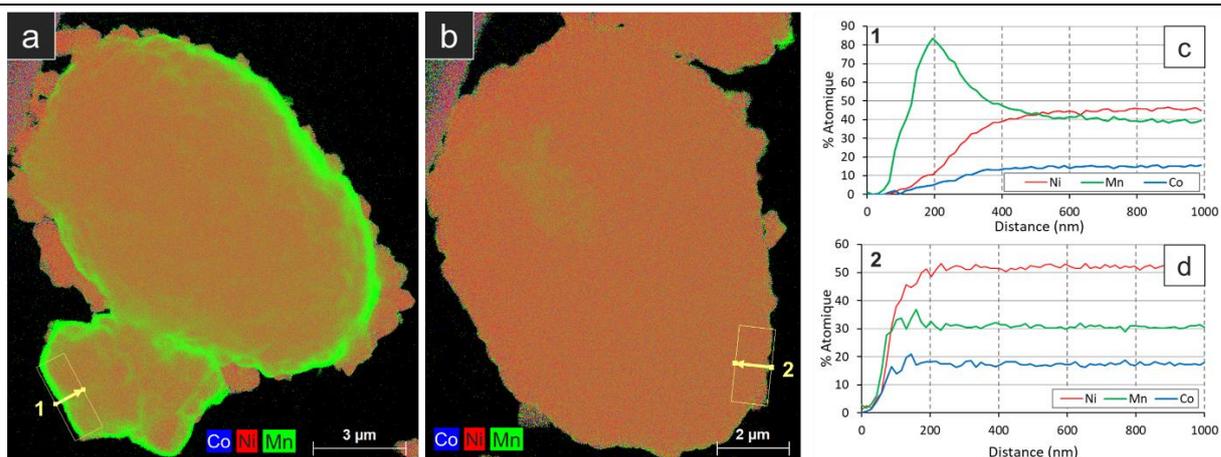


Figure 82 : Résultats STEM-EDX de l'échantillon 1,5 %_{molaire} (Mn) a) et b) cartographie de deux particules et c) et d) composition selon deux segments

Les inhomogénéités d'épaisseurs ont principalement été observées sur l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) (Figure 83). Cela peut signifier que la présence de ces zones plus épaisses augmente avec la quantité de coating déposé.

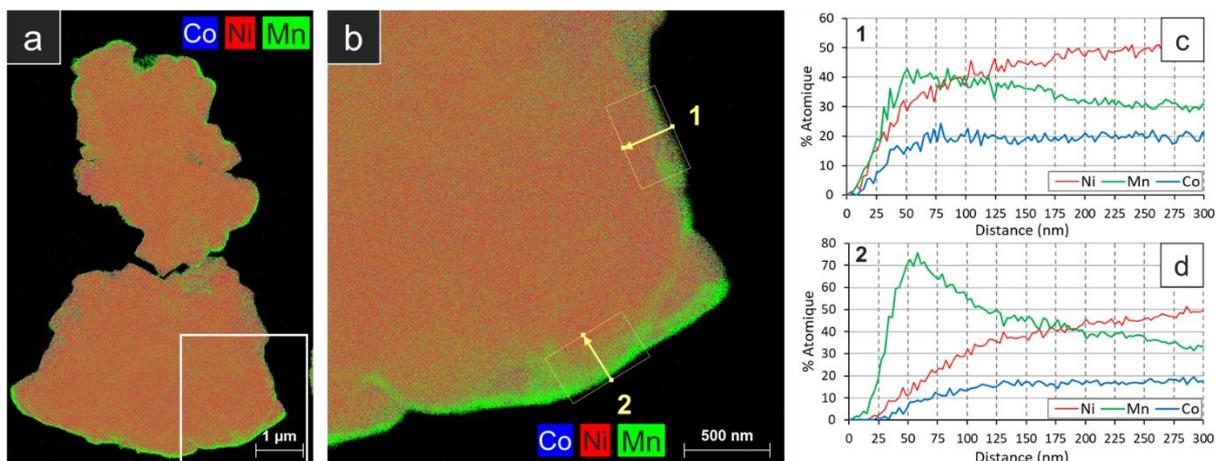


Figure 83 : Résultats STEM-EDX de l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) a) et b) cartographie élémentaire et c) d) composition selon deux segments

Finalement on peut mettre en évidence la présence d'amas d'oxyde de manganèse sur la surface de certaines particules (Figure 84). Ces zones sont présentes dans tous les échantillons mais semblent plus rares pour de faibles quantités de recouvrement (Figure 81). Une analyse élémentaire de ces particules recouvertes montre que le cœur maintient sa composition et que les amas de surface sont en grande majorité constitués de manganèse avec des traces de nickel et cobalt (la présence de nickel et de cobalt étant plus difficile à mesurer précisément dans les zones où le coating est fin).

Recouvrement du matériau LiNi_xMn_yCo_zO₂ par un coating d'oxyde de manganèse en voie liquide anhydre

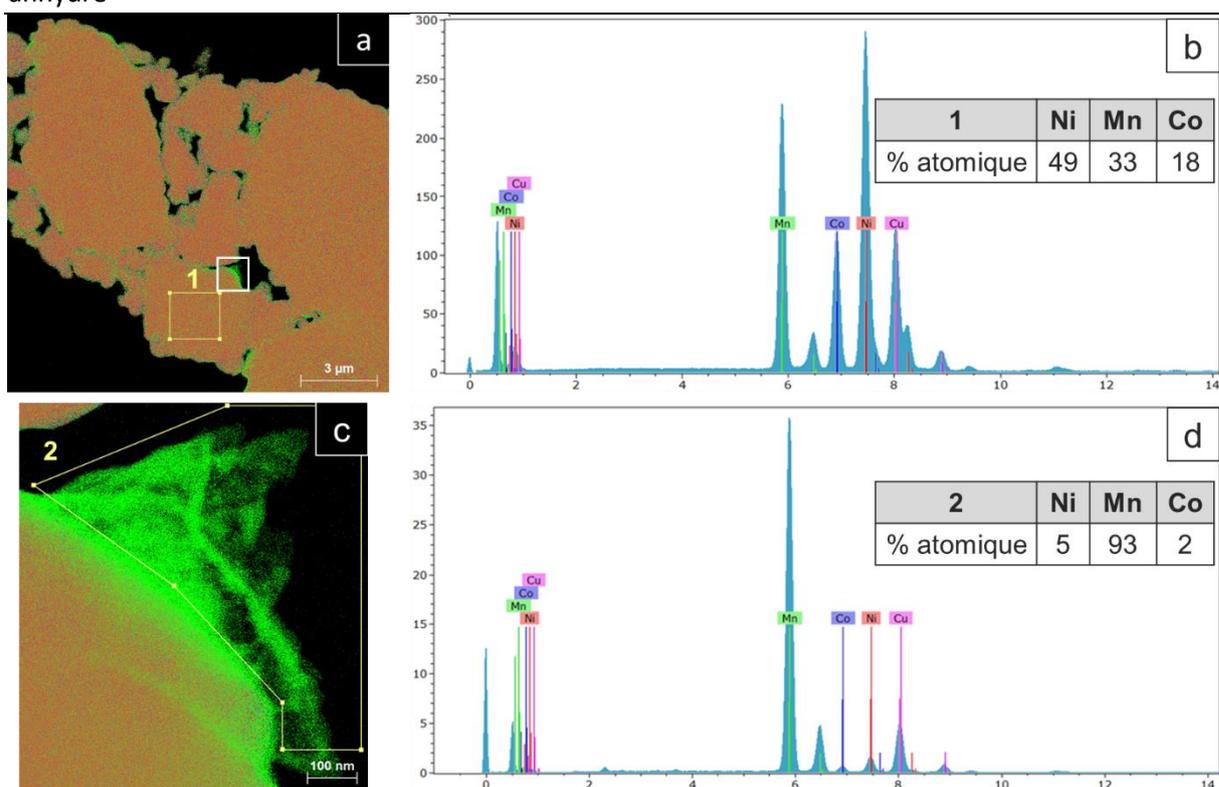


Figure 84 : Images STEM-EDX de l'échantillon 0,5 %_{molaire} (Mn) montrant a) une cartographie de plusieurs particules à faible grandissement, b) le spectre EDX de la zone 1, c) cartographie d'une zone riche en manganèse et d) le spectre EDX de la zone 2

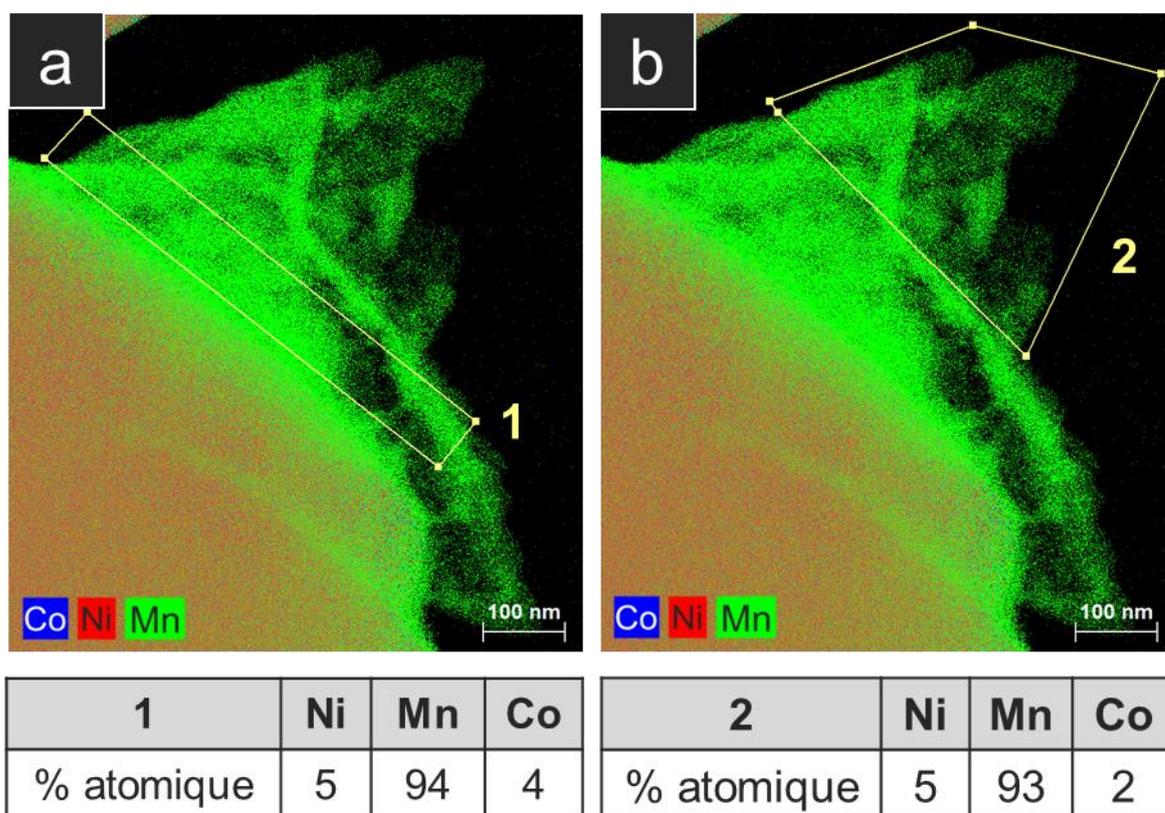


Figure 85 : Étude par STEM-EDX de la composition des zones riches en manganèse a) près de la surface de la NMC et b) à distance de la surface de la NMC.

La Figure 85 présente, dans le but d'identifier une potentielle limite de diffusion du nickel et du cobalt de la NMC dans le coating qui dépendrait de la proximité à la NMC, la proportion en métaux de transition d'un coating très épais proche et à distance de l'interface avec la NMC. Les résultats obtenus suggèrent que la composition est homogène et qu'il n'y a pas de diminution de la quantité de nickel et cobalt à distance de la particule de NMC. Cette information signifie qu'il n'y a pas de forte limitation en diffusion des métaux de transition entre le matériau actif sous-jacent et le coating.

Les images haute résolution obtenues à l'aide du MET permettent de mettre en évidence que le coating constitué d'oxyde de manganèse (composition visible Figure 84 c) est cristallin (Figure 86 et Figure 87).

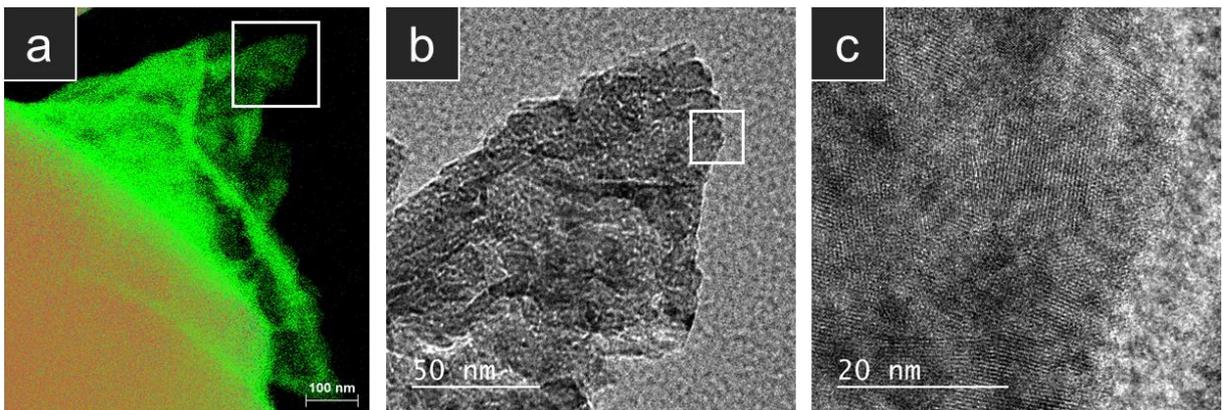


Figure 86 : Images de l'échantillon 0,5 %_{molaire} (Mn) obtenues par a) STEM-EDX et b et c) HR-TEM

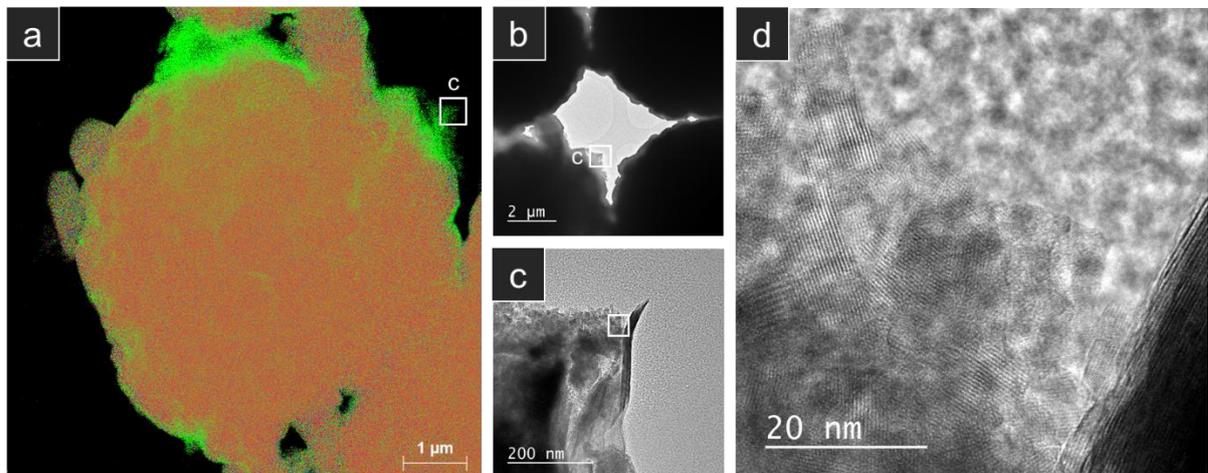


Figure 87 : Images de l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) obtenues par a) STEM-EDX et b, c, et d) HR-TEM montrant des cristaux de coating à la surface d'une particule de NMC recouverte. L'encadré blanc en a) et b) indique la zone correspondant à l'image c) et l'encadré en c) représente la position de l'image d)

L'ensemble de ces caractérisations élémentaires du coating montrent que le dépôt a été réalisé avec succès. Toutefois ce dépôt présente des variations d'épaisseur importantes

4.1.2 Caractérisations électrochimiques

Les caractérisations précédentes ayant validé l'effet du recouvrement sur les caractéristiques structurales, morphologiques et élémentaires des échantillons préparés, cette partie se focalisera sur les performances électrochimiques.

Ces échantillons sont donc testés en charge et décharge entre 2,7 et 4,3 V vs Li/Li^+ avec une signature allant de C/20 à 10C suivis de cycles à 1C. Les capacités lors des tests des demi-batteries préparées sont présentées en Figure 88.

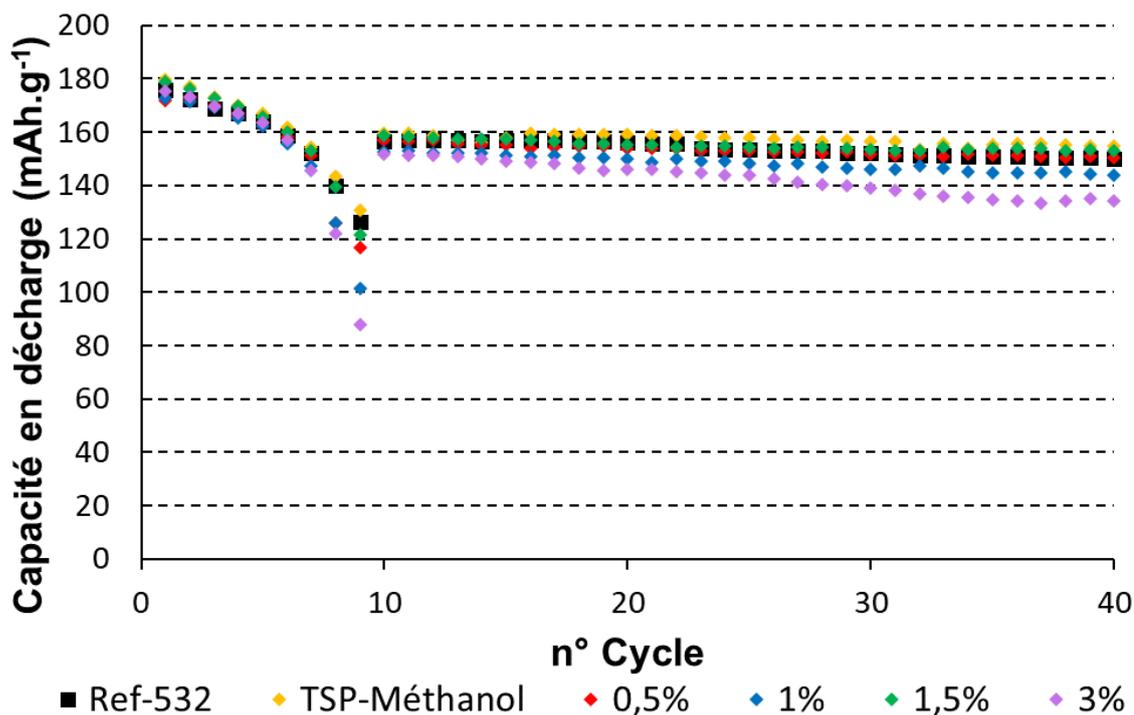


Figure 88 : Capacité cyclique en décharge entre 2,7 et 4,3 V vs Li/Li^+ des échantillons recouverts de manganèse dans le méthanol. Les cycles sont réalisés à un régime de charge à C/5 et une décharge à 1C après une première série de cycles aux régimes suivants : C/20; C/10; C/5; C/3; C/2; C; 2C; 5C et 10C.

Contrairement aux échantillons traités dans l'eau, les échantillons préparés dans le méthanol ne subissent pas de fortes dégradations en durée de vie. Il semble cependant que des quantités élevées de coating diminuent les performances du matériau actif à haut régime et légèrement en durée de vie. Cette perte est principalement visible pour le matériau 3 %_{molaire} (Mn).

Une des raisons causant la perte en capacité des matériaux recouverts est la diminution de la proportion de matière active dans l'échantillon quand la quantité de coating augmente. Si le coating a une capacité négligeable, il est possible d'isoler l'effet du coating sur la capacité massique du matériau actif en divisant celle-ci par la proportion de matériau actif dans l'échantillon (par exemple pour l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) : la proportion de matériau actif est $1 - 0,03 = 0,97$). Pour mieux comparer les résultats obtenus, les valeurs significatives sont extraites et montrées en Tableau 9. Une ligne supplémentaire nommé « $\text{NMC}_{3\%}$ » est ajoutée pour permettre de comparer les performances du matériau 3 %_{molaire} (Mn)

Recouvrement du matériau LiNi_xMn_yCo_zO₂ par un coating d'oxyde de manganèse en voie liquide anhydre

par gramme de NMC (masse du coating non prise en compte) car, des échantillons recouverts, celui-ci contient la plus grande proportion de coating par gramme de NMC532 (~ 3 %_{massique}).

Tableau 9 : Performances électrochimiques des échantillons recouverts de manganèse dans le méthanol (EC : efficacité coulombique ; CX : cycle X ; entre parenthèses le régime de décharge et C40/C1 (%) la capacité du cycle 40 en pourcentage du cycle 1)

Échantillon	EC C1 (%)	C1 (C/20) mAh.g ⁻¹	C2 (C/10) mAh.g ⁻¹	C6 (1C) mAh.g ⁻¹	C8 (5C) mAh.g ⁻¹	C40 (1C) mAh.g ⁻¹	C40/C1 (%)
Ref-532	92,4	175,9	172,2	158,6	139,9	150,1	85,4
TSP-Méthanol	92,6	179,9	177,3	161,8	143,2	154,8	86,1
0,5 %	89,5	171,9	172,2	158,3	125,8	150,3	87,4
1 %	90,2	172,6	171,6	155,9	126,1	143,7	83,3
1,5 %	94,4	178,9	176,3	160,2	139,7	153,1	85,6
3 %	94,2	175,5	175,5	156,9	121,9	134,3	76,5
NMC _{3%}	94,2	180,9	180,9	161,8	125,7	138,4	76,5

Les données obtenues montrent que l'efficacité coulombique des échantillons peu recouverts (0,5 %_{molaire} (Mn) et 1 %_{molaire} (Mn)) diminue comparée aux références (Ref et TSP-méthanol) alors que les échantillons 1,5 et 3 %_{molaire} (Mn) ont une efficacité coulombique légèrement améliorée. Lorsque l'on compare la capacité de l'échantillon de référence aux échantillons recouverts, l'échantillon 1,5 %_{molaire} (Mn) est le seul qui améliore la capacité de la référence à tous les cycles sauf à haut régime (5C). Il est cependant intéressant de constater que les performances de celui-ci restent inférieures au matériau TSP-Méthanol. Les performances de la NMC étant supérieures pour le matériau témoin que 1,5 %_{molaire} (Mn), il est difficile de dire que le gain en performance électrochimique sur le matériau recouvert n'est attribuable qu'au coating. Il est possible qu'une partie de la contribution du traitement 1,5 %_{molaire} (Mn) soit dû à l'effet du procédé et non à la présence d'une couche de manganèse en surface. Ces observations montrent que pour de faibles variations en performances, séparer la contribution du coating de manganèse de celle des différentes interactions mises en jeu lors de la synthèse est difficile. Finalement la ligne NMC_{3%} montre des performances lors des premiers cycles de charge/décharge (jusqu'au 6^{ème} cycle) supérieures au matériau actif. Cela peut signifier que le coating « 3 %_{molaire} (Mn) » a un effet bénéfique sur le matériau actif mais que celui-ci n'est pas suffisant pour compenser la diminution de la proportion de NMC dans l'échantillon (si le coating a une capacité nulle ou négligeable).

Pour compléter la compréhension du comportement des échantillons lors des tests de charge/décharge, des courbes galvanostatiques sont extraites des cycles 1, 2, 6, 8 et 40 des batteries testées.

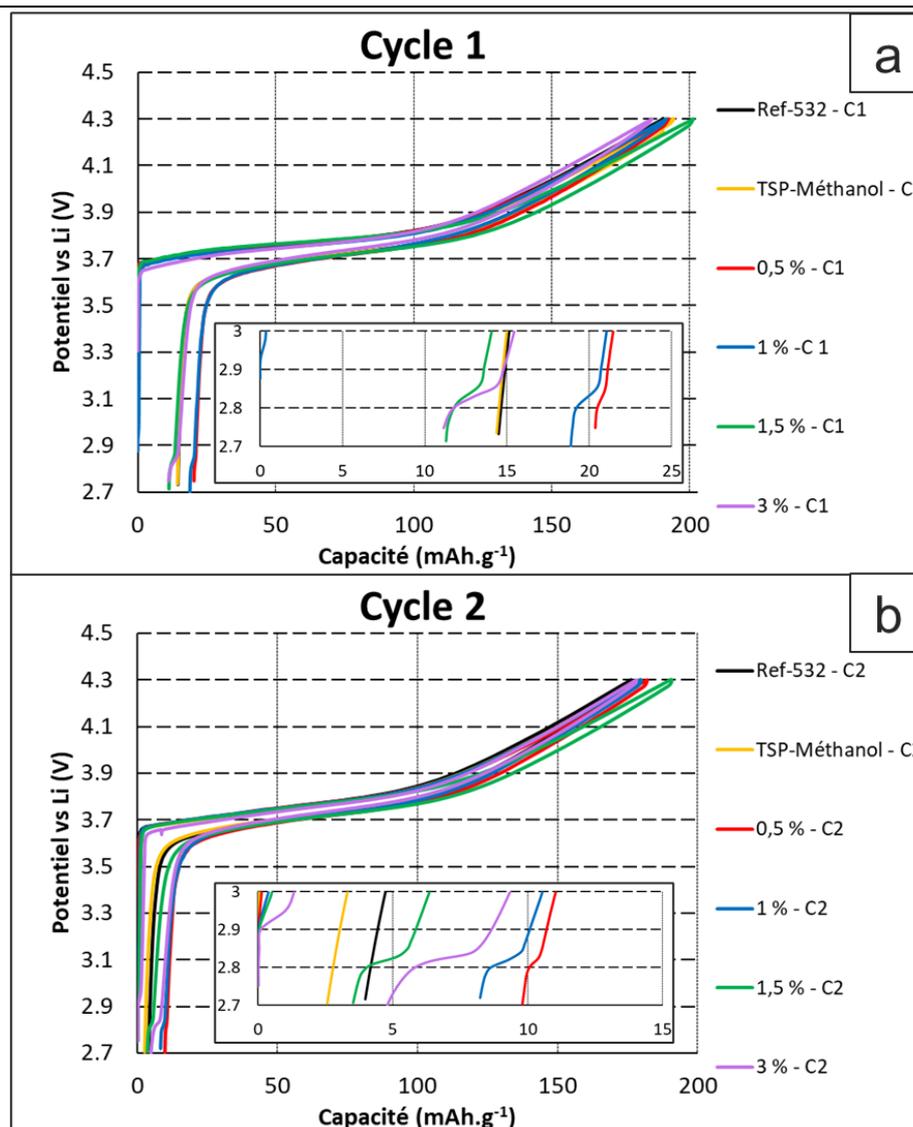


Figure 89 : Courbes galvanostatiques a) des premiers (C/20) et b) seconds (C/10) cycles des matériaux recouverts de manganèse dans le méthanol

La Figure 89 permet d'observer sur les échantillons recouverts, lors de la première décharge, l'apparition d'un phénomène électrochimique entre 2,9 et 2,7 V vs Li/Li^+ . L'ampleur de celui-ci paraît augmenter avec le pourcentage de recouvrement déposé. Cet intervalle de potentiel correspond aussi au potentiel d'oxydo-réduction du manganèse ($\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$). Ce phénomène n'est pas visible lors de la première charge en raison du potentiel initial des piles boutons utilisées généralement supérieur à 2,9 V vs Li/Li^+ . Ces figures montrent aussi que pour 0,5 et 1 %_{moléculaire} (Mn) de coating, la capacité irréversible au premier cycle augmente alors que pour 1,5 et 3 %_{moléculaire} (Mn), elle reste identique au matériau non recouvert jusqu'au phénomène à 2,9 V vs Li/Li^+ qui la rend inférieure aux références (Tableau 10). Une diminution de la capacité irréversible est une caractéristique très recherchée pour un matériau d'électrode positive et l'observation de ce comportement est prometteur pour des applications industrielles. Additionnellement, lors des deux premiers cycles à bas régime, la polarisation des échantillons recouverts ne varie pas significativement après le traitement. Finalement, il semble aussi que l'ajout d'un coating en surface du matériau actif diminue la polarisation.

Tableau 10 : Capacité irréversible cyclique des échantillons recouverts de manganèse

Échantillon	Capacité cyclique irréversible (%)			
	Cycle 1 (C/20)	Cycle 2 (C/10)	Cycle 6 (1C)	Cycle 8 (5C)
Ref-532	7,6	2,3	3,2	0
TSP-Méthanol	7,4	1,4	3	7,4
0,5% Mn	10,6	5,2	5,7	0
1 % Mn	9,9	4,6	5,9	0
1,5 % Mn	5,6	1,8	3,5	8,7
3 % Mn	6	2,7	4,5	17,1

Les courbes de charges et décharges galvanostatiques des cycles 6 (1C) et 8 (5C) permettent de comparer le comportement des échantillons recouverts à 1 C et 5 C (Figure 90).

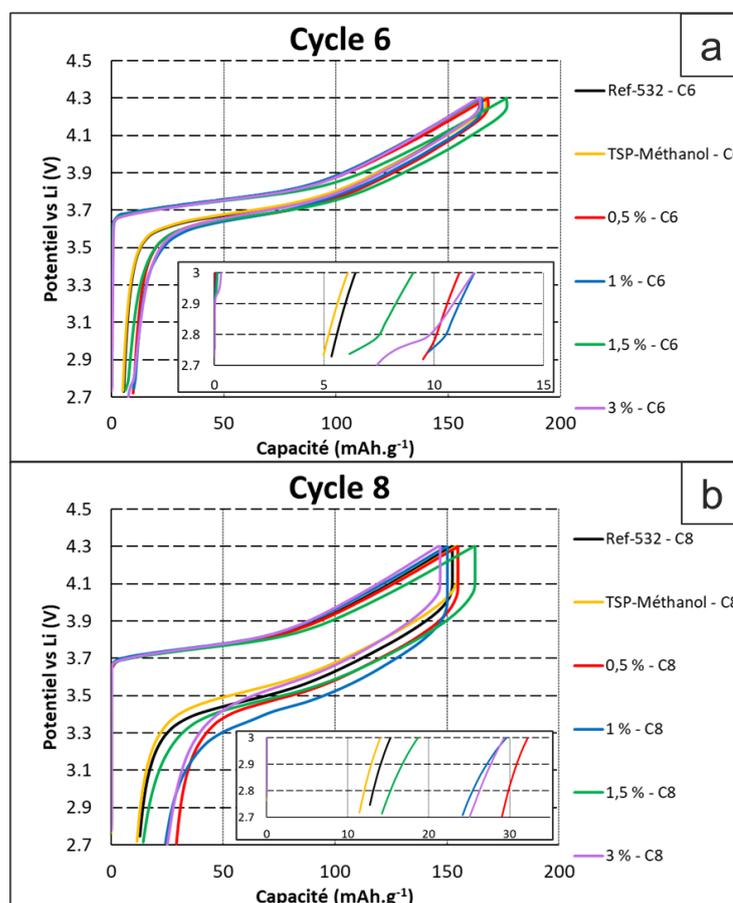


Figure 90 : Courbes galvanostatique des matériaux recouverts de manganèse dans le méthanol des a) cycles 6 (1C) et b) cycle 8 (5C)

Les résultats obtenus montrent que les échantillons recouverts ont une polarisation et une capacité irréversible supérieure à la NMC avant le recouvrement. Le coating ne paraît donc pas pouvoir améliorer les performances en régime et ne doit pas être un bon conducteur de charges.

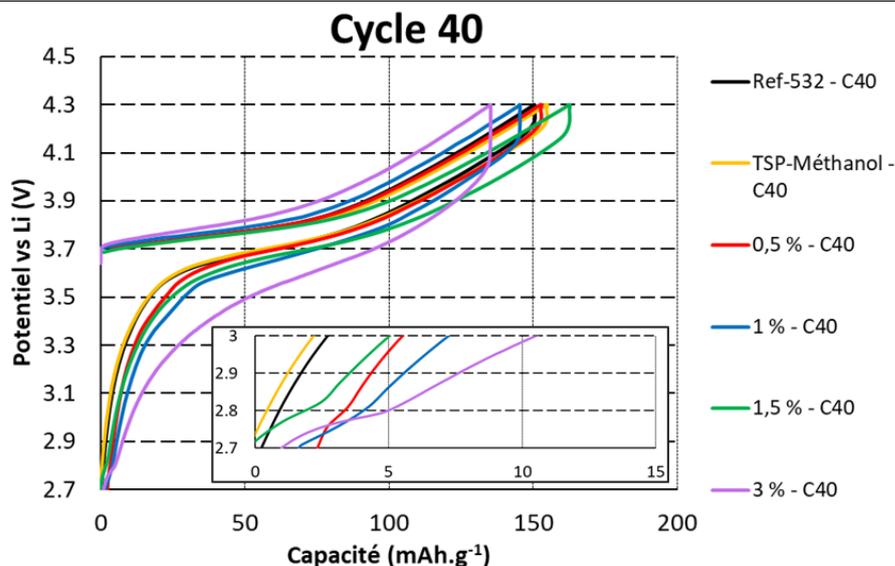


Figure 91 : Courbes de charges et décharges galvanostatiques des 40^{ème} cycles (1C) des matériaux recouverts de manganèse dans le méthanol

Les courbes de charge et décharge galvanostatique des échantillons au 40^{ème} cycle confirment que comparées à celles des références (Ref-532 et TSP-Méthanol), les performances électrochimiques (capacité, et polarisation) des échantillons 0,5 et 1 %_{molaire} (Mn) sont légèrement inférieures. Pour l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn), la perte est plus importante (Figure 91). Finalement, l'échantillon 1,5 %_{molaire} (Mn) est le seul dont les performances sont améliorées face aux références.

Afin de mieux observer le phénomène ayant lieu à bas potentiel, une mesure en voltampérométrie cyclique est réalisée avec l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) (Figure 92). Les résultats obtenus montrent qu'il y a bien apparition après le recouvrement d'un phénomène électrochimique entre 2,9 et 3,0 V vs Li/Li^+ durant la charge et 2,7 V et 2,9 V vs Li/Li^+ lors de la décharge. Les mesures réalisées montrent aussi que le potentiel d'échange du lithium avec la NMC de l'échantillon recouvert diminue lors de la charge et augmente lors de la décharge. Ce déplacement signifie que le matériau recouvert est moins polarisé que celui de référence lors du premier cycle et donc que l'insertion/désinsertion du lithium dans la structure du matériau actif est facilitée.

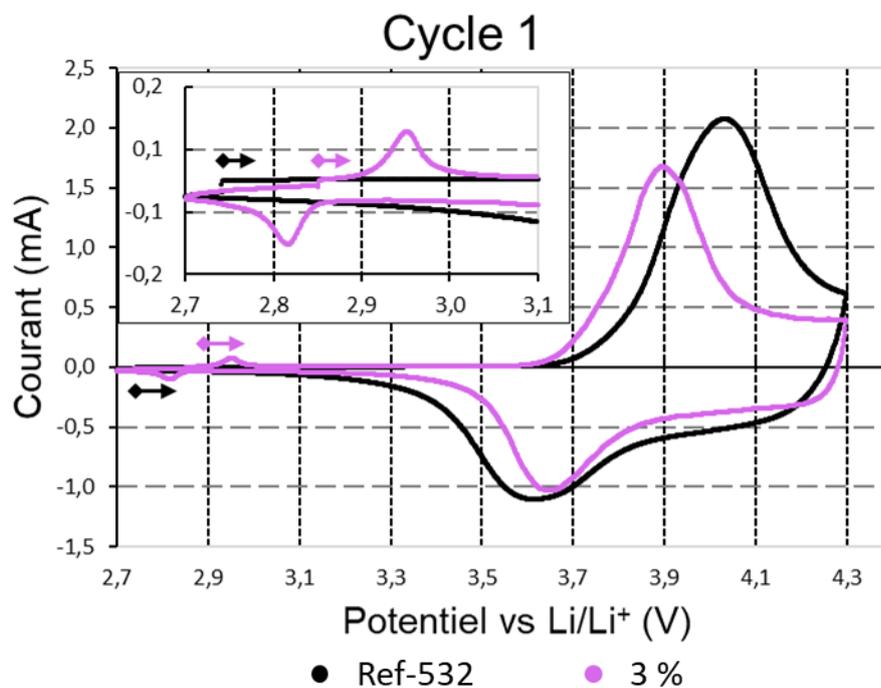


Figure 92 : Performance en voltampérométrie cyclique de l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) comparé à la référence

Les mesures précédentes ont montré une corrélation positive entre la quantité de précurseur de coating de manganèse utilisé pour le recouvrement et la capacité associée à une nouvelle contribution électrochimique qui apparaît à bas voltage (2,7-3,0 V vs Li/Li^+) dans l'intervalle de potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. En conséquent, une hypothèse pouvant expliquer l'origine de ce nouveau phénomène électrochimique à bas voltage (2,7-3,0 V vs Li/Li^+) est une contribution électrochimique du coating. Si l'hypothèse est juste, celui-ci devrait avoir une structure cristallographique contenant du lithium à un potentiel inférieur à 2,8 V vs Li/Li^+ (en fin de décharge et début de charge).

L'analyse précédemment du matériau TPM a montré que la structure attendue du précurseur de manganèse en l'absence d'interaction de la part du matériau NMC532 de Targray est $\beta\text{-MnO}_2$ qui ne contient pas de lithium. Si le coating est bien responsable de la contribution électrochimique à bas voltage on s'attend donc à ce que celui-ci ait une structure lithiée (Li_xMnO_y). En raison de la faible épaisseur du coating, il n'est pas possible d'identifier sa structure par DRX. Il est cependant possible d'obtenir des images haute résolution à l'aide du microscope électronique en transmission (HR-TEM) pour mesurer les distances entre les plans réticulaires et comparer celles-ci aux valeurs théoriques de $\beta\text{-MnO}_2$.

4.1.3 Observation de la structure cristallographique du coating après une charge/décharge par HR-TEM

Afin d'observer s'il y a une présence de lithium dans le coating, une demi-pile à partir de l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) est réalisée. Celle-ci est cyclée une fois à un régime faible de C/20 avec un départ en charge jusqu'à 4,3 V vs Li/Li^+ puis une décharge jusqu'à 2,7 V vs Li/Li^+ . À 2,7 V vs Li/Li^+ , le potentiel est inférieur au potentiel auquel le phénomène électrochimique a lieu. Si le coating est responsable de ce phénomène, celui-ci devrait donc être lithié à son maximum en fin de décharge. La

batterie est ensuite démontée pour analyser le matériau d'électrode recouvert au MET. Le matériau est étudié à l'état déchargé afin d'être à un potentiel où la quantité de lithium inséré dans le matériau d'électrode positif est maximale.

Une cartographie élémentaire est réalisée par STEM-EDX, afin d'identifier des zones de coating épais. Le MET est ensuite utilisé pour obtenir des images à haute résolution de la structure du coating (HR-TEM). Ces images sont analysées pour extraire les distances inter-réticulaires et identifier la nature de la phase composant le matériau. Les Figure 93, Figure 94 et Figure 95, montrent les images obtenues ainsi que les distances inter-réticulaires visibles (mesurées avec une précision de 5 %).

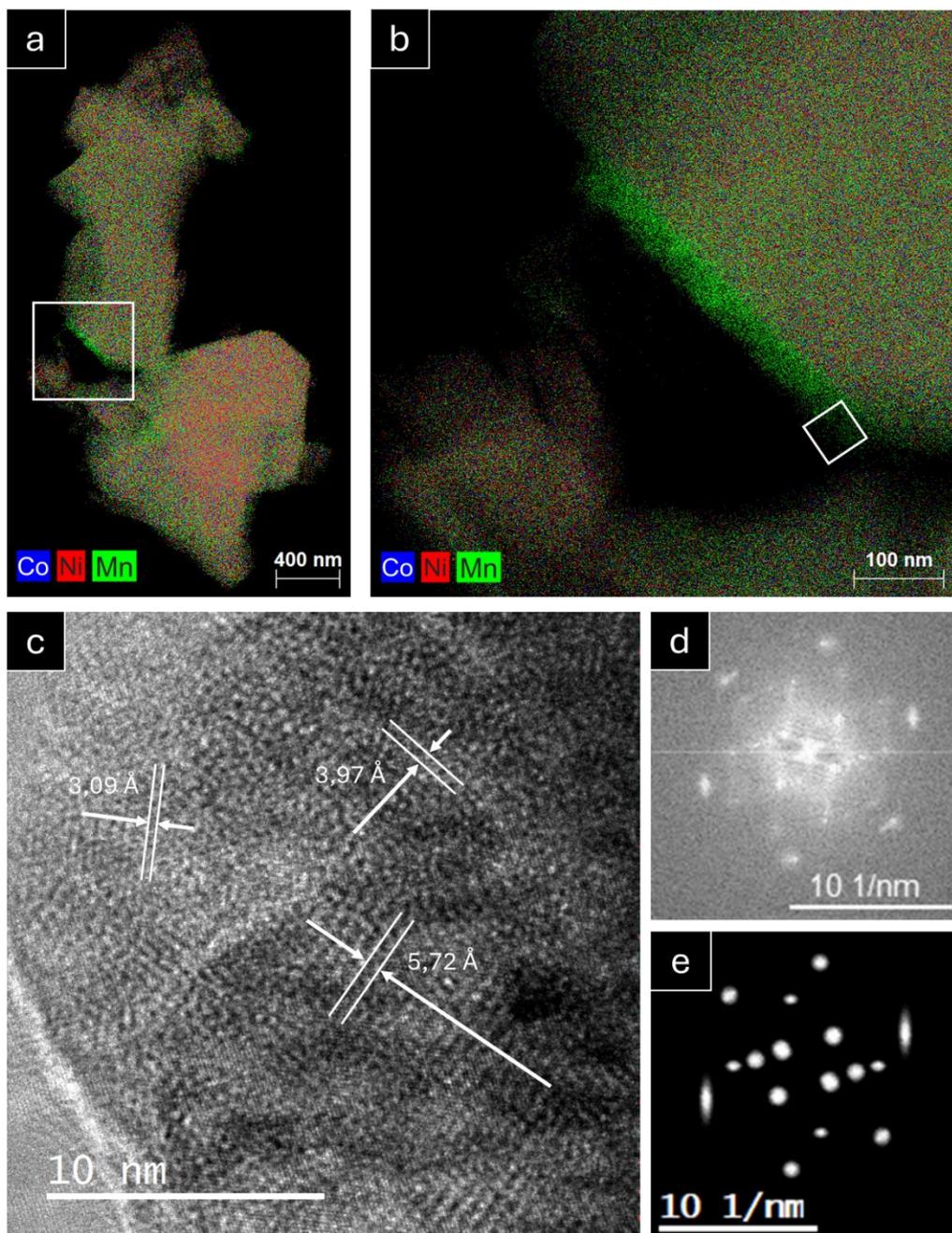


Figure 93 : Analyse des distances inter-réticulaires du coating de l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) a) et b) analyse EDX en mode STEM, c) image HR-TEM d) FFT de l'image et e) FFT filtrée (1/3)

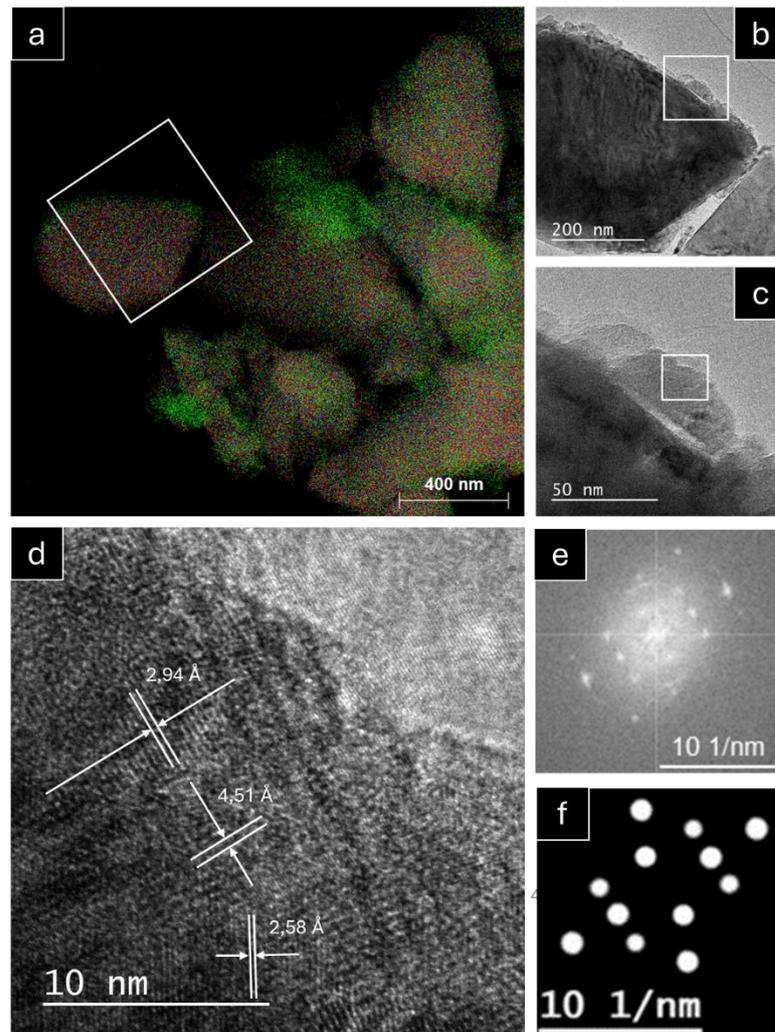


Figure 94 : Mesure des distances inter-réticulaires du coating d'oxyde de manganèse sur l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) par MET a) analyse EDX en mode STEM b) et c) HAADF; d) Image HR-TEM e) FFT de l'image et f) FFT filtré (2/3)

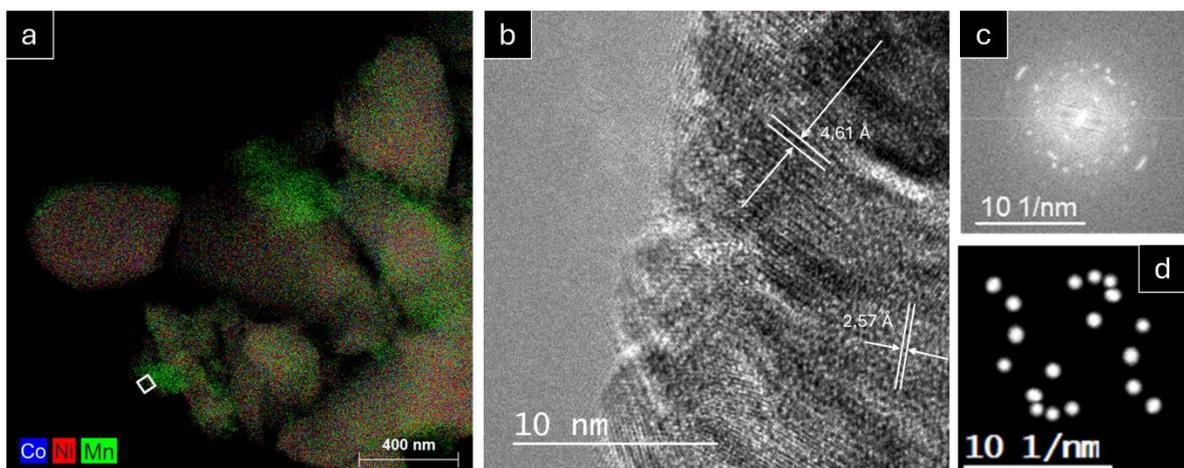


Figure 95 : Analyse des distances inter-réticulaires du coating de l'échantillon 3 %_{molaire} Mn a) Analyse EDX en mode STEM b) Image HR-TEM , c) FFT de l'image et d) FFT filtré (3/3)

Les spectres obtenus par analyse EDX ayant montré que le coating est constitué de manganèse, d'oxygène et potentiellement de lithium (non caractérisable par cette méthode), les distances inter-réticulaires mesurées ont été comparées à celles de β -MnO₂ ainsi que d'autres structures Li_xMnO_y possibles (Tableau 11 et Tableau 12).

Tableau 11 : Distances inter-réticulaires d'oxyde de manganèse non lithié pouvant correspondre (écart < 5 %) aux images HR-TEM du matériau 3 %_{mol}aire (Mn) après un cycle de charge et décharge

Distances mesurées (Å)	β -MnO ₂					γ -MnO ₂					Cubique-Mn ₂ O ₃				
	d _{hkl}	h	k	l	Écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	Écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	Écart (%)
5,72															
4,61						4,46	0	0	1	3,36	4,70	2	0	0	-1,91
4,51						4,46	0	0	1	1,12	4,70	2	0	0	-4,04
3,97											3,84	2	1	1	3,39
3,09	3,11	1	1	0	-0,64										
2,94						2,81	1	1	0	4,63					
2,57						2,70	4	0	1	-4,81	2,51	3	2	1	2,39

Tableau 12 : Distances inter-réticulaires en Å d'oxyde de manganèse lithié pouvant correspondre (écart < 5 %) aux images HR-TEM du matériau 3 %_{mol}aire (Mn) après un cycle de charge et décharge (« o- » orthombique et « m- » pour monoclinique)

Distances mesurés (Å)	o-LiMnO ₂					m-LiMnO ₂					spinelle-LiMn ₂ O ₄					m-Li ₂ MnO ₃				
	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)
5,72	5,76	0	1	0	-0,69															
4,61						4,84	0	0	1	-4,75	4,76	1	1	1	-3,15	4,74	2	1	1	-2,74
4,51																4,74	2	1	1	-4,85
3,97																4,09	1	1	0	-2,93
3,09																3,17	0	2	1	-2,52
2,94	2,88	0	2	0	2,08						2,91	2	2	0	1,03					
2,57	2,52	1	1	0	1,98						2,48	3	1	1	3,63					

L'analyse par DRX du matériau TPM a montré qu'en l'absence d'interactions avec le matériau NMC532-Targray (et les résidus lithiés l'accompagnant) le précurseur de manganèse devrait prendre la structure β -MnO₂ (accompagné d'une faible quantité de Mn₂O₃) lors du traitement. Les Tableau 11 et Tableau 12 montrent cependant qu'après une charge et une décharge, seule l'une des distances inter-réticulaires mesurées dans le coating de l'échantillon 3 %_{mol}aire (Mn) pourrait correspondre au matériau β -MnO₂. Une comparaison des distances mesurées avec d'autres matériaux Li_xMnO_y montre qu'aucune des structures possibles n'est suffisante par elle-même pour expliquer l'intégralité des distances inter-réticulaires mesurées. Cependant, une combinaison du matériau o-LiMnO₂ avec un ou plusieurs autres matériaux peut expliquer l'ensemble des distances mesurées (par exemple o-LiMnO₂ et m-Li₂MnO₃ ou o-LiMnO₂, β -MnO₂ et Mn₂O₃). Les résultats par DRX du matériaux TPM (100 %_{mol}aire (Mn)) ayant montré la présence de Mn₂O₃ en plus du MnO₂, sa présence dans le coating ne serait pas surprenante. Cependant, la seule distance correspond au matériau β -MnO₂ dans le coating après un premier cycle peut suggérer son absence, potentiellement liée à une lithiation de celui-ci qui n'affecterait pas un Mn₂O₃, inactif.

Le lithium est donc vraisemblablement en partie inséré dans le coating au sein entre autres de la phase o-LiMnO_2 . Ce matériau possède aussi des propriétés électrochimiques et structurales compatibles avec les observations précédentes. Additionnellement, des travaux dans la littérature sur o-LiMnO_2 ont montré que celui-ci a bien un transfert de charge à 2,8 V vs Li/Li^+ .^{132,133} Cela signifie que le phénomène électrochimique vers 2,8 V vs Li/Li^+ observé sur les matériaux recouverts provient probablement du coating lithié o-LiMnO_2 .

4.2 Conclusion

Le protocole de recouvrement en voie liquide dans le méthanol de NMC a permis de déposer avec succès un coating d'oxyde de manganèse à la surface du matériau actif NMC532. Les études physique et électrochimique ont montré que le matériau actif a bien été préservé et que le coating est bien présent sur l'ensemble de la surface des particules bien que variant en épaisseur. Les performances électrochimiques ont été maintenues pour les matériaux peu recouverts et un nouveau phénomène électrochimique à 2,8 V vs Li/Li^+ a été mesuré. L'étude de la structure par MET a montré qu'après un premier cycle et à l'état déchargé, le coating est composé d'au moins deux phases dont probablement une phase o-LiMnO_2 . Les propriétés électrochimiques du matériau o-LiMnO_2 permettent d'identifier le phénomène électrochimique à 2,8 V vs Li/Li^+ comme étant une contribution du coating lors des tests de charge/décharge.

Une observation directe du lithium dans le coating par une autre méthode d'analyse permettrait de confirmer cette hypothèse et des analyses supplémentaires sont nécessaires pour développer une meilleure compréhension des mécanismes affectant le dépôt.

5. Caractérisation fine du coating et identification des mécanismes mis en jeu

Dans le chapitre précédent, la présence d'un coating d'oxyde de manganèse a été observée en surface des particules de NMC532 à l'aide d'une analyse élémentaire obtenue par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Les caractérisations électrochimiques réalisées ont montré que les performances des échantillons recouverts n'ont pas été dégradées à la suite du procédé d'enrobage réalisé dans le méthanol anhydre. De plus, l'apparition d'un nouveau phénomène électrochimique augmentant avec la quantité de coating a pu être observée à bas potentiel dans une fenêtre électrochimique correspondant à l'oxydoréduction du couple Mn^{3+}/Mn^{4+} . Finalement, des images MET en haute résolution ont montré des distances inter-réticulaires au sein de la structure du coating après un test de charge et de décharge ne correspondant pas à la phase β - MnO_2 .

Dans cette partie, des caractérisations fines du coating sont réalisées dans le but d'identifier sa composition, sa structure et les mécanismes intervenant lors de sa formation.

5.1 Identification de la composition chimique du coating

5.1.1 Caractérisations élémentaires

Afin de trancher définitivement sur la présence de lithium dans le coating, l'utilisation d'une méthode de caractérisation permettant une observation directe du lithium à l'échelle du coating est nécessaire. La spectroscopie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) réalisée au sein d'un MET (Microscope Electronique en Transmission) permet de déterminer la composition élémentaire dans une zone en mesurant l'énergie des électrons transmis. Contrairement à la spectroscopie EDX, l'EELS permet de détecter des éléments de faible masse atomique comme le lithium. Les zones d'intérêt ont tout d'abord été identifiées par HAADF (High-Angle Annular Dark-Field) permettant d'observer les particules de l'échantillon. Ensuite, le coating d'oxyde de manganèse a été caractérisé par spectroscopie EDX et ensuite par EELS.

Deux analyses EELS sont réalisées. La Figure 96 montre un fragment de coating n'étant pas en contact avec le matériau actif et la Figure 97 se focalise sur du coating en contact avec le matériau actif. Afin de déterminer si les zones étudiées ont bien une composition d'oxyde de manganèse lithié, les spectres obtenus (en noir), sont comparés aux spectres théoriques de MnO_2 et LiF issus de la base de données du logiciel de traitement. Le spectre théorique de LiF permet d'identifier la présence de lithium en comparant, dans les spectres des échantillons analysés, la présence d'un seuil entre 60 et 70 eV pouvant être attribuée à la présence de lithium.

Les spectres des deux figures montrent des résultats très proches du matériau MnO_2 théorique ainsi que la présence à environ 60-70 eV d'un seuil correspondant au lithium.

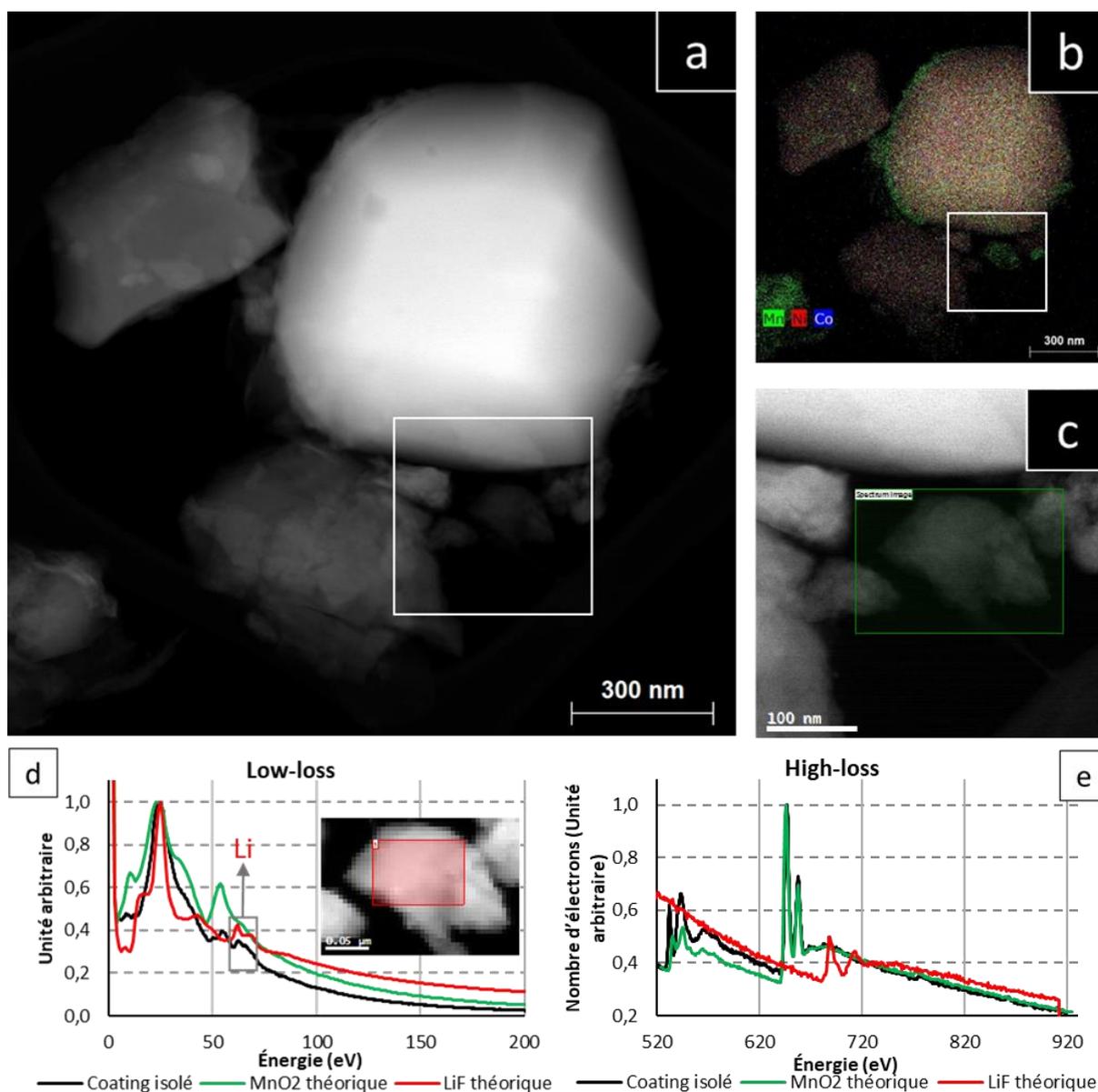


Figure 96 : Cliché MET d'une particule de coating isolée de la NMC dans le cas de l'échantillon revêtu à 3 %_{molaire} de manganèse avant les tests de charge/décharge a) Image HAADF b) Cartographie EDX de la composition en métaux de transition, c) zone sélectionnée pour l'analyse EELS, d) Spectres EELS low-loss (perte d'énergie faible) et e) Analyse EELS high-loss (perte d'énergie élevée)

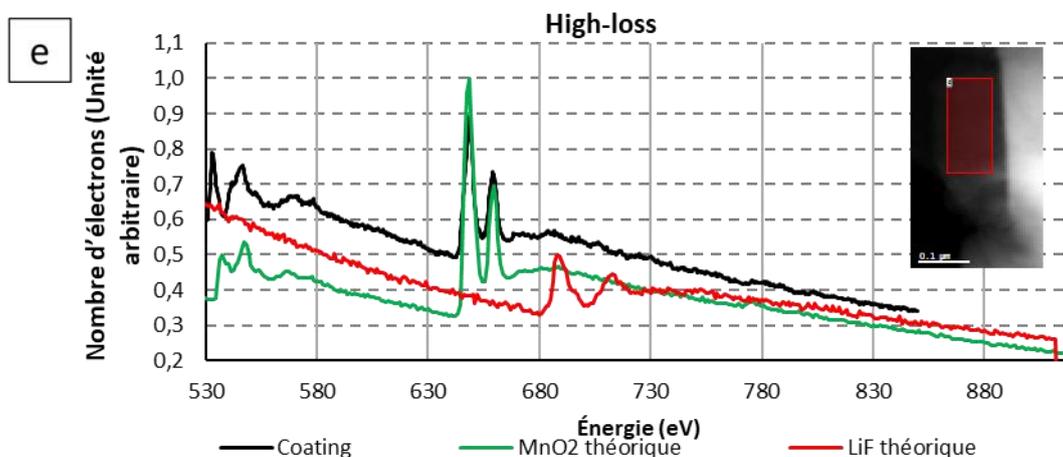
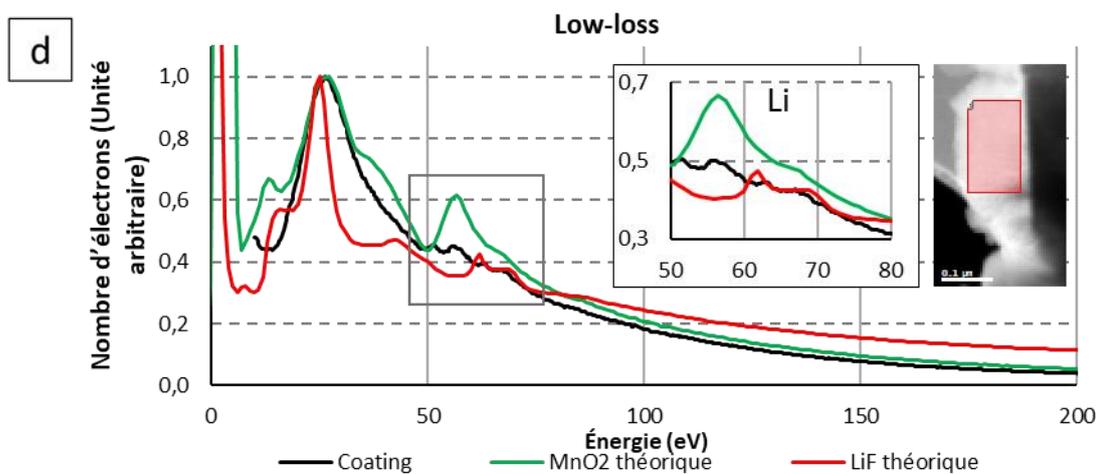
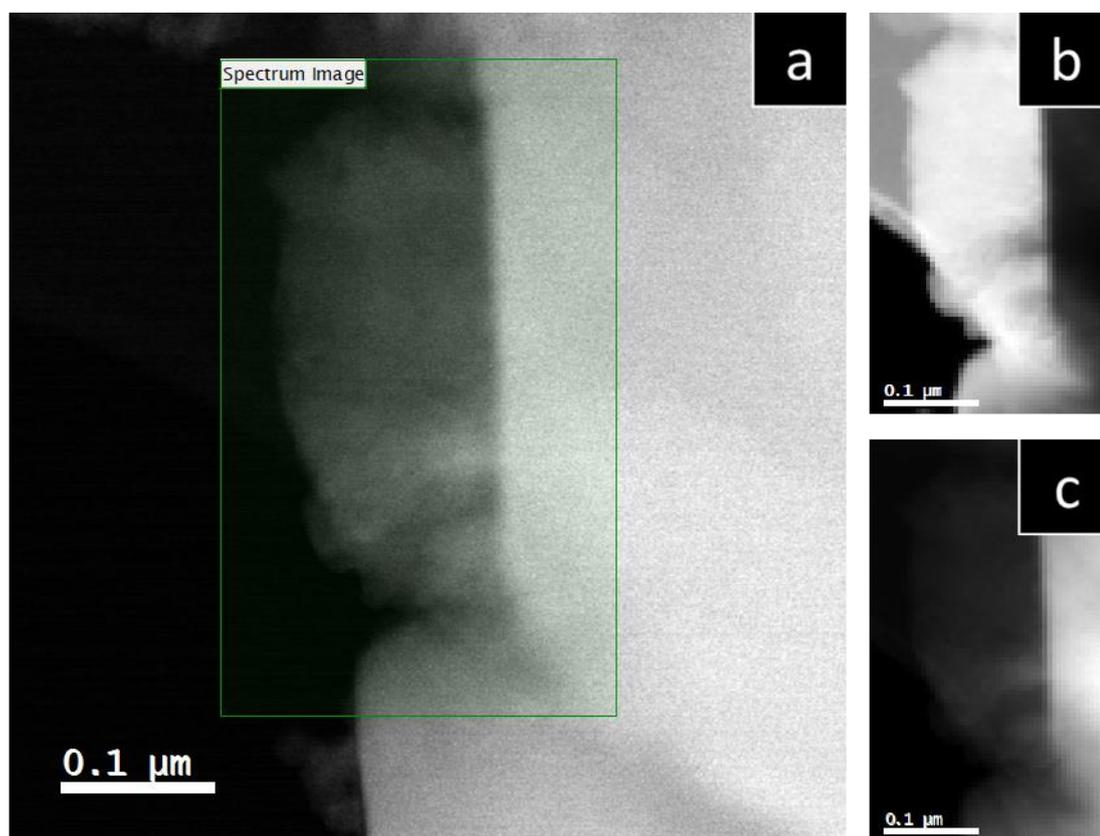


Figure 97 : Résultats de l'analyse par MET de l'échantillon à 3 % molaire de manganèse avant les tests de charge/décharge, d'une particule de coating connectée au matériau actif recouvert : a) zone

analysée par EELS, b) image low-loss et c) image high-loss et d) spectres « low-loss » et e) spectres « high-loss ».

La détection de lithium dans le coating avant les tests de charge/décharge implique la formation d'un oxyde de manganèse lithié lors de la synthèse ou une évolution du composé lors du stockage. Elle signifie aussi que la présence de NMC (et/ou des résidus lithiés type LiOH et Li₂CO₃ initialement présents en surface du matériau) influe sur la nature du composé à base de manganèse formé en surface. Lors de la mise au point d'un protocole de recouvrement, il n'est donc pas suffisant d'étudier la transformation du précurseur lors du traitement thermique, mais il est aussi nécessaire de prendre en compte l'influence de la présence du matériau à recouvrir et des résidus éventuels.

5.1.2 Structure cristalline d'oxyde de manganèse compatible avec les observations expérimentales

La spectroscopie EELS a confirmé la présence de lithium au sein du coating d'oxyde de manganèse. Le diagramme de phase ternaire Li-Mn-O, présenté en Figure 98, permet d'identifier l'ensemble des matériaux répondant aux contraintes de compositions fixées par les résultats STEM-EDX et EELS. Le diagramme de phase montre que les matériaux de composition Li_xMnO_y peuvent exister sous trois structures différentes incluant de nombreuses stœchiométries différentes : rocksalt Li₂Mn_{3-z}O₃ (0 ≤ z ≤ 2), spinelle (Li_xMn_{3-x}O₄ (0 ≤ x ≤ 1,33) et (Li₂O)_y·MnO₂ (0 ≤ y ≤ 1) (obtenus en enlevant des Li₂O du composé Li₂MnO₃).

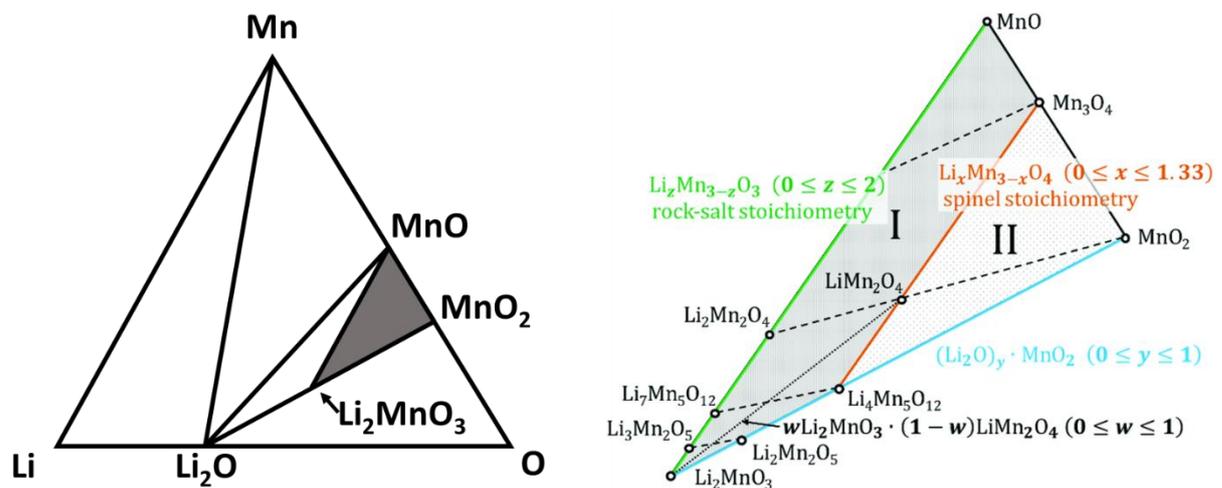


Figure 98 : Diagramme de phase à 25 °C de Li-Mn-O adapté de Müller *et al.*¹³⁴ (Les traits discontinus indiquent la désinsertion/insertion du lithium des structures. La ligne pointillée indique la transformation de la structure spinelle LiMn₂O₄ en phase lamellaire (monoclinique) Li₂MnO₃ lors du cyclage pour stabiliser le matériau. La zone notée « I » contient les structures rocksalt avec des défauts et la zone « II » contient les structures spinelles avec des défauts)

Les résultats précédents montrant une contribution électrochimique attribuable au couple Mn³⁺/Mn⁴⁺, il semble judicieux de restreindre les compositions identifiées (Figure 98) à celles permettant l'insertion/désinsertion du lithium dans/de leurs structures en mettant en jeu ce couple rédox. Parmi les candidats possibles, nous ne considérerons donc pas les composés de type (Li₂O)_y·MnO₂, localisés sur

la ligne bleu, à la figure 3, qui ne mettent pas en jeu une oxydoréduction du manganèse en fonction de leur contenu en lithium.

Dans ces matériaux, les degrés d'oxydation du lithium et de l'oxygène sont respectivement + 1 et - 2, le degré d'oxydation (DO) du manganèse dans une structure Li_xMnO_y est donc égale à : $DO(\text{Mn}) = 2y - x$. En conséquence, le degré d'oxydation du manganèse des matériaux spinelles $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ varie entre 8/3 (pour $x = 0$) et 4 (pour $x = 1,33$) alors que pour les matériaux de stœchiométrie rocksalt $\text{Li}_z\text{Mn}_{3-z}\text{O}_3$ celui-ci varie entre 2 (pour $z = 0$) et 4 (pour $x = 2$). Afin d'avoir une oxydoréduction du couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ pour les matériaux rocksalt $\text{Li}_z\text{Mn}_{3-z}\text{O}_3$, il faut que la stœchiométrie réponde à $\text{Li}_{2z} \geq 1,5 \text{ Mn}_{1,5z} \geq 1 \text{ O}_3$ alors que pour les matériaux spinelle toutes les stœchiométries correspondent.

Le Tableau 13 montre le degré d'oxydation du le manganèse de différents matériaux de composition Li_xMnO_y .

Tableau 13 : Degré d'oxydation du manganèse pour différentes stœchiométries Li_xMnO_y

Matériau (initial)	DO(Mn)
LiMnO_2	3
LiMn_2O_4	3,5
Li_2MnO_3	4
$\text{Li}_3\text{Mn}_2\text{O}_5$	3,5
$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$	4
$\text{Li}_7\text{Mn}_5\text{O}_{12}$	3,4

En conséquence on s'intéressera par la suite aux matériaux pouvant expliquer le phénomène électrochimique à bas potentiel mettant en jeu l'oxydoréduction du couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Les matériaux à considérer sont ceux de stœchiométries rocksalt et spinelle pouvant se décrire dans les systèmes cristallins donnée en Figure 99 :

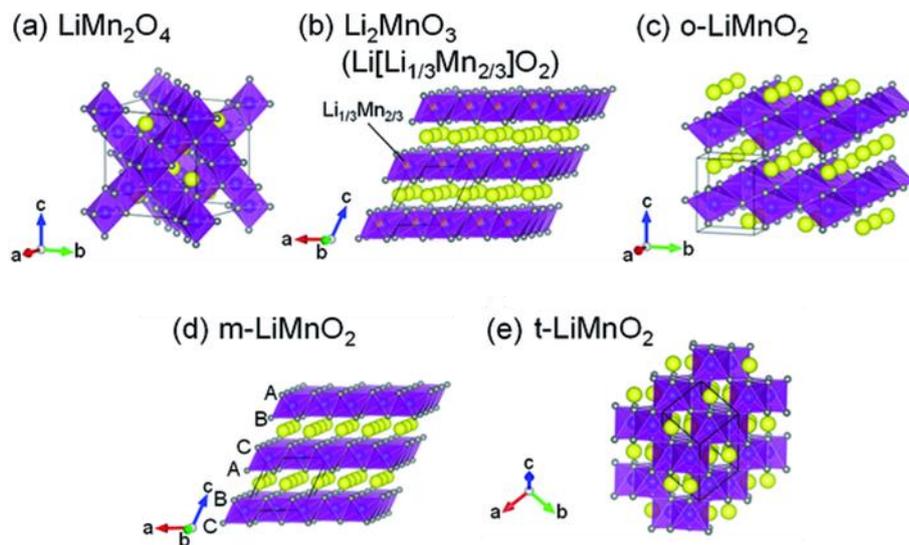


Figure 99 : Structures cristallines de différents oxydes de manganèse lithiés, adapté de Uyama *et al.* ¹³⁵

Les structures possibles les plus communes sont LiMnO_2 sous forme orthorhombique (o- LiMnO_2), monoclinique (m- LiMnO_2) et tétragonale (t- LiMnO_2), LiMn_2O_4 spinelle ainsi que Li_2MnO_3 monoclinique.

5.2 Origine de la lithiation du coating

5.2.1 Phénomènes à l'origine de la nature du dépôt

On se propose dans cette section de comprendre l'origine de la lithiation du recouvrement. Comme précisé dans l'état de l'art (chapitre 1), d'autres travaux ont été réalisés sur la lithiation d'un coating d'oxyde de manganèse à la surface d'un oxyde lamellaire.

Ces travaux proposent deux mécanismes distincts :

1. La formation d'un oxyde de manganèse lors du traitement thermique qui réagit avec les sels de lithium présents en surface du matériau d'électrode positive.^{117,118} La lithiation serait donc antérieure au cyclage électrochimique.
2. L'insertion du lithium dans un coating de MnO_2 (formé lors de la calcination) lors des tests de charge/décharge.^{112,113,136-140}

L'hypothèse d'une lithiation lors du cyclage n'est pas compatible avec la présence d'ions lithium dans le coating avant le cyclage. Cependant, cette réaction peut potentiellement avoir lieu et compléter la lithiation du coating.

5.2.2 Comportement de $\beta\text{-MnO}_2$ lors de tests de charge et de décharge en demi-pile

Caractériser les performances électrochimiques de l'échantillon Témoin Précurseur Manganèse (TPM) préparé précédemment uniquement à partir du précurseur de manganèse en l'absence de source de lithium et du matériau NMC devrait permettre de vérifier le comportement du matériau $\beta\text{-MnO}_2$ dont est constitué l'échantillon TPM lors des tests de charge/décharge.

Les performances électrochimiques de l'échantillon TPM, matériau de coating massif, sont déterminées par des tests de charge/décharge dans les mêmes conditions que les autres échantillons (Figure 100).

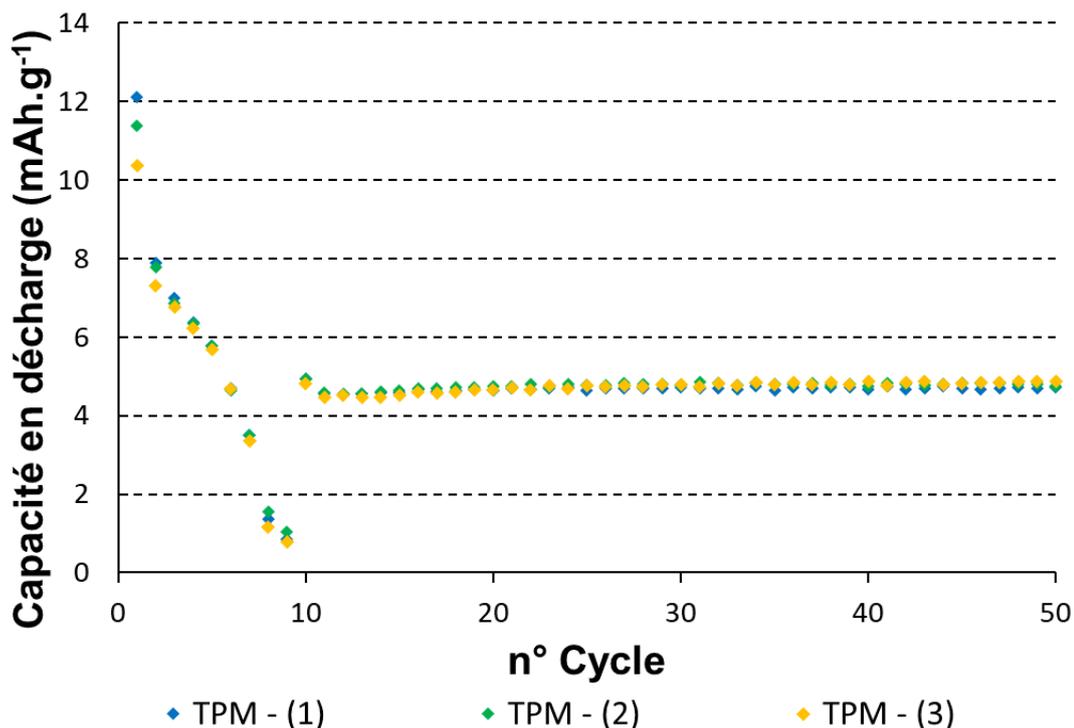


Figure 100 : Evolution de la capacité spécifique de trois demi-piles en décharge pour l'échantillon Témoins Précurseur Manganèse (TPM) au cours des cycles de charge et décharge entre 2,7 et 4,3 V vs Li/Li⁺. Après une série de cycles à des régimes croissants [C/20; C/10; C/5; C/3; C/2; C; 2C; 5C et 10C], des cycles sont réalisés à un régime de charge à C/5 et de décharge à 1C. Le régime a été fixé sur la base d'une capacité théorique spécifique de 120 mAh.g⁻¹.

Les résultats montrent une capacité faible, de l'ordre de 5 mAh.g⁻¹, lors des tests en décharge à un régime de 1C, ainsi qu'une chute rapide des performances lors de la séquence de signature (8 mAh.g⁻¹ à C/10 et 1 mAh.g⁻¹ à 5 C).

La capacité obtenue est significativement plus faible que celle attendue pour un matériau LiMnO₂ ou LiMn₂O₄. Afin de vérifier le rôle du manganèse, la capacité différentielle est extraite des tests précédents (Figure 101).

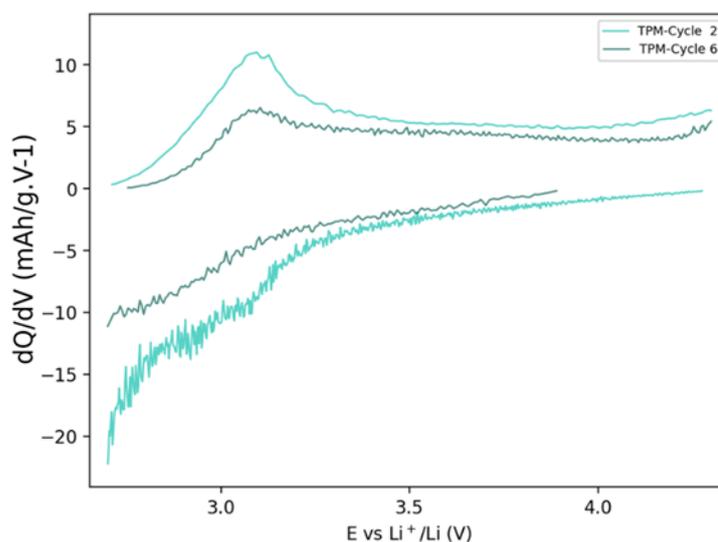


Figure 101 : Analyse de capacité différentielle de l'échantillon TPM (cycle 2 au régime C/10 et cycle 6 à 1C)

Les résultats obtenus montrent bien une activité électrochimique du matériau TPM dans un domaine de potentiel compatible avec la réaction redox du couple Mn^{3+}/Mn^{4+} . Le lithium est donc capable de s'insérer réversiblement à bas voltage (~ 3 V) dans cette structure lors de la réduction du matériau.

Ces résultats suggèrent fortement que le matériau TPM (constitué en grande majorité de MnO_2) est capable de se lithier. La forte différence de capacité avec celle attendue pour le coating pourrait s'expliquer par une limitation cinétique due à des dimensions fortement différentes entre les particules de TPM ($\sim 10 \mu m$) et l'épaisseur du coating (~ 10 nm).

5.2.3 Formation d'un coating lithié lors du traitement thermique

L'hypothèse d'une formation d'un oxyde de manganèse lithié lors de l'étape de calcination du recouvrement est donc privilégiée puisqu'elle est compatible avec l'observation de lithium dans le coating avant le cyclage. Il existe deux sources de lithium présentes lors de la préparation des échantillons : la NMC et les résidus lithiés.

Dans la littérature, les travaux soutenant cette hypothèse proposent la formation d'un coating lithié à partir d'une réaction entre le précurseur de manganèse $MnCO_3$ ou l'oxyde de manganèse MnO_2 avec les résidus lithiés. Cette proposition est supportée par les résultats d'une synthèse montrant que, à la suite d'une calcination sous air à 400 °C avec un plateau de 4 heures, un mélange de $MnCO_3$ et de sels de lithium ($LiOH$ et Li_2CO_3) forme un matériau spinelle $LiMn_2O_4$.¹⁰⁹

D'autres travaux ont aussi reporté la synthèse des oxydes de manganèse lithiés à partir d'un mélange de particules nanométriques de γ - MnO_2 (40 à 60 nm) avec $LiOH$ et différentes structures sont obtenues en fonction de la température, de la proportion de lithium par rapport au manganèse et de la présence d'éléments réducteurs ou oxydants (comme différentes atmosphères ou la présence de carbone).^{141,142} Ces travaux montrent qu'une température de 350 °C pendant 2 heures est suffisante pour permettre l'insertion du lithium à partir de $LiOH$ dans l'oxyde de manganèse.

Nos recouvrements ont été réalisés avec des conditions de calcination similaires à ces travaux. En conséquence, la température de 400 °C pendant 6 heures utilisée lors de nos recouvrements rend la lithiation du dépôt lors de la calcination envisageable. Cependant, les synthèses entre un matériau MnO_2 et $LiOH$ ne reproduisent pas l'ensemble des interactions affectant le coating lors d'un protocole de recouvrement. Contrairement aux synthèses mettant en jeu MnO_2 et $LiOH$, le coating est en contact avec la NMC ou Li_2CO_3 qui pourraient agir comme une source de lithium en cas de réaction entre ces matériaux.

La quantité de résidus lithiés étant définie par celle de NMC, la proportion de précurseur de manganèse va influencer les proportions relatives de résidus lithiés et de dépôt de manganèse. L'épaisseur du dépôt risque aussi d'avoir un impact sur les cinétiques réactionnelles.

Dans le but de mieux cerner la structure que le coating peut prendre, il est judicieux de calculer la proportion de sel de lithium disponible en surface du matériau hôte lors de la synthèse. Les

spécifications du producteur donnent 0,09 %_{massique} de LiOH et 0,08 %_{massique} de Li₂CO₃. Ces valeurs permettent de calculer qu'il y a $5,69 \cdot 10^{-3}$ mol de lithium issu des sels de lithium par mole de NMC532.

Les échantillons préparés précédemment ont été recouverts en utilisant 0,5 ; 1,0 ; 1,5 et 3 %_{molaire} de précurseur de manganèse Mn(NO₃)₂. Les proportions de sels de lithium présents sur les NMC532 par rapport au manganèse issu du précurseur utilisé pour le recouvrement sont présentées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Rapport molaire entre le lithium des sels de lithium (résidus lithié) et le manganèse du précurseur de recouvrement pour chacun des échantillons recouverts

Échantillons	Proportion de lithium des sels par manganèse du précurseur Mole _{résidus-Li} / Mole _{NMC}
0,5 % _{molaire} (Mn)	1,14
1 % _{molaire} (Mn)	0,57
1,5 % _{molaire} (Mn)	0,38
3 % _{molaire} (Mn)	0,19

Si le coating évolue au contact des seuls sels de lithium selon une réaction similaire en l'absence de matériau d'électrode positive à recouvrir, on s'attend à obtenir pour les échantillons :

- 0,5 à 1,5 %_{molaire} (Mn) : un matériau m-LiMnO₂ ou un matériau spinelle LiMn₂O₄.
- 3 %_{molaire} (Mn) : une phase γ-MnO₂ lithiée formée puisque la proportion de lithium des résidus par rapport au manganèse est comprise entre 0,15 et 0,28 (selon Lehr *et al.*)¹⁴²
- Pour des matériaux avec une quantité de coating plus élevée, un mélange de phase γ et β-MnO₂

Afin d'identifier la structure du coating avant les tests de charge/décharge, des mesures des distances inter-réticulaires pour l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) avant ces tests sont réalisées par HR-TEM.

5.2.3.1 Analyses structurales par HR-TEM du coating à l'interface avec le matériau actif NMC532

La Figure 102 montre des images obtenues par MET (mode STEM) du matériau revêtu à 3 %_{molaire} (Mn) avant les tests de charge et décharge à l'interface entre la NMC et le coating. Les images obtenues montrent que le coating d'oxyde de manganèse présente un alignement de ses plans réticulaires avec ceux de la NMC. Les distances inter-réticulaires dans la NMC (d) et dans le coating (e) sont calculées et des transformés de Fourier rapide (FFT) sont utilisées pour mieux mettre en évidence les périodicités présentes dans les deux zones étudiées (NMC et coating) (Figure 102).

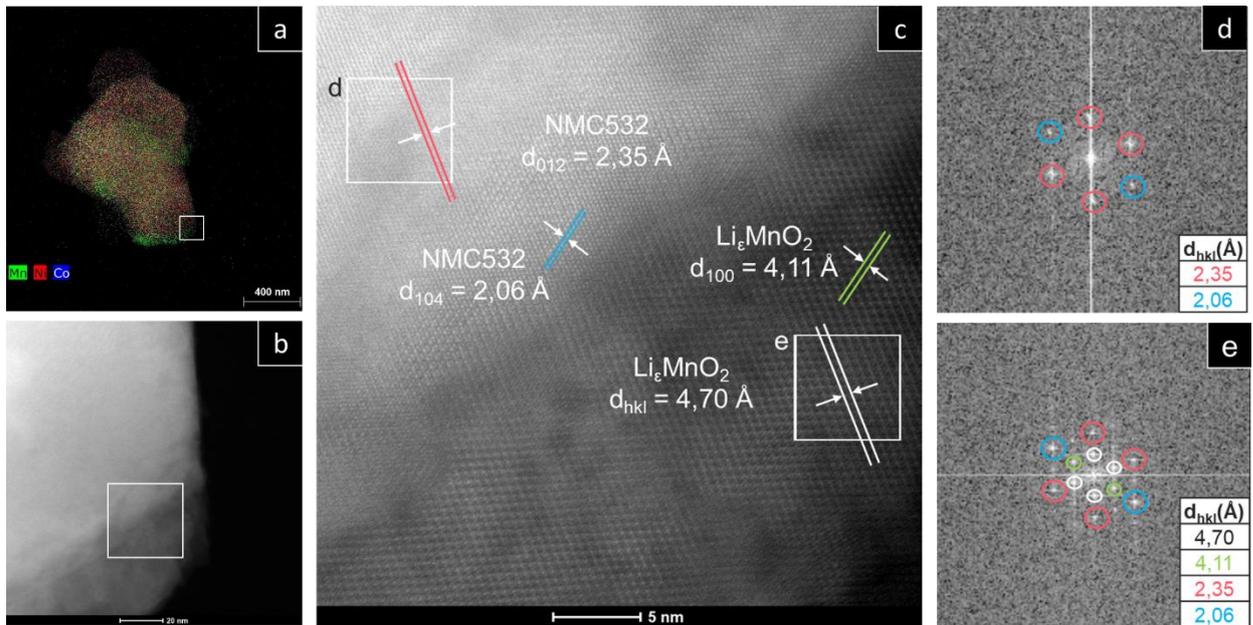


Figure 102 : Résultats MET sur l'échantillon 3 %_{molaire} avant les tests de charge/décharge a) cartographie STEM-EDX b) et c) Image HR-STEM, d et e) les FFT (Fast Fourier Transform) de deux zones de l'image HR-TEM d) la NMC et e) le coating.

Les distances mesurées dans les deux zones sélectionnées montrent clairement que le coating de manganèse présente des distances inter-réticulaires doublées par rapport à la NMC.

Une comparaison des distances inter-réticulaires avec les structures considérées en Tableau 15 montre que les structures des matériaux de formule MnO₂ ne permettent pas d'expliquer la moitié des distances mesurées alors que le matériau Li₂MnO₃ les explique toutes et les matériaux LiMnO₂ et Mn₂O₃ en expliquent la majorité mais pas d'explication pour d_{hkl} = 4,11 Å.

Tableau 15 : Écart entre les distances inter-réticulaires de l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) mesurées avant les tests de charge/décharge à l'interface entre le coating et la NMC et les distances théoriques de différents oxydes de manganèses (imprécision des mesures estimée à 5 %)

Distance mesuré (Å)	β-MnO ₂					γ-MnO ₂					Cubique-Mn ₂ O ₃					Li ₂ MnO ₃				
	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)
4,70											4,70	2	0	0	0,00	4,74	2	1	1	-0,84
4,11																4,09	1	1	0	0,49
2,35	2,41	1	0	1	-2,49	2,38	1	1	-1	-1,26	2,35	4	0	0	0,00	2,33	1	3	-1	0,86
2,06	2,11	1	1	1	-2,37	2,04	6	0	-1	0,98	2,10	4	2	0	-1,90	2,07	0	2	2	-0,48
Distance mesuré (Å)	o-LiMnO ₂					m-LiMnO ₂					h-LiMnO ₂					spinelle-LiMn ₂ O ₄				
	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)
4,70	4,84	0	0	1	-2,89	4,84	0	0	3	-2,89	4,78	0	0	3	-1,67	4,76	1	1	1	-1,26
4,11																				
2,35	2,30	2	0	-2	2,17	2,44	0	1	2	-3,69	2,35	0	1	2	0,00	2,38	2	2	2	-1,26
2,06	2,01	1	1	1	2,49	2,01	1	0	4	2,49	2,04	1	0	4	0,98	2,06	4	0	0	0,00

Contrairement aux travaux de Lehr *et al.*, le coating n'est pas complètement composé d'une structure γ - MnO_2 (ou même d'un mélange avec β - MnO_2).

5.2.3.2 Analyses structurales du coating avant charge/décharge par HR-TEM dans des régions de coating épais

Les figures Figure 103, Figure 104 et Figure 105 mettent en évidence les distances interréticulaires mesurées en surface de coating épais par HR-TEM avant les tests de charge/décharge.

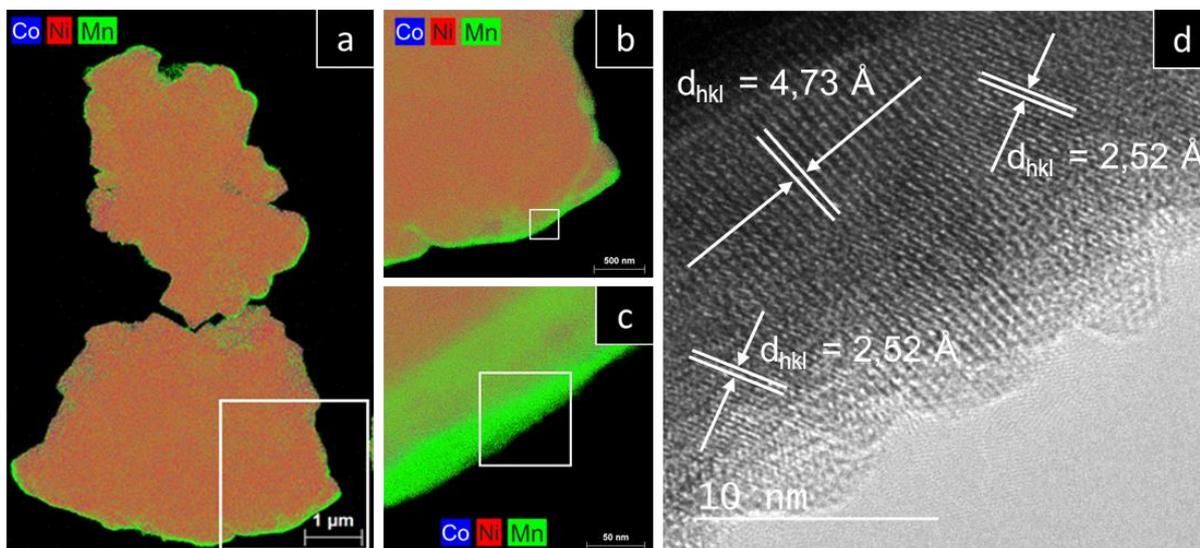


Figure 103 : Résultats de l'analyse par MET de l'échantillon 3 %_{molaire} Mn avant les tests de charge/décharge a), b), et c) par STEM-EDX et d) par HR-TEM

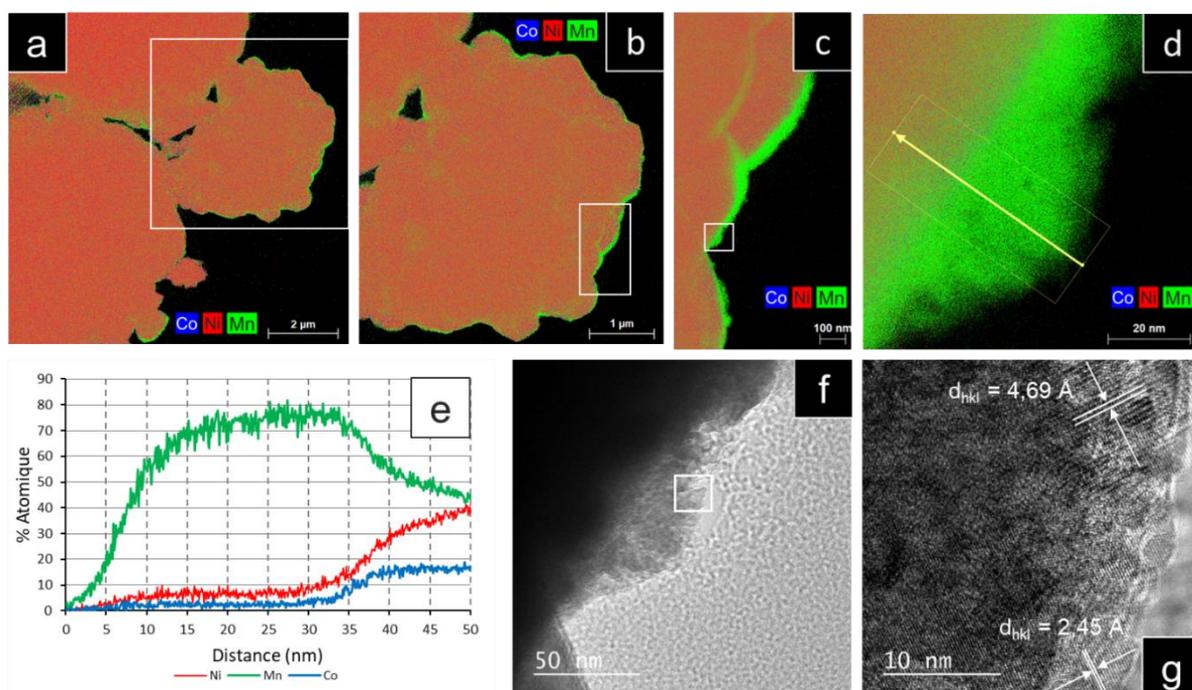


Figure 104 : Résultats de l'analyses par MET de l'échantillon 3 %_{molaire} Mn avant les tests de charge/décharge a), b), c) et d) par STEM-EDX, e) le profile en composition de la zone étudiée et, f et g) par HR-TEM

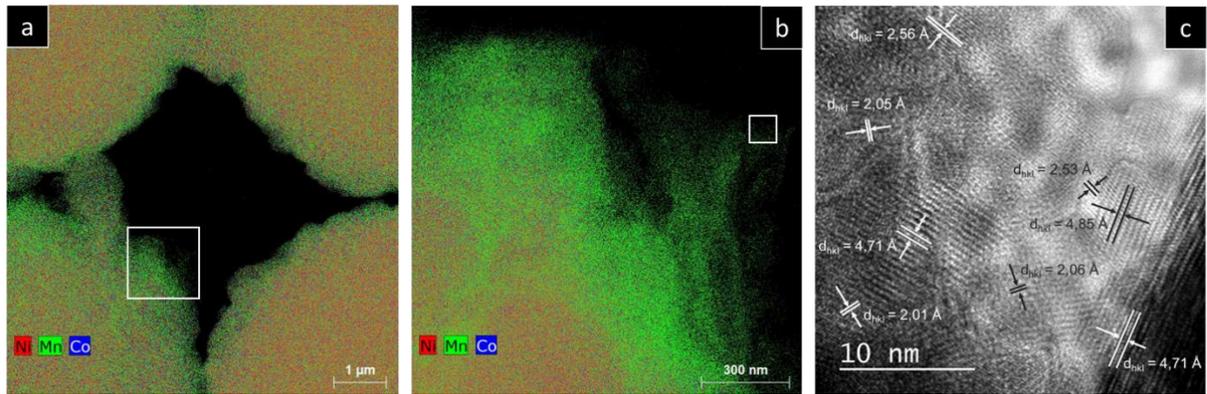


Figure 105 : Résultats d’analyses par MET de l’échantillon 3 %_{molaire} Mn avant les tests de charge/décharge a), b), par STEM-EDX et c) par HR-TEM

Le Tableau 16 montre qu’au cœur du coating, avant le test de cyclage, il existe de nombreuses distances inter-réticulaires ne correspondant pas au matériau γ -MnO₂. Cependant les matériaux m-LiMnO₂, h-LiMnO₂ et LiMn₂O₄ spinelle et Mn₂O₃ correspondent à toutes les distances mesurées et le matériau Li₂MnO₃ présente également une structure qui correspondrait bien aux observations réalisées.

Tableau 16 : Écart entre les distances inter-réticulaires pour l’échantillon 3 %_{molaire} (Mn) mesurées avant les tests de charge/décharge et les distances théoriques de différents oxydes de manganèse

Distance mesuré (Å)	Beta-MnO ₂					Gamma-MnO ₂					Cubique-Mn ₂ O ₃					m-Li ₂ MnO ₃				
	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)
4,85											4,70	2	0	0	3,19	4,74	2	1	1	2,32
4,75											4,70	2	0	0	1,06	4,74	2	1	1	0,21
4,71											4,70	2	0	0	0,21	4,74	2	1	1	-0,63
2,56											2,51	3	2	1	1,99	2,43	2	0	-1	5,35
2,53	2,41	1	0	1	4,98	2,43	3	1	0	4,12	2,51	3	2	1	0,80	2,43	2	0	-1	4,12
2,05	2,11	1	1	1	-2,84	2,04	6	0	-1	0,49	2,10	4	2	0	-2,38	2,04	2	2	0	0,49
2,01	1,97	2	1	0	2,03	2,03	6	0	1	-0,99	2,10	4	2	0	-4,29	2,02	1	3	1	-0,50
Distance mesuré (Å)	o-LiMnO ₂					m-LiMnO ₂					h-LiMnO ₂					spinelles-LiMn ₂ O ₄				
	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)	d _{hkl}	h	k	l	écart (%)
4,85						4,84	0	0	1	0,21	4,78	0	0	3	1,46	4,76	1	1	1	1,89
4,75						4,84	0	0	1	-1,86	4,78	0	0	3	-0,63	4,76	1	1	1	-0,21
4,71						4,84	0	0	1	-2,69	4,78	0	0	3	-1,46	4,76	1	1	1	-1,05
2,56	3	1	1	0	1,59	2,44	2	0	0	4,92	2,45	1	0	1	4,49	2,48	3	1	1	3,23
2,53	2,52	1	1	0	0,40	2,44	2	0	0	3,69	2,45	1	0	1	3,27	2,48	3	1	1	2,02
2,05	2,01	1	2	0	1,99	2,01	1	1	1	1,99	2,04	1	0	4	0,49	2,06	4	0	0	-0,49
2,01	2,01	1	2	0	0,00	2,01	1	1	1	0,00	2,04	1	0	4	-1,47	2,06	4	0	0	-2,43

La structure γ -MnO₂ ne peut pas à elle seule expliquer l’ensemble des distances mesurées. Ce matériau ne peut donc pas être le seul présent (Tableau 16). Sa présence reste possible mais les distances inter-réticulaires observées sont mieux expliquées par une présence de Mn₂O₃ ou d’oxyde de manganèse lithié.

Ces mesures peuvent aussi être comparées à celles réalisées au chapitre 4 sur le coating d'un échantillon après une charge et une décharge. Il est possible de remarquer qu'avant cyclage, un seul matériau peut être présent dans les régions épaisses, alors qu'après cyclage, au moins deux matériaux (dont o-LiMnO_2 et probablement Li_2MnO_3) coexistent. Cela suggère que le coating est capable d'évoluer structurellement lors du cyclage. Cela est en accord avec la Figure 98 qui montre qu'un matériau LiMnO_2 est capable de se transformer en matériau spinelle LiMn_2O_4 et Li_2MnO_3 lors du cyclage.

A ce stade, les mécanismes de formation du coating sont encore mal compris et d'autres échantillons sont nécessaires. Deux paramètres de synthèse peuvent aisément être modifiés pour obtenir plus d'informations : la proportion de précurseur de manganèse utilisée et la température de calcination.

5.2.4 Synthèse d'un recouvrement épais

La préparation d'un échantillon avec une quantité importante de coating permettrait de diminuer la proportion de lithium disponible par rapport à l'oxyde de manganèse déposé. L'origine du lithium menant à la formation d'un coating de manganèse lithié va définir son abondance dans la réaction. Si la source de lithium est les sels de lithium plutôt que les ions lithium présents au cœur des NMC, ceux-ci seront présents en faible proportion.

Augmenter significativement la proportion de précurseur dans un recouvrement devrait impacter plus fortement une réaction mettant en jeu une faible quantité de lithium. Il reste cependant possible que la proportion de lithium disponible ne soit pas le seul problème avec un dépôt épais, puisque des problématiques de diffusion pourraient apparaître. L'épaisseur élevée du coating augmenterait le temps nécessaire au lithium pour traverser celui-ci, ralentissant ainsi la transformation du coating, ce qui pourrait empêcher une transformation totale de celui-ci.

Un échantillon contenant 20 %_{molaire} de recouvrement d'oxyde de manganèse pourra insérer seulement 0,03 équivalent lithium provenant des sels de lithium. À 400 °C, le précurseur de nitrate de manganèse devrait former la structure $\beta\text{-MnO}_2$ et d'après la littérature, une proportion de sels de lithium de 0,03 ne devrait pas modifier cette structure (au-delà d'une légère modification des paramètres de mailles).¹⁴²

Si cette synthèse aboutit à la formation d'un oxyde de manganèse en surface non lithié (possiblement coexistant avec des zones lithiées), il devrait être possible de vérifier si le coating est capable de se lithier lors des tests de charge/décharge. Il apparaît donc judicieux d'observer si les propriétés du coating et plus particulièrement la contribution électrochimique proche de 3 V vs Li/Li^+ évolue lors des tests de charge/décharge.

Ainsi, un échantillon comportant 20 % molaire de précurseur de manganèse a été préparé en utilisant le protocole de recouvrement dans le méthanol utilisé au chapitre 3 (Figure 71).

5.2.4.1 Analyses structurales

Les coatings sont généralement difficilement détectables par DRX du fait de leur trop faible épaisseur. Ainsi l'introduction d'une quantité de coating élevée devrait permettre une observation de celui-ci (Figure 106).

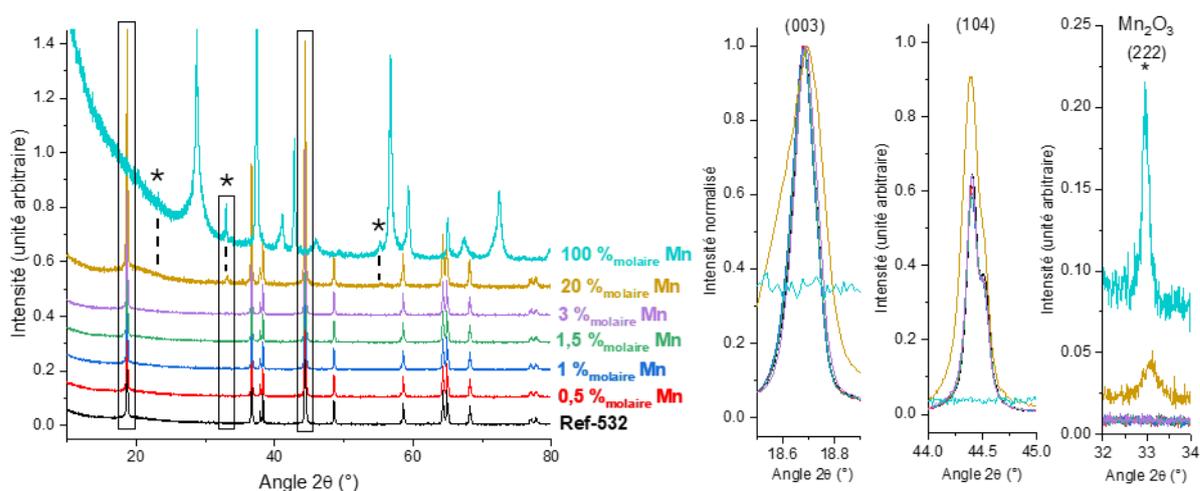


Figure 106 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons préparés à partir de différents teneurs en coating, les symboles * montrent les 3 pics les plus intenses de la structure Mn_2O_3 cubique

Contrairement aux échantillons de 0,5 % à 3 % recouverts d'un coating trop fin pour être détecté par DRX et où seule la structure NMC est visible, pour l'échantillon 20 %, un pic à 33 ° apparaît (correspondant à une distance inter-réticulaire de 1,41 Å). Celui-ci est le pic le plus intense de la structure Mn_2O_3 et indique donc sa présence dans l'échantillon. Les autres pics semblent être d'intensité trop faible pour être distinctement visible dans le diffractogramme obtenu. Ce matériau pourrait expliquer un nombre significatif des distances inter-réticulaires mesurées lors des analyses par HR-TEM. Aucune autre structure ne semble être détectée. Cela suggère que le coating contient du Mn_2O_3 . L'observation de Mn_2O_3 pourrait être une indication qu'avec l'augmentation de la proportion de précurseur de manganèse, une phase d'oxyde de manganèse délithié devient majoritaire.

Le matériau Mn_2O_3 n'étant pas capable de contribuer électrochimiquement à un potentiel proche de 3 V vs Li/Li^+ , il est probable que son observation sur le matériau 20 % ne soit pas représentative de l'ensemble des coatings sur les échantillons précédents (0,5 à 3 %_{molaire} (Mn)).^{143,144}

L'apparition d'une nouvelle phase pourrait indiquer que :

- Il n'y a plus assez de sels de lithium pour réagir avec l'ensemble du précurseur utilisé
- Le temps de calcination n'est plus assez long pour permettre une réaction totale du dépôt
 - Avec les sels de lithium
 - Par réaction avec la NMC
- En raison de la forte quantité de précurseur, une partie du matériau commence à précipiter en solution plutôt qu'en surface de la NMC et conduit à la formation de particules isolées
- Le matériau NMC sous-jacent (observé Figure 102) se trouve trop distant pour influencer sur la germination et la croissance du coating

Malgré la grande quantité de matériau de coating, la structure $\beta-MnO_2$ n'est toujours pas détectée. Considérant que le matériau TPM (100 %) était majoritairement constitué de $\beta-MnO_2$ (avec une faible

quantité de Mn_2O_3), nous observons ainsi que l'interaction entre la NMC ou les sels de lithium et le précurseur de manganèse est capable d'influencer une quantité significative du matériau de coating.

Une acquisition d'images par MET du matériau 20 %_{molaire} (Mn) est réalisée et confirme que le coating est cristallin (Figure 107).

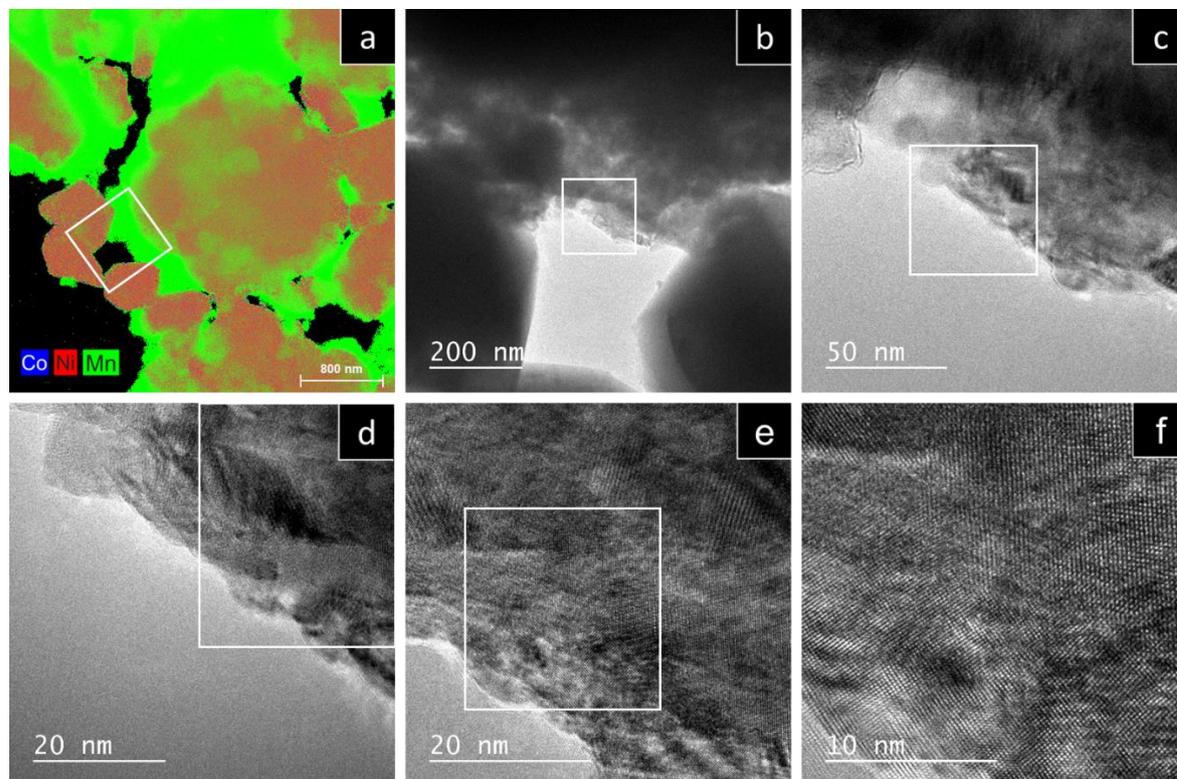


Figure 107 : Image de l'échantillon 20 % obtenus par MET a) image STEM-EDX et b - f) par HR-TEM

5.2.4.2 Evolution des performances électrochimiques du recouvrement lors des tests de charges et décharges

Le comportement électrochimique d'échantillons avec différentes proportions de coating lors des tests de charge/décharge devrait nous fournir des informations concernant :

- Le lien entre la proportion de précurseur utilisée et les propriétés du coating
- Une possible évolution lors des tests de charge/décharge

A. Effet de la proportion de précurseur lors du recouvrement sur les propriétés électrochimiques du coating

La Figure 108 présente l'évolution de la capacité au premier cycle (à un régime C/20) à bas voltage (entre 2,7 V et 3 V vs Li/Li⁺) attribuée à l'activité du coating en fonction de la proportion molaire de précurseur de manganèse utilisé. Les mesures ont été obtenues à partir de tests de charge/décharge dans les conditions utilisées précédemment. La courbe « Capacité intervalle » correspond à la capacité mesurée entre 3 V et 2,7 V vs Li/Li⁺ lors de la première décharge et la courbe « Capacité coating » en soustrait la contribution de la NMC (faible mais pas nulle sur cette intervalle),

Selon la formule utilisée ci-dessous :

$$\text{Capacité coating} = \text{Capacité intervalle} - \text{Capacité intervalle (Ref - 532)} \times \left(1 - \frac{\%_{\text{coating}}}{100}\right)$$

Avec « *Capacité coating* » la capacité associée au coating par gramme d'échantillon, « *Capacité intervalle* » la capacité mesurée sur un échantillon recouvert entre 2,7 et 3 V vs Li/Li⁺, *Capacité intervalle (Ref - 532)* la capacité mesurée sur la référence dans ce même intervalle (très faible sur cette intervalle) et « *%_{coating}* » le pourcentage molaire de coating de manganèse ($\approx \%_{\text{massique}}$ pour LiMnO₂).

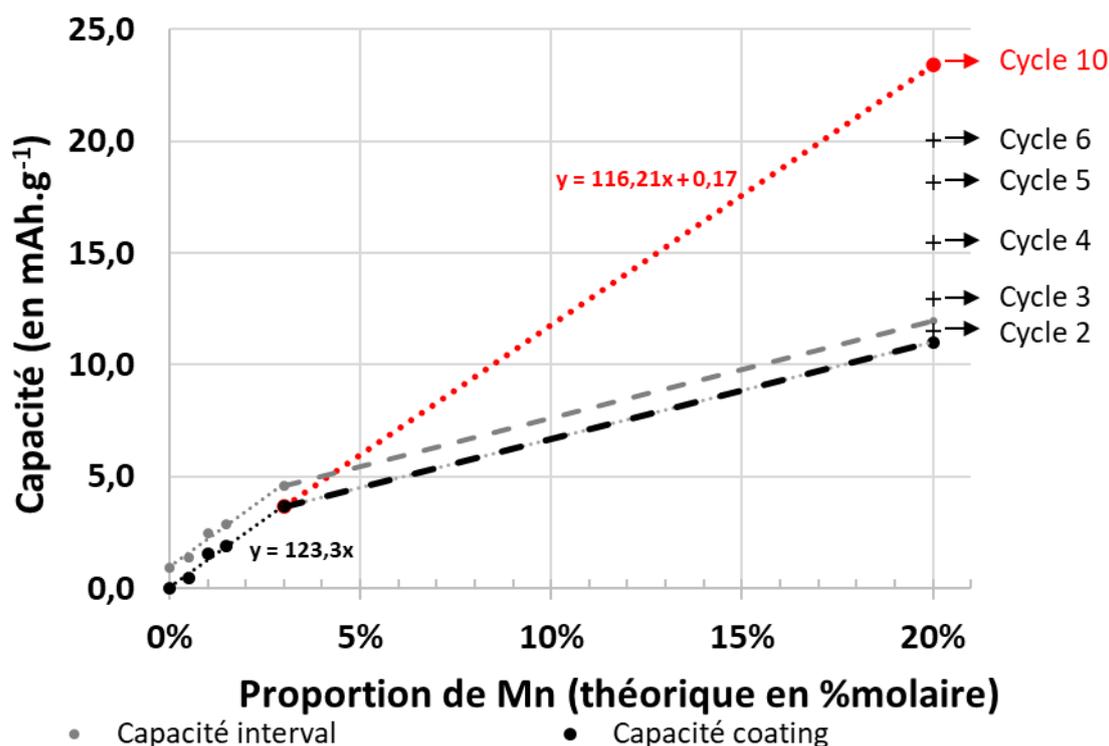


Figure 108 : Contribution électrochimique attribuée au matériau du coating au premier cycle sur la plage [2,7 et 3 V vs Li/Li⁺] en fonction de la proportion molaire de précurseur utilisée (sauf + correspondant aux autres cycles de l'échantillon 20 %_{molaire} (Mn)), les courbes de tendances linéaires sont représentées avec des pointillés

Ces résultats confirment que la capacité liée au coating au premier cycle pour les échantillons contenant 0,5 % à 3 %_{molaire} (Mn) est proportionnelle à la teneur en coating. Cependant, pour l'échantillon 20 %, la courbe ne suit plus cette tendance. En étudiant la capacité liée au coating de l'échantillon 20 %_{molaire} (Mn) lors des cycles suivants, il est possible de voir que celle-ci augmente lors des tests de charge et de décharge avant de rejoindre la courbe de tendance au dixième cycle.

La proportionnalité pour les faibles quantités de coating (≤ 3 %_{molaire} (Mn)) entre la contribution électrochimique associée au coating et la teneur en précurseur de manganèse permet d'extrapoler une capacité massique du coating à 120 mAh.g⁻¹ entre 2,7 V et 3 V vs Li/Li⁺ (en considérant que tout le coating est électrochimiquement actif).

La contribution plus faible dans le cas du coating à 20 %_{molaire} (Mn) suggère qu'une proportion du coating est initialement inactif électrochimiquement lors des tests de charge et de décharge. L'augmentation de cette capacité lors des tests de charge et de décharge pourrait s'expliquer par une

transformation du coating. Afin de vérifier cette théorie, des tests électrochimiques supplémentaires sont réalisés sur les échantillons 3 %_{molaire} (Mn) et 20 %_{molaire} (Mn).

B. Étude du comportement électrochimique à bas voltage

La voltampérométrie cyclique (Figure 109) indique que le potentiel à l'abandon (OCV) de la cellule dans le cas de l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) est 3,18 V vs Li/Li⁺. À l'OCV, la NMC n'est pas encore délithiée et un coating d'oxyde de manganèse lithié devrait être partiellement oxydé (au-delà de l'intervalle 2,7 V – 3,0 V vs Li/Li⁺). Les résultats du premier cycle sur la fenêtre [2,7 ; 3 V] vs Li⁺/Li montrent un phénomène en réduction qui pourrait correspondre à celui du couple Mn³⁺/Mn⁴⁺ associé à une insertion du lithium dans la structure.

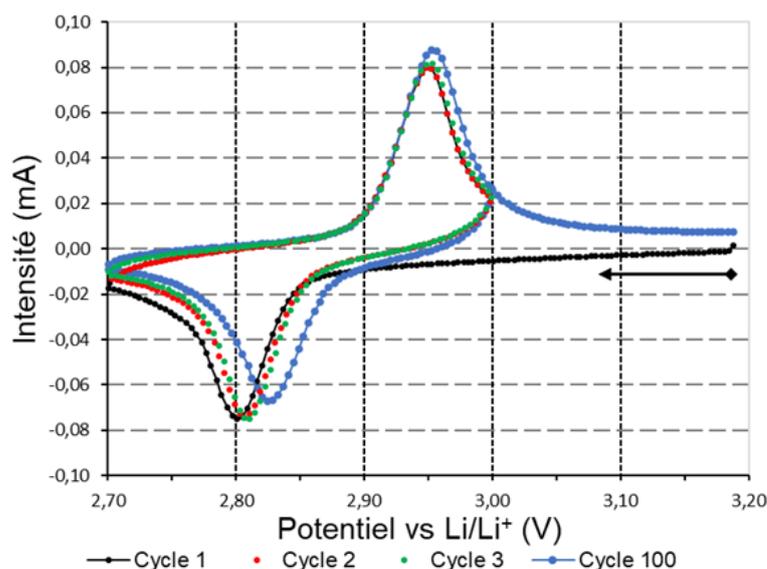


Figure 109 : Voltampérométrie cyclique avec départ en réduction (sens de la flèche, potentiel initiale indiqué par le losange) avec une vitesse de balayage de $dE/dt = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn)

La similitude des profils des cycles 1, 2 et 100 signifie qu'il n'y a pas d'évolution du phénomène lors des tests de charge/décharge successifs. Les formes quasi-identiques des mesures en première et deuxième décharge montre aussi qu'avant le démarrage des tests, le coating est à l'équilibre avec le reste de la cellule.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de lithiation et délithiation, une analyse par voltampérométrie cyclique a été réalisée sur le matériau recouvert à 20%_{molaire} (Mn) (Figure 110).

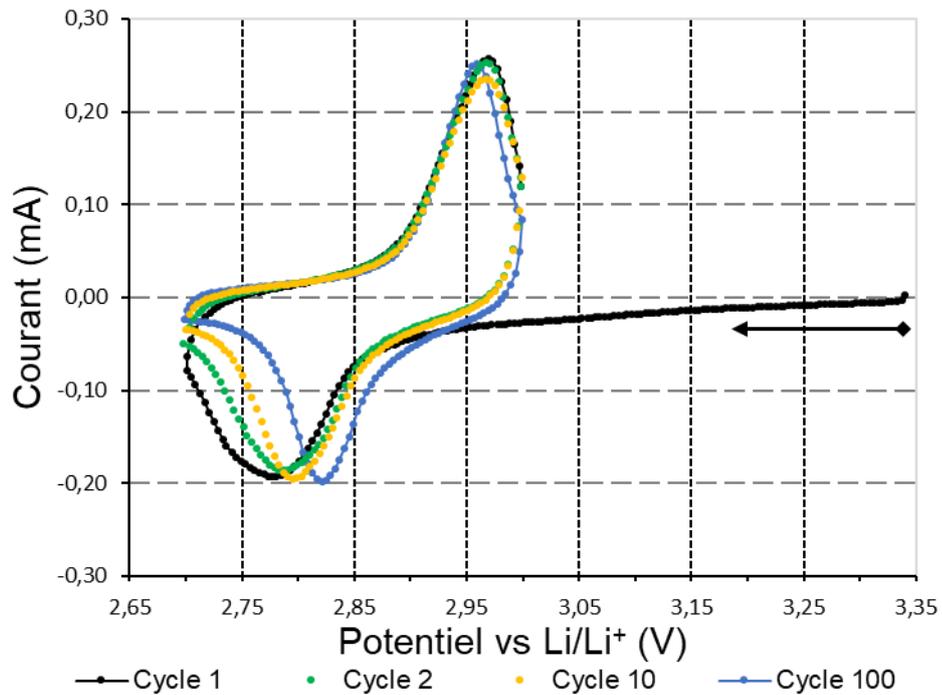


Figure 110 : Voltampérométrie cyclique de l'échantillon recouvert à 20 %_{molaire} (Mn) avec départ à l'OCV (indiqué par un point) en réduction sur la fenêtre [2,7 ; 3V vs Li⁺/Li] à une vitesse de balayage $dE/dt = 0,1 \text{ mV.s}^{-1}$

Lors des premiers cycles, le pic en réduction (insertion du lithium) n'a pas une forme similaire au pic d'oxydation. Il apparaît à des potentiels plus faibles comparés aux pics suivants. Cependant, à partir du dixième cycle, la courbe reprend une forme plus typique d'un matériau présentant une seule phase active n'évoluant plus lors du cyclage.

Il semble donc que, contrairement à l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn), le recouvrement de l'échantillon 20 %_{molaire} (Mn) évolue lors des tests de charge/décharge.

La Figure 111 montre l'évolution de la capacité associée au coating obtenue au cours des cycles de charge et décharge et calculée à partir de la capacité mesurée entre 2,7 V et 3 V vs Li⁺/Li (Capacité intervalle), la capacité de la référence dans ce même intervalle de potentiel (*Capacité intervalle (Ref – 532)*) et la proportion de précurseur utilisé (en massique).

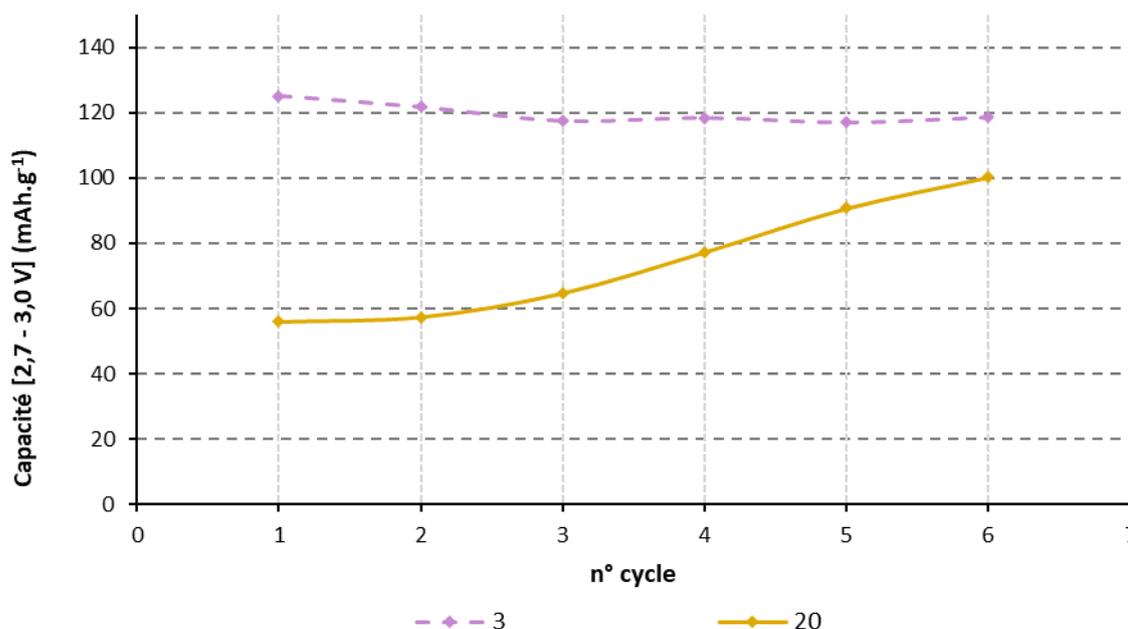


Figure 111 : Capacité entre 2,7 et 3 V des échantillons 3 %_{molaire} (Mn) et 20 %_{molaire} (Mn) par gramme de coating (masse molaire théorique basé sur MnO₂) à des régimes de C/20, C/10, C/5, C/3, C/2 et 1C

Il semble donc que, pour l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn), la capacité soit globalement stable alors que pour l'échantillon 20 %_{molaire} (Mn), elle augmente lors du cyclage. Les cycles 7 à 10 ne sont pas représentés car ceux-ci ont été réalisés à des régimes élevés ne permettant pas une mesure précise de la capacité du coating.

Les capacités associées au coating de l'échantillon 20 %_{molaire} (Mn) entre les cycles 10 et 20 sont présentées Figure 112. Ces résultats montrent que, conformément aux mesures obtenues en voltampérométrie cyclique (Figure 110), les performances électrochimiques de l'échantillon 20 %_{molaire} (Mn) se stabilisent à partir du dixième cycle de charge et de décharge. Il est cependant intéressant de remarquer que la capacité massique du coating au premier cycle est approximativement la moitié de celle des autres échantillons et qu'elle augmente lentement lors des premiers cycles. L'augmentation relativement lente de la capacité massique du coating lors des premiers cycles laisse penser que celui-ci est initialement et significativement sous une forme électrochimiquement active. Toutefois, la quantité de sels de lithium initialement présente est très faible et explique difficilement une transformation aussi importante du recouvrement.

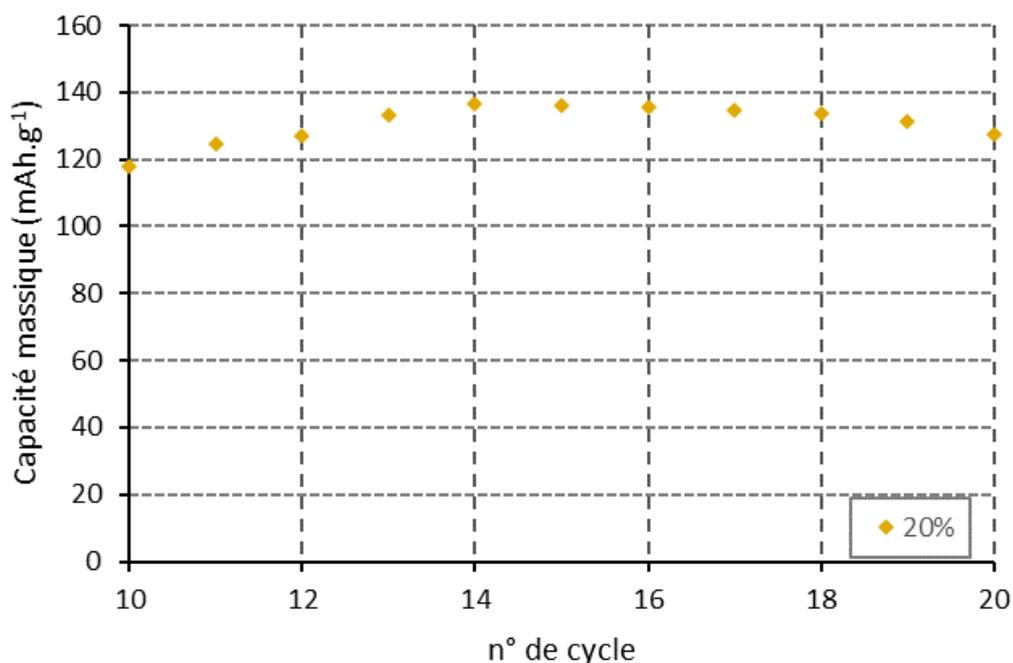


Figure 112 : Capacité entre 2,7 et 3 V de l'échantillon 20 %_{molaire} (Mn) par gramme de coating (masse molaire théorique basé sur MnO₂) à un régime de 1C

Ces tests sur l'échantillon recouvert à l'aide d'une proportion importante de précurseur de manganèse supportent, pour les recouvrements avec une proportion de précurseur de manganèse inférieur ou égale à 3 %_{molaire} (Mn), la présence avant les tests de charge et décharge d'un coating ayant déjà une contribution électrochimique significative (environ 120 mAh.g⁻¹). L'échantillon 20 %_{molaire} (Mn) semble lui avoir initialement une partie de son recouvrement inactif électrochimiquement ainsi qu'une transformation de cette phase lors des dix premiers cycles. Les performances obtenues après 10 cycles ne montrent plus d'évolution des performances électrochimiques en cyclage et semblent correspondre à la contribution d'un seul matériau.

La capacité obtenue lors de la première décharge est trop importante pour être complètement expliquée par une transformation du coating lors du premier cycle ou par la quantité de sel de lithium présent (0,03 lithium des sels par manganèse du précurseur). En conséquence ces résultats suggèrent aussi l'existence d'un effet de la NMC dans la transformation du recouvrement et plus particulièrement une réaction entre la NMC et le recouvrement rendue possible lors du traitement thermique.

Une autre stratégie pouvant être utilisée pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la calcination est d'étudier un matériau préparé à l'aide d'une température de calcination différente.

5.2.5 Effet de la température de calcination sur les échantillons recouverts

Les travaux précédents ont permis de préciser la nature du coating et les mécanismes l'affectant lors des tests de charge et décharge. Cependant il reste des incertitudes sur le mécanisme de formation du coating lithié en particulier sur son évolution lors du traitement thermique.

Une stratégie permettant de mieux comprendre l'effet de la calcination du précurseur de manganèse sur la nature du coating est de modifier la température de celle-ci afin d'atteindre le domaine de stabilité d'un autre oxyde de manganèse (non lithié). Calciné à une température comprise entre 580 et 950 °C, le nitrate de manganèse utilisé comme précurseur devrait former le matériau Mn_2O_3 .¹²⁰ Contrairement au matériau β - MnO_2 , capable de contribuer électrochimiquement à un potentiel proche de 3 V vs Li/Li⁺, le matériau Mn_2O_3 n'est pas capable d'échanger du lithium dans cette plage de potentiel.¹⁴⁵⁻¹⁴⁷

Une étude sur l'influence de la température de calcination pour la préparation du coating a été réalisée.

5.2.5.1 Mise en place d'un protocole

A. Influence de la température de calcination

Après cristallisation de 3 %_{molaire} du nitrate de manganèse en surface des particules de NMC, les échantillons sont ensuite calcinés à 350°C pour favoriser la formation de MnO_2 et à 650°C pour celle de Mn_2O_3 respectivement (Figure 113). Le traitement thermique à 350 °C a été réalisé pour limiter la formation de Mn_2O_3 , qui est observé dans l'échantillon TPM préparé à 400 °C, car cette phase se forme en principe à partir de 415°C.

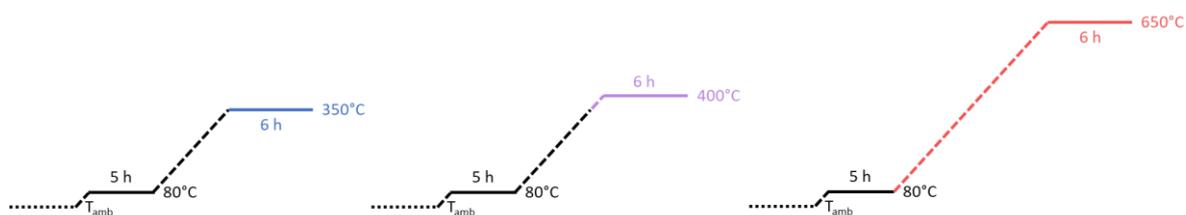


Figure 113 : Représentation graphique des trois traitements thermiques réalisés avec des rampes de 2 °C/min

En raison des différents comportements en température des réactifs et produits mis en jeu lors de la réaction de lithiation, l'analyse des échantillons obtenus à l'aide d'une calcination à une température différente permettra d'obtenir des informations supplémentaires sur la cinétique de réaction et donc sur la chronologie du début de la lithiation. Puisque la lithiation d'un coating de Mn_2O_3 ne devrait pas être possible, la présence d'un coating de manganèse lithié à la suite du traitement thermique à 650 °C signifierait que celui-ci s'est formé avant l'apparition de Mn_2O_3 .

Si la formation d'un l'oxyde de manganèse lithié Li_xMnO_y a lieu en simultané (cinétique rapide) avec la calcination du nitrate, MnO_2 ne serait présent que brièvement lors du traitement thermique et augmenter la température de calcination ne mènerait pas à la formation de Mn_2O_3 . Dans le cas d'une

formation de MnO_2 précède la formation Li_xMnO_y , les différentes températures utilisées permettront de transformer $Mn(NO_3)_2$ en MnO_2 et Mn_2O_3 respectivement avec une possible réaction avec le lithium (de la NMC ou des résidus lithiés) lors des plateaux en température.

À $650\text{ }^\circ\text{C}$, les matériaux Li_xMnO_y n'évoluent pas en matériaux inactifs électrochimiquement au potentiel d'oxydoréduction du couple Mn^{3+}/Mn^{4+} ($2,8\text{ V vs Li/Li}^+$).^{135,148-150} A cette température, le coating d'oxyde de manganèse ne devrait pas non plus diffuser dans la NMC.¹⁵¹

Si le coating est modifié, on s'attend à avoir des performances électrochimiques du coating différentes ; des observations STEM similaires à celles à $400\text{ }^\circ\text{C}$ et un coating invisible par DRX en raison de la faible dimension des particules d'oxyde de manganèse.

La Figure 114 présente l'évolution du coating en fonction des différentes hypothèses possibles à $400\text{ }^\circ\text{C}$.

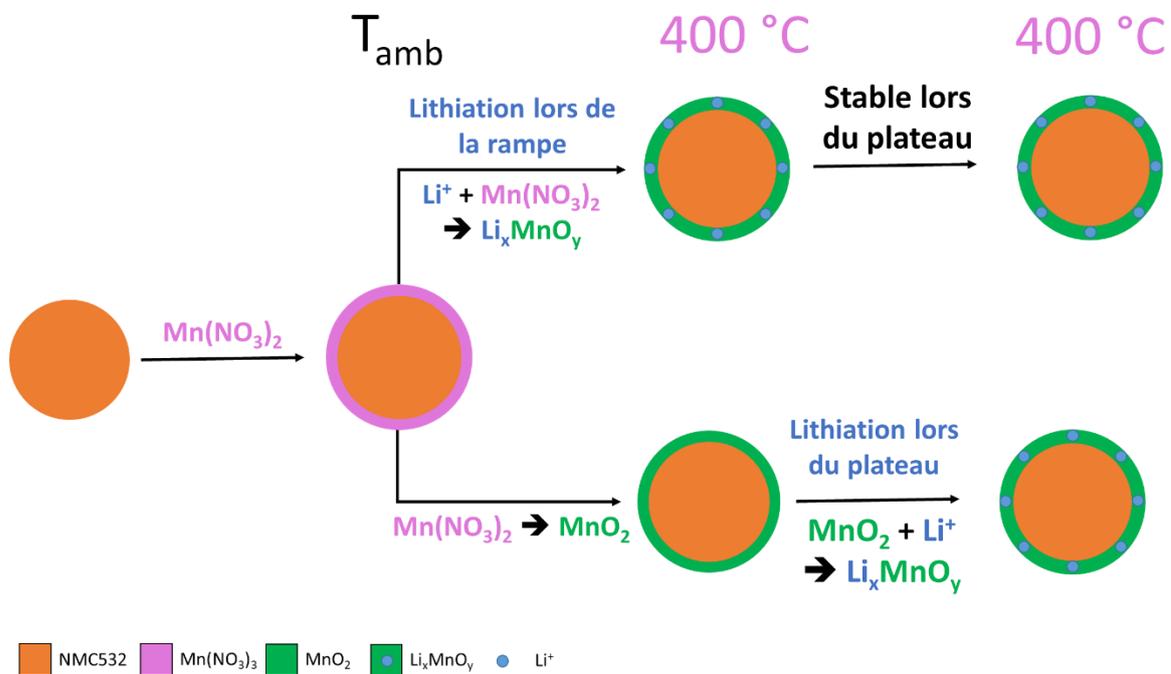


Figure 114 : Représentation des différents scénarios possibles avec une calcination à $400\text{ }^\circ\text{C}$

La Figure 115 présente l'évolution du coating en fonction des différentes hypothèses possibles à $650\text{ }^\circ\text{C}$.

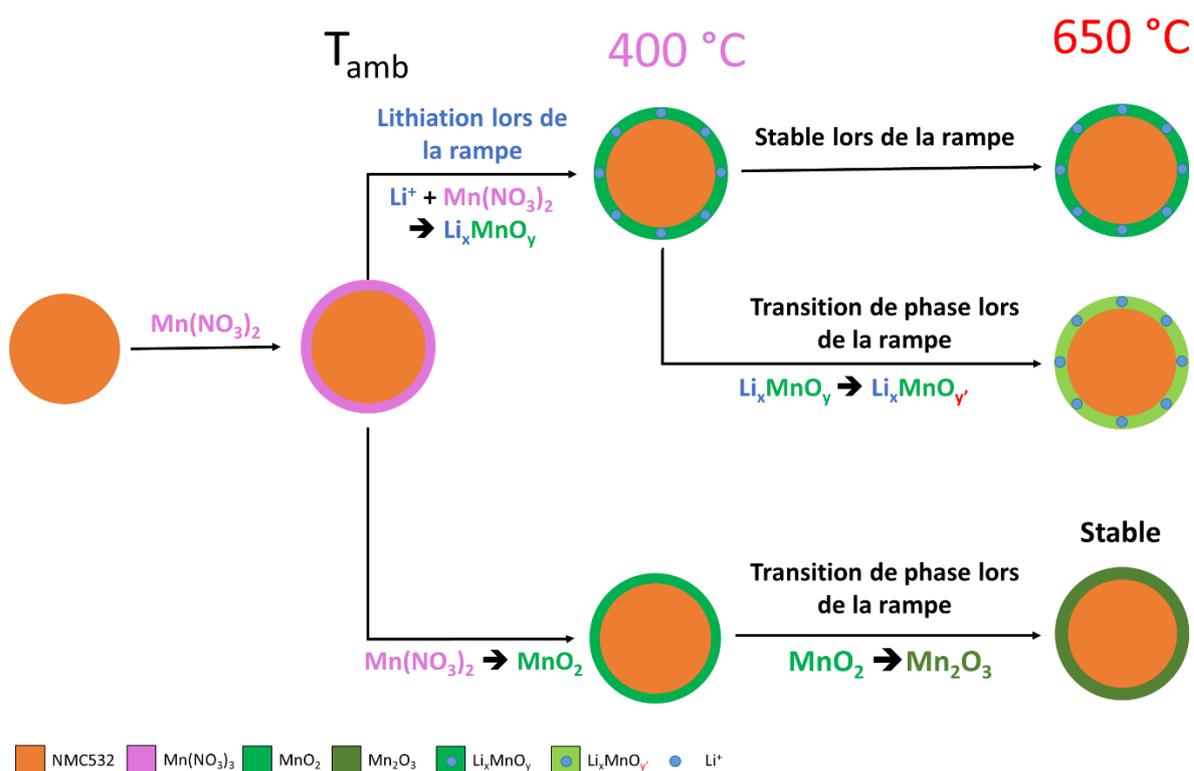


Figure 115 : Représentation des différents scénarios possibles avec une calcination à 650 °C

B. Informations relatives aux différences de comportement entre MnO_2 et Mn_2O_3

Puisque l'étape de traitement thermique peut conduire à des réactions entre MnO_2 ou Mn_2O_3 avec la NMC, il est important de mieux comprendre l'interaction entre ces matériaux.

En nous renseignant sur la réactivité entre Mn_2O_3 et le lithium, il est possible de voir qu'une réaction d'oxydoréduction spontanée n'est pas réalisable à l'OCV et que, dans le cas où Mn_2O_3 serait formé, il n'y aurait pas de coating électrochimiquement actif.¹⁴⁷ Cela signifie que, si la température de calcination atteint le domaine de stabilité de Mn_2O_3 avant la lithiation du dépôt, le coating de Mn_2O_3 ne pourra pas être lithié avant et lors des tests de charge/décharge (dans l'intervalle 2,7 - 4,3 V vs Li/Li⁺).

5.2.5.2 Caractérisations des échantillons

A. Caractérisations élémentaires et structurales

Afin de vérifier si la modification de la température de calcination n'a pas modifié la structure des échantillons ou mené à la formation de nouvelles phases cristallographiques, une caractérisation des échantillons par DRX a été réalisée (Figure 116).

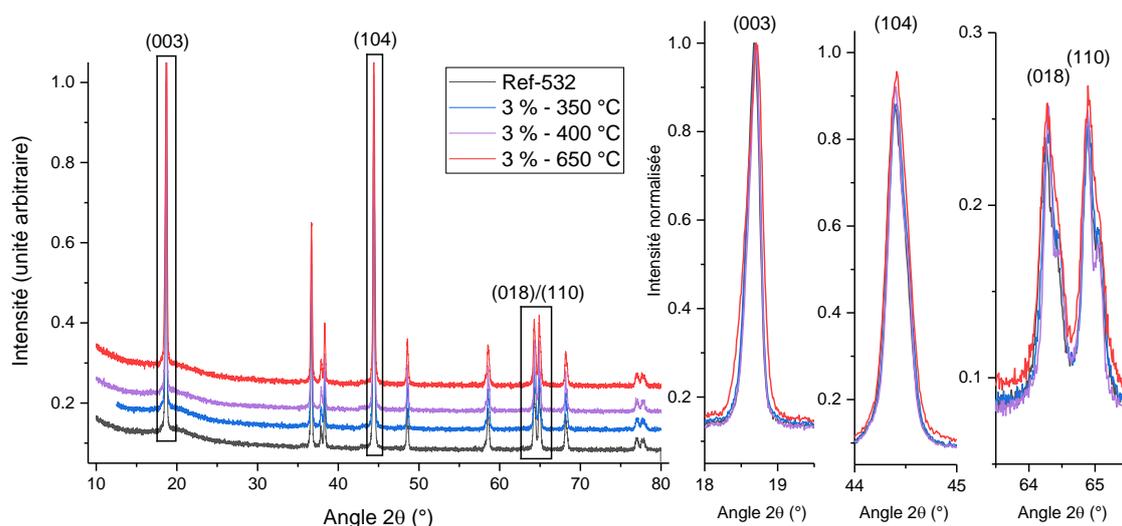


Figure 116 : Diffractogramme des rayons X des échantillons calciné à 350 °C, 400 °C et 650 °C

Les analyses par DRX confirment que la structure de la NMC de départ a été conservée mais ne permettent pas de statuer sur la présence ou non d'autres phases en raison des faibles dimensions des coatings.

Afin de vérifier la présence du coating d'oxyde de manganèse à la surface de la NMC, une caractérisation par STEM-EDX a aussi été réalisée sur l'échantillon préparé à 650 °C (Figure 117).

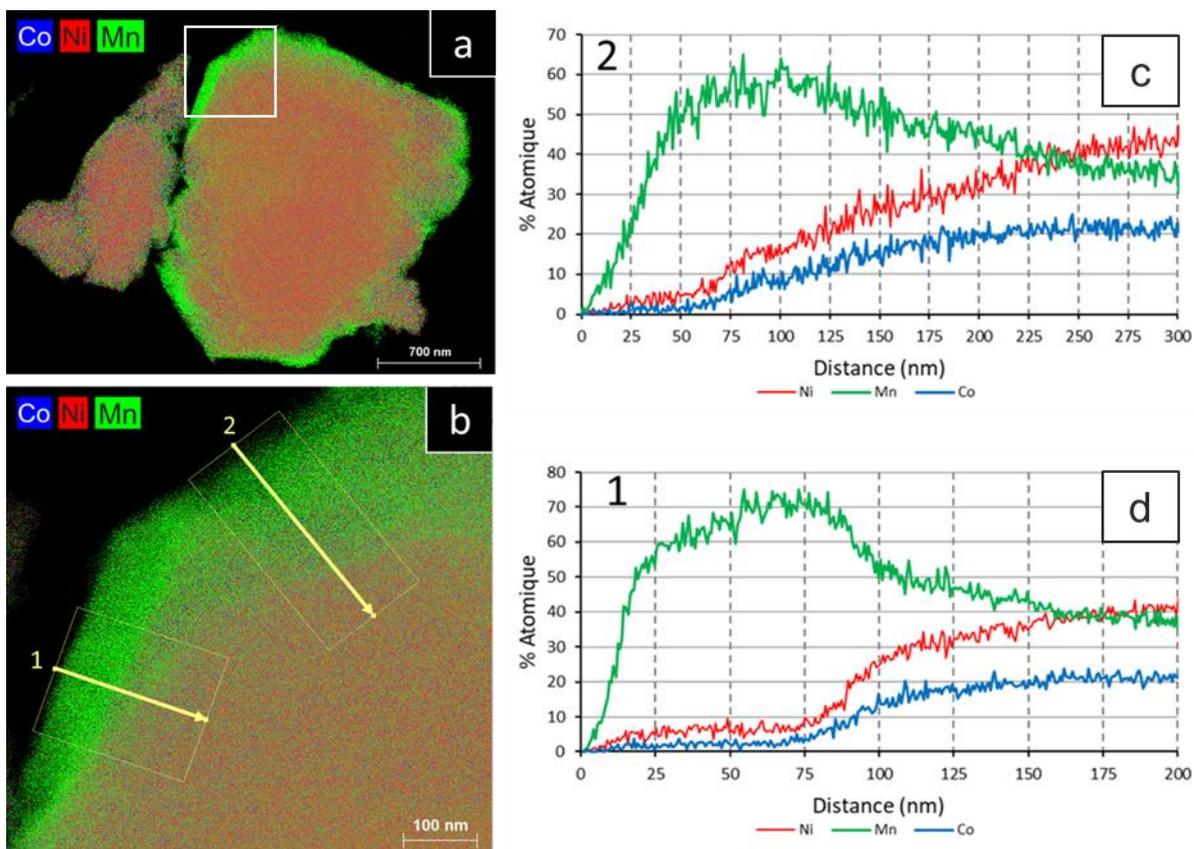


Figure 117 : Caractérisation par STEM-EDX d'une particule de l'échantillon 3 % - 650 °C a) et b) image STEM-EDX et composition élémentaire selon c) le segment 2 et d) selon le segment 1

Les résultats montrent que la calcination à plus haute température conduit toujours à un coating riche en manganèse en surface des particules de NMC, mais ne favorise pas une diffusion importante du manganèse dans la masse du matériau NMC.

B. Caractérisations électrochimiques

Enfin des caractérisations électrochimiques ont été réalisées et les résultats des performances au cours des cycles de charge et décharge sont présentés en Figure 118 et Figure 119.

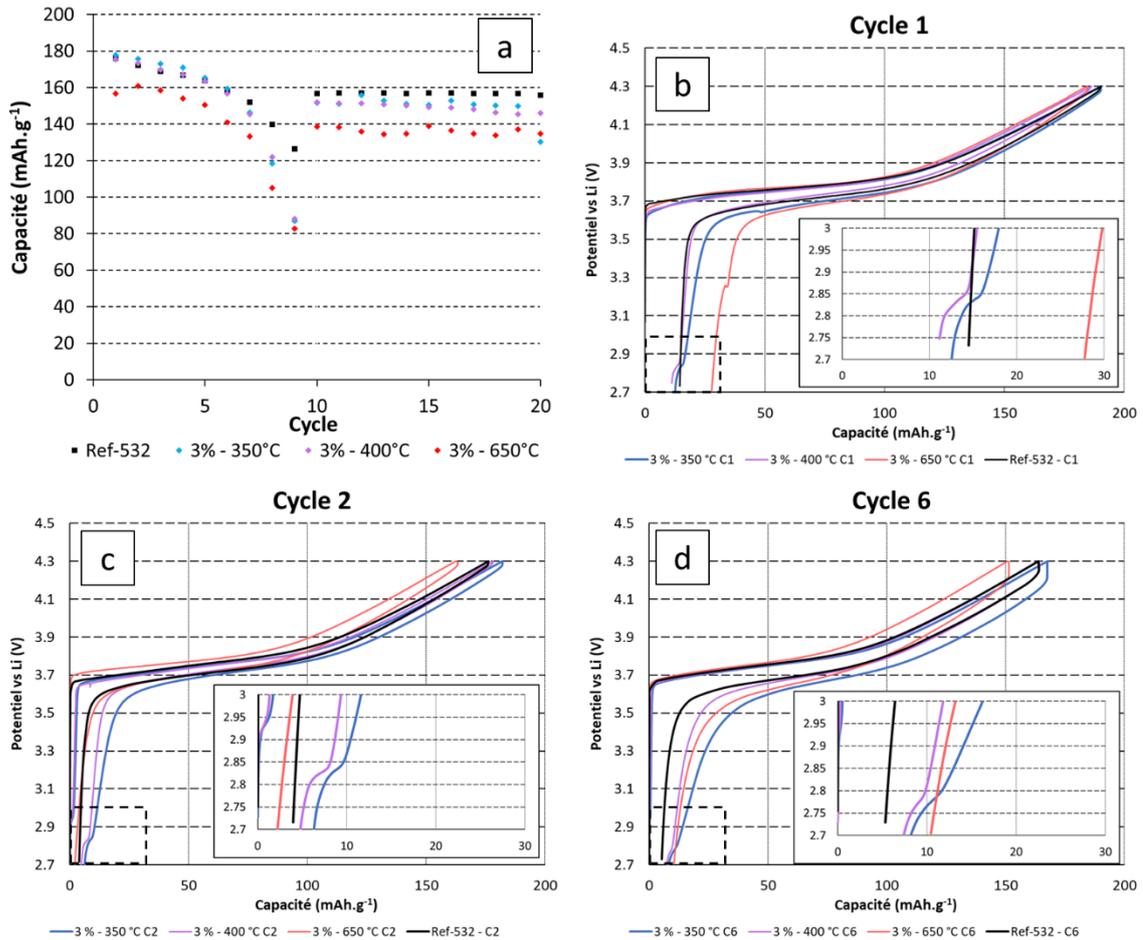


Figure 118 : Performances électrochimiques des échantillons 3 %_{moléculaire} Mn obtenus à 350, 400 et 650 °C a) évolution de la capacité spécifique au cours des cycles et profils capacité-potentiel au b) premier cycle (C/20), c) second cycle (C/10) et d) sixième cycle (1C)

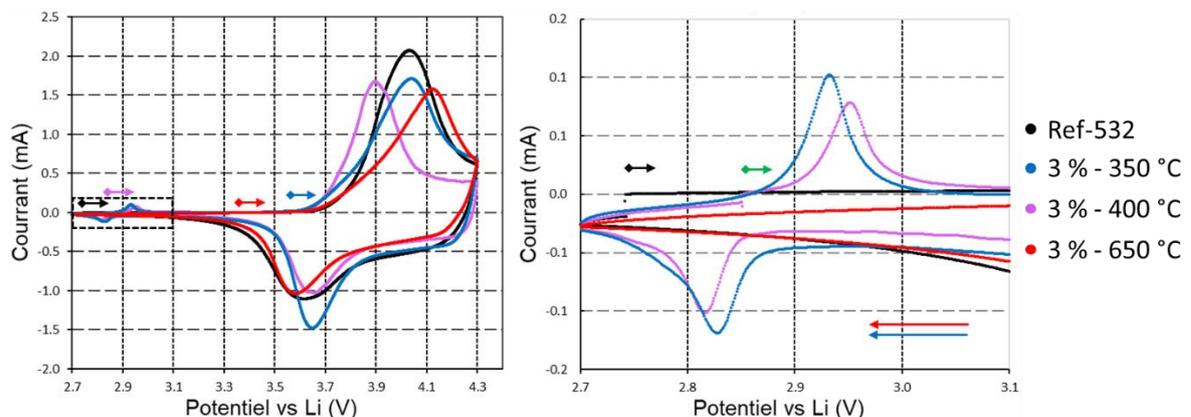


Figure 119 : Voltampérométrie cyclique des échantillons 3 % calcinés à 350 °C, 400 °C et 650 °C comparée à la référence

Les matériaux recouverts à 350 °C et 400 °C montrent toujours une contribution électrochimique à bas voltage alors que ce n'est pas le cas de l'échantillon préparé à 650 °C. Additionnellement, la différence de potentiels entre les pics d'oxydation et de réduction à haut potentiel associé à la NMC a augmenté pour l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) - 650 °C. Cette augmentation est possiblement liée à une diminution de la conductivité ionique du coating qui augmente la polarisation des électrodes.

Ces observations permettent de conclure que le coating a bien été modifié lors de la calcination à 650 °C, que la nouvelle forme n'est pas active électrochimiquement à bas voltage et que celle-ci a une faible conductivité.

5.2.5.3 Bilan des travaux sur l'effet de la température de calcination

Les résultats précédents ont montré que le matériau de coating a été modifié lors du traitement à 650 °C pour former une nouvelle structure électrochimiquement inactive. La formation d'un coating différent à la suite du recouvrement à 650 °C permet aussi de soutenir que, malgré de nombreuses correspondances au niveau des distances inter-réticulaires mesurées par HR-TEM, le coating des autres échantillons ne devrait pas être Mn_2O_3 , puisque celui-ci ne devrait pas être affecté directement par la température plus élevée (une meilleure cinétique de lithiation à température plus élevée est possible, mais n'aurait pas pour effet de supprimer le transfert de charge à bas voltage). Une étude de l'état de l'art n'a pas montré de travaux étudiant la stabilité thermique de $h-Li_xMnO_2$ mais des travaux sur $LiMnO_2$ spinelle lui attribuent une stabilité dans l'air jusqu'à 980 °C, le matériau Li_2MnO_3 quant à lui devrait être stable sous air entre 400 et 650 °C.¹⁵² En raison de sa similarité avec la NMC, il est probable que le matériau $LiMnO_x$ du coating observé après stockage et avant les tests de charge/décharge soit stable à 650 °C. La disparition d'un pic de capacité à bas voltage supporte donc l'hypothèse que le précurseur ne commence pas sous sa forme lithié et que la lithiation du dépôt n'a pas lieu de manière simultanée avec la formation de MnO_2 (qui serait apparue temporairement lors de la rampe à 650 °C) mais a lieu lors du plateau de température. Une formation de l'oxyde de manganèse lithié lors du plateau de température favorise aussi l'hypothèse d'une réaction entre $\beta-MnO_2$ et le lithium présent dans la NMC au travers d'une réaction d'oxydoréduction rendus possible par la température élevée.

6. Conclusion générale

Cette thèse sur les recouvrements d'oxyde lamellaire a été réalisée dans un contexte d'intérêt croissant de la thématique. Cependant les différents mécanismes d'actions entre le recouvrement et le matériau actif recouvert sont encore peu compris. L'objectif de cette thèse a donc été d'identifier et d'étudier ces différentes interactions dans le but de donner davantage d'outils pour la mise au point de méthode de recouvrement fonctionnelle.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont montré que les performances électrochimiques des échantillons de NMC ayant subi un traitement dans une solution contenant une quantité significative d'eau ($\geq 4\%$) sont sévèrement dégradées (principalement en durée de vie). L'étude d'échantillons de NMC532 traités dans des solvants anhydres, comme alternative aux solvants aqueux, montre des performances électrochimiques préservées. Des caractérisations approfondies de l'échantillon traité dans le méthanol ont montré que celui-ci ne subit pas de modifications de ses propriétés physico-chimiques ou électrochimiques à la suite du traitement.

En réponse aux résultats précédents montrant une absence de dégradation du matériau actif à la suite d'une dispersion dans du méthanol suivie d'un traitement thermique à 400 °C pendant 6 heures, une série d'échantillons a été préparée dans des conditions similaires avec l'ajout d'un précurseur de nitrate de manganèse. Des caractérisations élémentaires par STEM-EDX des échantillons préparés ont confirmé la présence d'un coating d'oxyde de manganèse en surface du matériau actif confirmant ainsi que, lors de l'évaporation du solvant, le précurseur est bien déposé en surface du matériau actif avant de se transformer en oxyde de manganèse lors du traitement thermique. Les performances électrochimiques du matériau recouvert sont bien préservées mais une nouvelle contribution électrochimique apparaît dans l'intervalle de potentiel correspondant à l'oxydoréduction du couple Mn^{3+}/Mn^{4+} . La détermination des distances inter-réticulaires par imagerie haute résolution du coating d'oxyde de manganèse dans un échantillon après un test de charge et de décharge montre que celles-ci ne correspondent pas à la structure que prendrait le précurseur de manganèse lors du traitement sans interaction supplémentaire avec le substrat NMC (et/ou les résidus lithiés présents à sa surface). Les distances mesurées semblent plutôt correspondre à un coating composé de plusieurs phases à base d'oxyde de manganèse dont certaines contiennent du lithium.

L'analyse du coating d'oxyde de manganèse d'un échantillon avant les tests de charge/décharge par spectroscopie de perte d'énergie des électrons a permis d'identifier directement la présence de lithium dans celui-ci. Cette observation a permis de confirmer l'existence d'un mécanisme de lithiation du coating prenant place avant les tests de charge et de décharge.

Bien que la littérature suggère que la source de lithium est issue des résidus lithiés en surface de la NMC, la faible quantité de résidus présents ne devrait pas pouvoir modifier des quantités importantes de précurseur ou d'oxyde de manganèse. Afin de mieux comprendre si l'oxyde de manganèse β - MnO_2 est, conformément à la littérature, capable de se transformer au sein de l'électrode positive lors de tests de charge/décharge face à une électrode de lithium, un échantillon majoritairement constitué du matériau β - MnO_2 obtenu à l'aide d'une calcination du précurseur de manganèse en l'absence de NMC est testé. L'analyse du comportement électrochimique de cet échantillon a pu confirmer qu'il est effectivement capable d'échanger du lithium à bas potentiel. Cela suggère donc qu'un phénomène de lithiation additionnel peut aussi être présent lors du cyclage.

L'observation du coating à l'interface avec la NMC avant cyclage par imagerie haute résolution montre que le coating semble adopter la même structure que la NMC, soit la phase $R\bar{3}m$ (comme h-LiMnO_2). D'autres mesures du coating en surface montrent que les matériaux Mn_2O_3 , h-LiMnO_2 et spinelle- LiMn_2O_4 pourraient tous trois correspondre à l'ensemble des distances inter-réticulaires mesurées.

Afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la formation de ce type de coating, un échantillon a été préparé à l'aide d'une quantité importante de précurseur de manganèse (20 %_{molaire} (Mn)). La présence de Mn_2O_3 montre que le phénomène de lithiation n'est pas capable de transformer une quantité aussi importante de précurseur. Les caractérisations électrochimiques de cet échantillon ont montré que, contrairement à l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) dont le comportement électrochimique entre 2,7 V et 3,0 V vs Li/Li^+ est stable lors des tests en durée de vie et en voltampérométrie cyclique, celle de l'échantillon 20 %_{molaire} (Mn) évolue. Il semble que, pour l'échantillon 20 %_{molaire} (Mn), la capacité associée au coating augmente lors des dix premiers cycles avant de se stabiliser. Cette observation confirme que les tests électrochimiques provoquent une lithiation du coating mais, que pour les autres échantillons avec une quantité de coating plus faible, le coating est déjà sous sa forme finale dès le premier cycle. La comparaison des stabilités du phénomène associé du coating dans le cas de l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) avec celui à 20 %_{molaire} (Mn) lors du cyclage confirme le coating est déjà intégralement transformé avant le cyclage pour l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn). Cependant, la quantité de résidus de lithium sur l'échantillon 3 %_{molaire} (Mn) est insuffisante pour expliquer l'intégralité de la transformation du coating. Il est donc probable qu'une partie du lithium présent dans le coating d'oxyde de manganèse des échantillons recouverts soit issue du lithium initialement présent dans la structure $R\bar{3}m$ de la NMC.

Finalement un échantillon ayant subi un traitement thermique à une température plus élevée (650 °C) n'a pas montré de contribution électrochimique à bas voltage. Ce résultat montre qu'un coating de structure différente des autres échantillons est formé à cette température. Considérant que les matériaux Li_xMnO_y ne devrait pas se transformer en matériau inactif à la température de calcination utilisée, il est probable que, lors du traitement thermique, le précurseur ait pris la forme Mn_2O_3 inactif avant de pouvoir réagir avec le lithium. Par conséquent, la lithiation du dépôt de manganèse nécessite une présence prolongée de MnO_2 lors du traitement thermique pour que celui-ci soit capable de réagir avec la NMC afin de former un composé Li_xMnO_y à température élevée.

D'autres travaux pourraient continuer de développer la compréhension des mécanismes de lithiation d'un coating d'oxyde de manganèse. Des caractérisations structurales supplémentaires d'un recouvrement réalisé à l'aide d'une calcination à 650 °C permettraient notamment de confirmer ou infirmer la présence de Mn_2O_3 comme matériau de coating et l'absence de lithium dans celui-ci. L'analyse de nouveaux échantillons préparés en utilisant plusieurs paliers de température de calcination permettrait de vérifier si après un temps prolongé à 400 °C le coating est bien stable à des températures supérieures. L'utilisation de particules de NMC nettoyées de la présence de résidus lithiés avant le recouvrement permettrait de s'affranchir du rôle des sels et de confirmer le rôle du NMC comme source de lithium pour le coating. Finalement, déposer un coating de $\beta\text{-MnO}_2$ en voie solide en utilisant des particules de différentes dimensions avec et sans traitement thermique à une température de 400 °C devrait clarifier le rôle du traitement thermique et du cyclage sur l'évolution structurale du coating. Ces travaux ont pu confirmer la présence de deux mécanismes de lithiation du recouvrement d'oxyde de manganèse supplémentaires à l'insertion des sels de lithium lors du traitement thermique déjà fortement décrit dans la littérature. Cette nouvelle compréhension devrait permettre de sélectionner des conditions

expérimentales favorable à la formation d'un coating d'oxyde métallique lithié. Cette possibilité devrait pour les matériaux capables d'accueillir la diffusion du lithium (lors des traitements thermiques en présence du matériau actif ou à bas potentiel) de remplacer les méthodes de recouvrements de matériau actif par d'autres matériaux actifs lithiés utilisant à présent des conditions de préparations extrêmes (en température, pressions ou temps de préparation).

7. Annexes

7.1.1 Protocoles de recouvrement

Le dépôt du précurseur de coating est réalisé sous air ou en boîte à gant avec une atmosphère d'argon. Une solution contenant le précurseur de métallique ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ précurseurs de Sigma-Aldrich®) est préparée par dissolution dans un solvant (eau, méthanol, éthanol, DMF ou toluène) si possible en grade anhydre. Des billes de zéolites 3 Å (Z3A) sont ajoutées aux solutions utilisant des solvants anhydres pour piéger les molécules d'eau présentes en solution. 5 g de $\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC532 de Targray) ont été dispersés dans une solution de précurseur avec le nombre d'équivalents souhaités (0,5 ; 1,0 ; 1,5 et 3 %_{molaire} visés de MnO_2 ou Al_2O_3) sous agitation à $T_{\text{dispersion}}$ (température ambiante ou 60 °C). Afin de garantir un mélange homogène lors de la dispersion, un volume d'au moins 10 mL de solution est nécessaire et le récipient est couvert pendant 4 heures pour éviter l'évaporation des solvants. Le précurseur métallique se dépose par sa cristallisation à la surface des particules de NMC lors l'évaporation des solvants organiques ou par précipitation dans le cas de l'eau avec Na_2CO_3 , l'eau étant ensuite éliminée par filtration sur Büchner.

Une fois la poudre sèche (à la suite de la filtration ou de l'évaporation), la poudre est introduite dans un four à moufle où un traitement sous air de 5 heures à 80 °C est réalisé (pour enlever les traces de solvant) suivi de 6 heures à 400 °C pour calciner le dépôt.

Tableau 17 : Conditions expérimentales

Protocole	Atmosphère	Précurseur métallique	Solvant	$T_{\text{dispersion}}$
1	Air	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Eau	60 °C
2	Air	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Eau	60 °C
3	Air	Aucun	Eau	60 °C
4	Argon	Aucun	Varié	60 °C
5	Argon	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	MetOH	T_{amb}

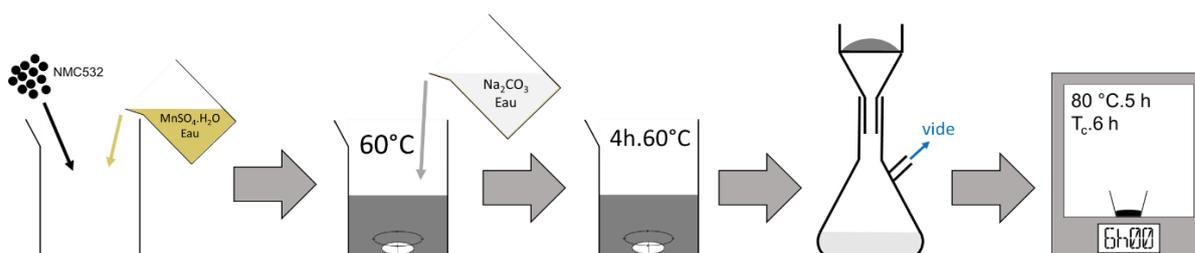


Figure 120 : Protocole de recouvrement d'oxyde de manganèse sur NMC532 dans l'eau (Protocole 1)

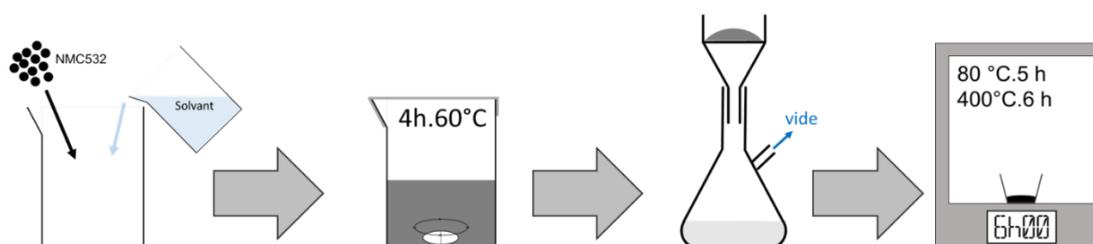


Figure 121 : Protocole de traitement des solvants (Protocole 4)

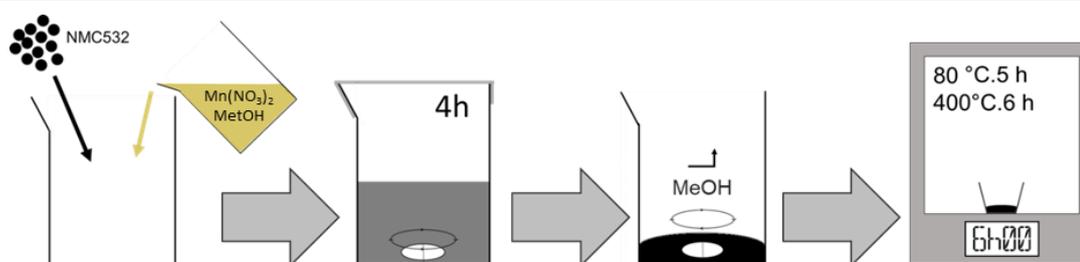


Figure 122 : Protocole de recouvrement dans le méthanol (Protocole 5)

Un échantillon a aussi été préparé avec le même protocole mais sans ajout de NMC (100 %_{moléculaire} de « coating ») afin d'avoir une référence de nitrate de manganèse calciné face au coating de manganèse (TPM pour Témoins Précurseur Manganèse)

7.1.2 Méthodes de caractérisation

7.1.2.1 Méthodes de caractérisation structurale

Diffraction des Rayons X (DRX) : Les analyses ont été réalisées avec un diffractomètre BRUKER AXS D8, équipé d'une anticathode en cuivre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). L'intensité et le voltage de l'instrument étaient respectivement 30 mA et 40 kV. La fente utilisée était d'une largeur de 2 mm. Le programme utilisé avait un temps de mesures de 58 minutes, les angles limites $10 - 80^\circ$ et des pas de $0,011^\circ$. Les échantillons ont été broyés à la main puis insérés en prenant soin de ne pas tasser la poudre dans un porte échantillon de 1 mm de profondeur et de 1 mm de diamètre.

Microscopie Électronique à Balayage (MEB) : Les images ont été acquises à l'aide d'un microscope LEO 1530 FE-SEM. Les échantillons étudiés ont été préparés en déposant les poudres sur un ruban adhésif de carbone puis en retirant l'excès à l'aide d'air comprimé.

Microscopie Électronique à Transmission (MET ou TEM) à Balayage (STEM), Haute résolution (-HR) et Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) : Les mesures ont été réalisées sur un FEI Tecnai Osiris S/TEM 200kV. Les échantillons ont été préparés en dispersant le matériau actif dans de l'éthanol et en déposant une goutte sur une grille Mesh AGAR 5166-3 Cu. Les données STEM-EDX ont été interprétées à l'aide du logiciel *Esprit* et le fond (background) a été ajusté automatiquement. Les éléments Ni, Mn, Co et Al ont été identifiés et leurs proportions calculées par la méthode Cliff – Lorimer. Les éléments Cu, C et O ont été déconvolués en utilisant une déconvolution gaussienne. Les images HR-TEM ont été analysées à l'aide de transformation de Fourier rapide (FFT) pour mettre en évidence les périodicités correspondant à des distances inter-réticulaire.

7.1.2.2 Méthodes de caractérisation électrochimique

Préparation des électrodes : Les électrodes ont été préparées en utilisant 92 %_{massique} de matière active ; 4 %_{massique} de C65 Super P et 4 %_{massique} de PVDF (TA-5130/1001). Les poudres du matériau actif et du Super P ont été mélangées dans du cyclohexane. Après évaporation, le PVDF (1/10, dilué dans du NMP) est ajouté et de la NMP est utilisée pour former une encre homogène. Une raclette de 100 μm est ensuite utilisée pour enduire l'encre sur une feuille d'aluminium de 20 μm d'épaisseur. Le dépôt est ensuite séché une nuit à 60 °C dans une étuve. Ensuite, des électrodes de 14 mm de diamètre

sont découpées avant d'être calandrées sous 6,5 ton/cm². Les électrodes sont ensuite séchées pendant 2 jours à 80 °C dans du vide avant d'être stockées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Montage des cellules Pile bouton : Dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon, les électrodes préparées précédemment sont empilées dans des piles boutons avec un séparateur en polyoléfin (Viledon®, 16,5 mm de diamètre), un séparateur en polypropylène (Celgard® 2400, 16,5 mm diamètre), 150 µL d'électrolyte LPX (EC/DMC/EMC (1:1:1 vol) 1M LiPF₆ de *MU ionic solutions*) et une anode de 16 mm de diamètre découpée d'une feuille de lithium métal (130µm).

Tests de cyclage : Un minimum de trois cellules a été préparé pour chaque échantillons. Celles-ci ont été *testées* (chargées et déchargées) à l'aide d'un banc de cyclage ARBIN dans un intervalle de potentiel 2,7 V – 4,3 V vs Li/Li⁺, avec une capacité massique théorique programmée de 160 mAh.g⁻¹. Le programme commence avec une signature (régime de charge/décharge durant la signature : C/20; C/10; C/5; C/3; C/2; C; 2C; 5C et 10C) suivis de charges à C/5 et décharge à 1 C jusqu'à la fin du programme.

Analyse de capacité différentielle : Les données des tests de vieillissement ont été analysées sur le logiciel *Origin* en interpolant les données et en dérivant la capacité par la tension puis en lissant le résultat sur 5 points.

Voltampérométrie cyclique : Les batteries sont cyclées sur un potentiostat Autolab PGSTAT 302 N avec $dE/dt = 0,1 \text{ mV.s}^{-1}$; $E_i = 0 \text{ V vs } E_{oc}$; $E_1 = 4,3 \text{ V}$ et $E_2 = 2,7 \text{ V}$. l'intensité est mesurée sur la deuxième moitié de la durée d'une *marche*, l'intensité enregistrée correspond à la moyenne de la valeur sur dix *marches* dans l'intervalle $E = [0 \text{ V} - 5 \text{ V}]$, Avec arrêt du scan à $E_f = 0 \text{ vs } E_{oc}$.

Tables

Table des figures

Figure 1 : Comparaison des rendements énergétiques de voitures thermique et électrique ¹	5
Figure 2 : Volume et principaux secteurs du marché des batteries en 2022 ²	7
Figure 3 : Évolution des ventes de véhicules électriques ³	7
Figure 4 : Densités d'énergie associées à différentes technologies d'accumulateurs ⁴	8
Figure 5 : Comparaison de l'énergie spécifique de différents matériaux d'électrode positive ⁵	8
Figure 6 : Parts de marché en 2021 et prédites en 2030 des matériaux d'électrode positive dans les véhicules électriques légers ⁷	9
Figure 7 : Principe de fonctionnement de la première batterie lithium-ion commercialisée par Sony en 1991 ⁹	10
Figure 8 : Évolution du prix des métaux utilisés dans les électrodes et des batteries Lithium-ion ¹⁰	11
Figure 9 : Demande en différents métaux pour la production des batteries ⁵	11
Figure 10 : Répartition en masse des différents composants à l'échelle de : l'accumulateur (<i>Cell</i>) et de l'ensemble d'accumulateur (<i>Battery Pack*</i>) pour des batteries Li-ion (LIB) et Lithium-Soufre (LSB). Dans le cas (<i>Battery Pack**</i>), la masse inactive est rapportée à 40 % de l'ensemble de la masse de l'ensemble d'accumulateurs. ¹¹	11
Figure 11 : Répartition massique des différents composants d'un accumulateur en fonction de la chimie du matériau d'électrode positif ¹²	12
Figure 12 : Prix des différents composants d'un accumulateur ¹³	12
Figure 13 : Composants d'un accumulateur lithium-ion (cas général) ¹⁴	12
Figure 14 : Comparaison des performances de différents matériaux d'électrodes positives (LCO : LiCoO_2 , LFP : LiFePO_4 , LTO : LiTiO_2 , NMC : $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, LMO : LiMnO_2 et NCA : $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$) ¹⁸	16
Figure 15 : Parts de marché passées de différents matériaux d'électrodes positives et prédiction à partir de 2021 ¹⁹	17
Figure 16 : Processus de synthèse de NMC a) par co-précipitation b) en voie solide ²⁰	18
Figure 17 : Images prises par microscope électronique à balayage de particules de NMC111 ²¹	19
Figure 18 : Structure cristallographique de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ²²	19
Figure 19 : a) Niveau d'énergie des électrons des métaux de transition contenus dans les NMC b) Évolution des performances électrochimiques et de la stabilité des NMC en fonction de leur composition. ²⁶	20
Figure 20 : Comparaison de capacités spécifiques de différentes compositions de NMC ²⁸	21
Figure 21 : Transition de phase du matériau d'électrode NMC dans l'état chargé (dé lithié) en fonction de sa composition ²⁹	21
Figure 22 : Mécanismes de dégradation affectant l'électrode positive d'un accumulateur contenant NMC en matériau d'électrode positive ³⁰	22
Figure 23 : Données de diffraction des poudres de NMC622 : (a) données de diffraction des poudres par synchrotron en mode operando de NMC622 lors du premier cycle charge/décharge, (b) le mécanisme de migration proposé du Li dans NMC622, et (c–e) les changements dans les paramètres de maille a, b et c et la micro-contrainte lors de la charge et de la décharge de NMC622, respectivement. ³¹	23
Figure 24 : Morphologies de particules de NMC après 100 cycles obtenues par imagerie MEB a) Fractures intergranulaires et b) fractures intra-granulaires ³²	24
Figure 25 : Libération d'oxygène lors des dégradations structurels de NMC ³³	25
Figure 26 : Interactions entre les différents mécanismes de dégradation et effets sur les performances électrochimiques de l'accumulateur ³⁴	25
Figure 27 : Comparaison des principaux procédés de recouvrement (adaptée de Xiao et al. ³⁶)	27
Figure 28 : Exemple de recouvrement en voie solide ⁴²	28

Figure 29 : Protocole de recouvrement de NMC d'un coating de carbone par Chemical Vapor Deposition à 550 °C ⁴³	28
Figure 30 : Explication des différentes étapes mises en jeu lors du dépôt d'un coating par Atomic Layer Deposition ⁴⁴	29
Figure 31 : Différentes familles de matériaux de recouvrement, leurs avantages et leurs limitations ⁴⁵	30
Figure 32 : Résumé graphique des travaux de Nisar <i>et al.</i> sur un coating de SiO ₂ sur LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₂ ⁵¹	31
Figure 33 : Résultats d'analyses par MET à haute résolution et cartographies des énergies filtrées (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) a) avant et b) après recouvrement d'un coating de 2,5 % _{massique} de Li ₃ PO ₄ ⁶¹	32
Figure 34 : Capacités en cyclages et efficacités coulombique à 60 °C des échantillons avant et après recouvrement d'un coating de Li ₃ PO ₄ ⁶¹	32
Figure 35 : Résumé graphique des travaux de Zhang <i>et al.</i> sur un coating de LiNbO ₃ sur LiMn ₂ O ₄ ⁷⁰	33
Figure 36 : Résumé graphique des travaux de Wu <i>et al.</i> sur un coating spinelle (Li _{1+x} Mn ₂ O ₄) à la surface de Li _{1,2} Mn _{0,6} Ni _{0,2} O ₂ (avec PLLR le matériau Li _{1,2} Mn _{0,6} Ni _{0,2} O ₂ non traité et USMLLR l'échantillon recouvert d'un matériau spinelle ultra-fin) ⁷³	34
Figure 37 : Résultats d'analyses par MET en analyse haute résolution et EDX d'échantillons Li _{1,2} Ni _{0,2} Mn _{0,6} O ₂ a) avant recouvrement, et après recouvrement d'un coating de PEDOT:PSS b) 1 % _{massique} ; c - d) 3 % _{massique} ; e) mesures EDX pour l'échantillon 3 % _{massique} f) 5 % _{massique} ⁸²	34
Figure 38 : Performances électrochimiques d'électrodes de Li _{1,2} Ni _{0,2} Mn _{0,6} O ₂ avant et après un recouvrement de PEDOT:PSS (PP% _{massique}) a) profils de charge/décharge initiale à 0,1 C b) capacités en cyclage à 0,2 C ; c) capacités en cyclage à 1,0 C et d) performances à différents régimes ⁸²	35
Figure 39 : Méthode de recouvrement par voie hydrothermale employée par Li <i>et al.</i> ¹⁰³	38
Figure 40 : Procédé de recouvrement d'oxyde de manganèse utilisé par Jin <i>et al.</i> ¹⁰⁵	40
Figure 41 : Diffraction des rayons X des échantillons recouvert de 15 % _{massique} (15-LLO) de coating d'oxyde de manganèse et non recouvert (P-LLO) d'après les travaux de Jin <i>et al.</i> ¹⁰⁵	40
Figure 42 : Mécanisme de lithiation du coating selon Jin <i>et al.</i> ¹⁰⁵	41
Figure 43 : Procédé de recouvrement d'un Li-rich par deux structures d'oxyde de manganèse ¹⁰⁷	42
Figure 44 : Protocole de recouvrement de Wu <i>et al.</i> ¹¹⁰	43
Figure 45 : Exemple de courbes galvanostatique (de NMC532)	53
Figure 46 : Exemple de courbe de rétention de capacité en cyclage avec une signature entre C/20 et 10C les 9 premiers cycles (avec NMC532)	53
Figure 47 : Protocole de recouvrement d'oxyde de manganèse sur NMC532 dans l'eau sous air	55
Figure 48 : Programme du traitement thermique pour le recouvrement en voie aqueuse	56
Figure 49 : Diffractogramme aux Rayons X des échantillons recouverts d'oxyde de manganèse en voie aqueuse. (L'échantillon avec 5 % _{molaire} (Mn) a été réalisé après une modification du diffractomètre menant à un changement de l'intensité des valeurs mesurées)	57
Figure 50 : Images obtenues par MEB (tension d'accélération des électrons 5 kV) des échantillons : a), b) et c) de référence et d), e) et f) recouverts de 3 % _{molaire} d'oxyde de manganèse en voie aqueuse	58
Figure 51 : Cartographie (a) et spectre (b) STEM-EDX illustrant la composition élémentaire en métaux de transition d'une particule du matériau Ref-532	58
Figure 52 : Cartographies des métaux de transition au sein des échantillons a) Ref-532, b) 1 % _{molaire} (Mn), c) 3 % _{molaire} (Mn) et d) 5 % _{molaire} (Mn)	59
Figure 53 : Analyses STEM-EDX de l'échantillon 5 % _{molaire} Mn : a) Cartographie et proportions des métaux de transition b) du cœur des particules et c) du coating	60
Figure 54 : Evolutions selon les axes 1, 2 et 3 indiqué en a) et c) de la composition de la surface vers le cœur des particules avant traitement de surface, b) et après traitement de surface de 1 % _{molaire} (Mn) d) et e).	61
Figure 55 : Evolution de la capacité spécifique entre 2,7 et 4,3 V vs Li/Li ⁺ en décharge en fonction du régime puis du nombre de cycle dans le cas des échantillons de référence et recouverts. Après une séquence de signature aux régimes suivants : C/20; C/10; C/5; C/3; C/2; C; 2C; 5C et 10C, des cycles sont réalisés à un régime de charge de C/5 et de décharge de 1C.	62

Figure 56 : Comparaison des capacités spécifiques entre 2,7 et 4,3 V vs Li/Li ⁺ en fonction des cycles de l'échantillon 3% avec et sans la séquence de signature préalable. La séquence de signature est réalisée aux régimes suivants : C/20 ; C/10 ; C/5 ; C/3 ; C/2 ; C ; 2C ; 5C et 10C, puis des cycles sont réalisés à un régime de charge de C/5 et de décharge de 1C. La séquence sans signature correspond à premier cycle à un régime de C/10 puis à des cycles à 1C. _____	63
Figure 57 : Cartographies des éléments au sein de l'échantillon 3 % _{molaire} (Al ₂ O ₃) a) tous les métaux de transition présents et b) seulement l'aluminium _____	64
Figure 58 : Evolution de la capacité spécifique de décharge entre 2,7 et 4,3 v vs Li/Li ⁺ en fonction du régime puis du nombre de cycle dans le cas de la NMC532 après recouvrement d'aluminium en milieu aqueux (X % _{molaire} (Al ₂ O ₃). Après une séquence de signature aux régimes de suivants : C/20 ; C/10 ; C/5 ; C/3 ; C/2 ; C ; 2C ; 5C et 10C, des cycles sont réalisés à un régime de charge de C/5 et de décharge de 1C. _____	65
Figure 59 : Protocole de préparation de l'échantillon TSP-Eau _____	65
Figure 60 : Cartographies STEM-EDX des métaux de transition au sein de l'échantillon TSP-Eau _____	66
Figure 61 : Images haute résolution obtenues par microscope électronique en transmission de la surface d'une particule de l'échantillon a, b) de référence NMC532 et c, d) TSP-Eau _____	66
Figure 62 : Evolution de la capacité spécifique de décharge entre 2,7 et 4,3 V vs Li/Li ⁺ en fonction du régime puis du nombre de cycle dans le cas du matériau traité dans l'eau sans dépôt. Après une séquence de signature aux régimes de suivants : C/20; C/10; C/5; C/3; C/2; C; 2C; 5C et 10C, des cycles sont réalisés à un régime de charge de C/5 et de décharge de 1C. _____	67
Figure 63 : Protocole de traitement des solvants avec dispersion sous atmosphère argon et filtration et traitement thermique sous air _____	68
Figure 64 : Performances électrochimiques entre 2,7 et 4,3 V vs Li/Li ⁺ pour un test de durée de vie des échantillons traités dans différents solvants. Après une séquence de signature aux régimes de suivants : C/20; C/10; C/5; C/3; C/2; C; 2C; 5C et 10C, des cycles sont réalisés à un régime de charge de C/5 et une décharge de 1C. _____	69
Figure 65 : Profils capacité-potential de différents cycles à différents régimes pour les échantillons traités dans différents solvants (entre 2,7 et 4,3 V vs Li/Li ⁺) _____	70
Figure 66 : Diffractogrammes aux rayons X du matériau traité dans le méthanol et de la référence _____	71
Figure 67 : Image MEB (tension d'accélération des électrons 3 kV) des échantillons a), b) et c) de référence ; d), e) et f) TSP-Méthanol et g), h) et i) TSP-Eau _____	72
Figure 68 : Résultats STEM du matériau TSP-Méthanol a) et b) cartographie par STEM-EDX, c) et d) composition selon les segments 1 et 2 _____	73
Figure 69 : Observations par a) et c) STEM-EDX puis b), d), e) et f) HR-TEM de la surface d'une première particule de TSP-Méthanol _____	73
Figure 70 : Analyse par microscope électronique en transmission d'une particule de TSP-Méthanol, a) cartographie élémentaire obtenue par STEM-EDX, b), c) et d) images obtenues par HR-TEM de la structure de surface d'une particule _____	74
Figure 71 : Description du protocole de recouvrement de manganèse sur NMC532 dans le méthanol _____	76
Figure 72 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons de NMC532 recouverts de manganèse dans le méthanol _____	77
Figure 73 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon TPM de coating de manganèse (phase Mn ₂ O ₃ marqué par « * ») comparé à la référence et 3 % _{molaire} (Mn) _____	78
Figure 74 : Image MEB (tension d'accélération des électrons 3 kV) des échantillons recouverts à un grandissement faible a) Ref-532, b) TSP-Méthanol, c) 0,5 % _{molaire} (Mn), d) 1 % _{molaire} (Mn), e) 1,5 % _{molaire} (Mn) et f) 3 % _{molaire} (Mn) _____	79
Figure 75 : Analyse de la distribution en taille des particules des échantillons par granulométrie après utilisation d'ultrason a) proportions de particules dans différents intervalles et b) représentation sous forme de courbes des résultats granulométriques _____	79
Figure 76 : Image MEB (tension d'accélération des électrons 5 kV) de l'échantillon 3 % _{molaire} (Mn) montrant la présence d'agrégats de particules polycristallines (primaires) de NMC, mis en évidence par les rectangles blancs _____	80

Figure 77 : Images MEB (tension d'accélération des électrons 3 kV) d'une particule constituée d'une agrégation de polycristaux de NMC 3 % à différents grandissements. _____	80
Figure 78 : Images MEB (tension d'accélération des électrons 3 kV) des échantillons recouverts à un grandissement intermédiaire a) Ref-532, b) TSP-Méthanol, c) 0,5 % _{molaire} (Mn), d) 1 % _{molaire} (Mn), e) 1,5 % _{molaire} (Mn) et f) 3 % _{molaire} (Mn) _____	81
Figure 79 : Images MEB (tension d'accélération des électrons 3 kV) des échantillons recouverts à un grandissement élevé a) Ref-532, b) TSP-Méthanol, c) 0,5 % _{molaire} (Mn), d) 1 % _{molaire} (Mn), e) 1,5 % _{molaire} (Mn) et f) 3 % _{molaire} (Mn) _____	81
Figure 80 : Image obtenus par MEB (tension d'accélération des électrons 3 kV) de l'échantillon TPM _____	82
Figure 81 : Image STEM-EDX des échantillons a) 0,5 % _{molaire} (Mn), b) 1 % _{molaire} (Mn), c) 1,5 % _{molaire} (Mn) et d) 3 % _{molaire} (Mn) _____	82
Figure 82 : Résultats STEM-EDX de l'échantillon 1,5 % _{molaire} (Mn) a) et b) cartographie de deux particules et c) et d) composition selon deux segments _____	83
Figure 83 : Résultats STEM-EDX de l'échantillon 3 % _{molaire} (Mn) a) et b) cartographie élémentaire et c) d) composition selon deux segments _____	83
Figure 84 : Images STEM-EDX de l'échantillon 0,5 % _{molaire} (Mn) montrant a) une cartographie de plusieurs particules à faible grandissement, b) le spectre EDX de la zone 1, c) cartographie d'une zone riche en manganèse et d) le spectre EDX de la zone 2 _____	84
Figure 85 : Étude par STEM-EDX de la composition des zones riches en manganèse a) près de la surface de la NMC et b) à distance de la surface de la NMC. _____	84
Figure 86 : Images de l'échantillon 0,5 % _{molaire} (Mn) obtenues par a) STEM-EDX et b) et c) HR-TEM _____	85
Figure 87 : Images de l'échantillon 3 % _{molaire} (Mn) obtenues par a) STEM-EDX et b, c, et d) HR-TEM montrant des cristaux de coating à la surface d'une particule de NMC recouverte. L'encadré blanc en a) et b) indique la zone correspondant à l'image c) et l'encadré en c) représente la position de l'image d) _____	85
Figure 88 : Capacité cyclique en décharge entre 2,7 et 4,3 V vs Li/Li ⁺ des échantillons recouverts de manganèse dans le méthanol. Les cycles sont réalisés à un régime de charge à C/5 et une décharge à 1C après une première série de cycles aux régimes suivants : C/20; C/10; C/5; C/3; C/2; C; 2C; 5C et 10C. _____	86
Figure 89 : Courbes galvanostatiques a) des premiers (C/20) et b) seconds (C/10) cycles des matériaux recouverts de manganèse dans le méthanol _____	88
Figure 90 : Courbes galvanostatique des matériaux recouverts de manganèse dans le méthanol des a) cycles 6 (1C) et b) cycle 8 (5C) _____	89
Figure 91 : Courbes de charges et décharges galvanostatiques des 40 ^{ème} cycles (1C) des matériaux recouverts de manganèse dans le méthanol _____	90
Figure 92 : Performance en voltampérométrie cyclique de l'échantillon 3 % _{molaire} (Mn) comparé à la référence _____	91
Figure 93 : Analyse des distances inter-réticulaires du coating de l'échantillon 3 % _{molaire} (Mn) a) et b) analyse EDX en mode STEM, c) image HR-TEM d) FFT de l'image et e) FFT filtrée (1/3) _____	92
Figure 94 : Mesure des distances inter-réticulaires du coating d'oxyde de manganèse sur l'échantillon 3 % _{molaire} (Mn) par MET a) analyse EDX en mode STEM b) et c) HAADF; d) Image HR-TEM e) FFT de l'image et f) FFT filtré (2/3) _____	93
Figure 95 : Analyse des distances inter-réticulaires du coating de l'échantillon 3 % _{molaire} Mn a) Analyse EDX en mode STEM b) Image HR-TEM , c) FFT de l'image et d) FFT filtré (3/3) _____	93
Figure 96 : Cliché MET d'une particule de coating isolée de la NMC dans le cas de l'échantillon revêtu à 3 % _{molaire} de manganèse avant les tests de charge/décharge a) Image HAADF b) Cartographie EDX de la composition en métaux de transition, c) zone sélectionnée pour l'analyse EELS, d) Spectres EELS low-loss (perte d'énergie faible) et e) Analyse EELS high-loss (perte d'énergie élevée) _____	98
Figure 97 : Résultats de l'analyse par MET de l'échantillon à 3 % molaire de manganèse avant les tests de charge/décharge, d'une particule de coating connectée au matériau actif recouvert : a) zone analysée par EELS, b) image low-loss et c) image high-loss et d) spectres « low-loss » et e) spectres « high-loss ». _____	99

Figure 98 : Diagramme de phase à 25 °C de Li-Mn-O adapté de Müller <i>et al.</i> ¹²⁴ (Les traits discontinus indiquent la désinsertion/insertion du lithium des structures. La ligne pointillée indique la transformation de la structure spinelle LiMn ₂ O ₄ en phase lamellaire (monoclinique) Li ₂ MnO ₃ lors du cyclage pour stabiliser le matériau. La zone notée « I » contient les structures rocksalt avec des défauts et la zone « II » contient les structures spinelles avec des défauts)	100
Figure 99 : Structures cristallines de différents oxydes de manganèse lithiés, adapté de Uyama <i>et al.</i> ¹²⁵	101
Figure 100 : Evolution de la capacité spécifique de trois demi-piles en décharge pour l'échantillon Témoins Précurseur Manganèse (TPM) au cours des cycles de charge et décharge entre 2,7 et 4,3 V vs Li/Li ⁺ . Après une série de cycles à des régimes croissants [C/20; C/10; C/5; C/3; C/2; C; 2C; 5C et 10C], des cycles sont réalisés à un régime de charge à C/5 et de décharge à 1C. Le régime a été fixé sur la base d'une capacité théorique spécifique de 120 mAh.g ⁻¹ .	103
Figure 101 : Analyse de capacité différentielle de l'échantillon TPM (cycle 2 au régime C/10 et cycle 6 à 1C)	104
Figure 102 : Résultats MET sur l'échantillon 3 % _{molaire} avant les tests de charge/décharge a) cartographie STEM-EDX b) et c) Image HR-STEM, d et e) les FFT (Fast Fourier Transform) de deux zones de l'image HR-TEM d) la NMC et e) le coating.	106
Figure 103 : Résultats de l'analyse par MET de l'échantillon 3 % _{molaire} Mn avant les tests de charge/décharge a), b), et c) par STEM-EDX et d) par HR-TEM	107
Figure 104 : Résultats de l'analyses par MET de l'échantillon 3 % _{molaire} Mn avant les tests de charge/décharge a), b), c) et d) par STEM-EDX, e) le profile en composition de la zone étudiée et, f et g) par HR-TEM	107
Figure 105 : Résultats d'analyses par MET de l'échantillon 3 % _{molaire} Mn avant les tests de charge/décharge a), b), par STEM-EDX et c) par HR-TEM	108
Figure 106 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons préparés à partir de différents teneurs en coating, les symboles * montrent les 3 pics les plus intenses de la structure Mn ₂ O ₃ cubique	110
Figure 107 : Image de l'échantillon 20 % obtenus par MET a) image STEM-EDX et b - f) par HR-TEM	111
Figure 108 : Contribution électrochimique attribuée au matériau du coating au premier cycle sur la plage [2,7 et 3 V vs Li/Li ⁺] en fonction de la proportion molaire de précurseur utilisée (sauf + correspondant aux autres cycles de l'échantillon 20 % _{molaire} (Mn)), les courbes de tendances linéaires sont représentées avec des pointillés	112
Figure 109 : Voltampérométrie cyclique avec départ en réduction (sens de la flèche, potentiel initiale indiqué par le losange) avec une vitesse de balayage de dE/dt = 0,1 mV.s ⁻¹ pour l'échantillon 3 % _{molaire} (Mn)	113
Figure 110 : Voltampérométrie cyclique de l'échantillon recouvert à 20 % _{molaire} (Mn) avec départ à l'OCV (indiqué par un point) en réduction sur la fenêtre [2,7 ; 3V vs Li ⁺ /Li] à une vitesse de balayage dE/dt = 0.1 mV.s ⁻¹	114
Figure 111 : Capacité entre 2,7 et 3 V des échantillons 3 % _{molaire} (Mn) et 20 % _{molaire} (Mn) par gramme de coating (masse molaire théorique basé sur MnO ₂) à des régimes de C/20, C/10, C/5, C/3, C/2 et 1C	115
Figure 112 : Capacité entre 2,7 et 3 V de l'échantillon 20 % _{molaire} (Mn) par gramme de coating (masse molaire théorique basé sur MnO ₂) à un régime de 1C	116
Figure 113 : Représentation graphique des trois traitements thermiques réalisés avec des rampes de 2 °C/min	117
Figure 114 : Représentation des différents scénarios possibles avec une calcination à 400 °C	118
Figure 115 : Représentation des différents scénarios possibles avec une calcination à 650 °C	119
Figure 116 : Diffractogramme des rayons X des échantillons calciné à 350 °C, 400 °C et 650 °C	120
Figure 117 : Caractérisation par STEM-EDX d'une particule de l'échantillon 3 % - 650 °C a) et b) image STEM-EDX et composition élémentaire selon c) le segment 2 et d) selon le segment 1	120
Figure 118 : Performances électrochimiques des échantillons 3 % _{molaire} Mn obtenus à 350, 400 et 650 °C a) évolution de la capacité spécifique au cours des cycles et profils capacité-potential au b) premier cycle (C/20), c) second cycle (C/10) et d) sixième cycle (1C)	121

Figure 119 : Voltampérométrie cyclique des échantillons 3 % calcinés à 350 °C, 400 °C et 650 °C comparée à la référence	122
Figure 120 : Protocole de recouvrement d'oxyde de manganèse sur NMC532 dans l'eau (Protocole 1)	126
Figure 121 : Protocole de traitement des solvants (Protocole 4)	126
Figure 122 : Protocole de recouvrement dans le méthanol (Protocole 5)	127

Index des tableaux

Tableau 1 : Avantages (+) et inconvénients (-) de différentes méthodes de recouvrement	29
Tableau 2 : Diffusivité des ions lithium dans des oxyde métallique sous leur forme non lithiée et lithiée (adapté de Nisar <i>et al.</i> ⁴⁵)	36
Tableau 3 : Paramètres de synthèse des procédés de recouvrements par un oxyde de manganèse sur des oxydes lamellaires lithiés décrits dans la littérature	54
Tableau 4 : Informations sur la composition chimique	55
Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques	55
Tableau 6 : Rapport de l'intensité maximale des pics (003) et (104) de la structure R3m des échantillons recouverts par une méthode de recouvrement dans l'eau	57
Tableau 7 : Teneurs en eau dans les solvants "anhydres" dosées par la méthode Karl-Fisher	68
Tableau 8 : Comparaison du diamètre des particules de chacun des échantillons pour différents centiles	79
Tableau 9 : Performances électrochimiques des échantillons recouverts de manganèse dans le méthanol (EC : efficacité coulombique ; CX : cycle X ; entre parenthèses le régime de décharge et C40/C1 (%) la capacité du cycle 40 en pourcentage du cycle 1)	87
Tableau 10 : Capacité irréversible cyclique des échantillons recouverts de manganèse	89
Tableau 11 : Distances inter-réticulaire d'oxyde de manganèse non lithié pouvant correspondre (écart < 5 %) aux images HR-TEM du matériau 3 % _{molaire} (Mn) après un cycle de charge et décharge	94
Tableau 12 : Distances inter-réticulaire en Å d'oxyde de manganèse lithié pouvant correspondre (écart < 5 %) aux images HR-TEM du matériau 3 % _{molaire} (Mn) après un cycle de charge et décharge (« o- » orthombique et « m- » pour monoclinique)	94
Tableau 13 : Degré d'oxydation du manganèse pour différentes stœchiométries Li_xMnO_y	101
Tableau 14 : Rapport molaire entre le lithium des sels de lithium (résidu lithié) et le manganèse du précurseur de recouvrement pour chacun des échantillons recouverts	105
Tableau 15 : Écart entre les distances inter-réticulaires de l'échantillon 3 % _{molaire} (Mn) mesurées avant les tests de charge/décharge à l'interface entre le coating et la NMC et les distances théoriques de différents oxydes de manganèses (imprécision des mesures estimée à 5 %)	106
Tableau 16 : Écart entre les distances inter-réticulaires pour l'échantillon 3 % _{molaire} (Mn) mesurées avant les tests de charge/décharge et les distances théoriques de différents oxydes de manganèse	108
Tableau 17 : Conditions expérimentales	126

Bibliographie

- (1) Kirk, K. Electrifying Transportation Reduces Emissions AND Saves Massive Amounts of Energy, 2022. <https://yaleclimateconnections.org/2022/08/electrifying-transportation-reduces-emissions-and-saves-massive-amounts-of-energy/> (accessed 2023-12-04).
- (2) *Battery Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Lead Acid, Li-Ion, Nickel Metal Hydride, Ni-Cd), By Application, By End-Use, By Region, And Segment Forecasts, 2023 - 2030*; Industry: Energy & Power Report ID: 978-1-68038-846-6; Grand View Research, 2023. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/battery-market>.
- (3) *The Battery Report 2022*; Volta Foundation, 2023. <https://www.volta.foundation/annual-battery-report>.
- (4) Battery Chemistry, 2024. <https://www.batterydesign.net/chemistry/> (accessed 2024-04-19).
- (5) Li, W.; Erickson, E. M.; Manthiram, A. High-Nickel Layered Oxide Cathodes for Lithium-Based Automotive Batteries. *Nat Energy* **2020**, 5 (1), 26–34. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0513-0>.
- (6) Sphèrical Insight. *Global Lithium-Ion Battery Market Size To Grow USD 273.8 Billion by 2030 | CAGR of 19.3%: Spherical Insights*. Global News Wire. <https://www.globenewswire.com/en/news-release/2023/03/20/2630790/0/en/Global-Lithium-Ion-Battery-Market-Size-To-Grow-USD-273-8-Billion-by-2030-CAGR-of-19-3-Spherical-Insights.html#:~:text=According%20to%20a%20research%20report%20published%20by%20Spherical%20Insights%20%26%20Consulting,19.3%25%20during%20the%20forecast%20period> (accessed 2023-05-23).
- (7) Global EV Outlook 2022, Securing Supplies for an Electric Future. www.iea.org.
- (8) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. LiCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Materials Research Bulletin* **1980**, 15 (6), 783–789. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4).
- (9) Goodenough, J. B.; Park, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (4), 1167–1176. <https://doi.org/10.1021/ja3091438>.
- (10) *Evolution of battery metals assessments*. S&P Global. <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/our-methodology/price-assessments/metals/battery-metals>.
- (11) Cerdas, F.; Titscher, P.; Bognar, N.; Schmuck, R.; Winter, M.; Kwade, A.; Herrmann, C. Exploring the Effect of Increased Energy Density on the Environmental Impacts of Traction Batteries: A Comparison of Energy Optimized Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries for Mobility Applications. *Energies* **2018**, 11 (1), 150. <https://doi.org/10.3390/en11010150>.
- (12) Golubkov, A. W.; Fuchs, D.; Wagner, J.; Wiltsche, H.; Stangl, C.; Fauler, G.; Voitic, G.; Thaler, A.; Hacker, V. Thermal-Runaway Experiments on Consumer Li-Ion Batteries with Metal-Oxide and Olivin-Type Cathodes. *RSC Adv.* **2014**, 4 (7), 3633–3642. <https://doi.org/10.1039/C3RA45748F>.
- (13) Wentker, M.; Greenwood, M.; Leker, J. A Bottom-Up Approach to Lithium-Ion Battery Cost Modeling with a Focus on Cathode Active Materials. *Energies* **2019**, 12 (3), 504. <https://doi.org/10.3390/en12030504>.
- (14) SivVector. *Diagramme de Batterie Li-Ion. Batterie Rechargeable Dans Laquelle Les Ions Lithium Se Déplacent de l'électrode Négative Vers l'électrode Positive Pendant La Décharge et Pendant La Charge, Les Ions Lithium Se Déplacent de l'élée Positive*. <https://www.shutterstock.com/fr/image-illustration/liion-battery-diagram-rechargeable-which-lithium-791697073> (accessed 2024-01-30).
- (15) Whittingham, M. S.; Gamble, F. R. The Lithium Intercalates of the Transition Metal Dichalcogenides. *Materials Research Bulletin* **1975**, 10 (5), 363–371. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(75\)90006-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(75)90006-9).

- (16) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. *LixCoO2* (0. *Materials Research Bulletin* **1980**, *15* (6), 783–789. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4).
- (17) Takahashi, M.; Tobishima, S.; Takei, K.; Sakurai, Y. Characterization of LiFePO₄ as the Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of Power Sources*. Vol. 97-98. 2001, pp 508–511.
- (18) Salgado, R. M.; Danzi, F.; Oliveira, J. E.; El-Azab, A.; Camanho, P. P.; Braga, M. H. The Latest Trends in Electric Vehicles Batteries. *Molecules* **2021**, *26* (11), 3188. <https://doi.org/10.3390/molecules26113188>.
- (19) Zou Susan, R. E. *Battery market by chemistry*. <https://www.pv-magazine.com/magazine-archive/cobalt-clings-on/> (accessed 2023-05-24).
- (20) Malik, M.; Chan, K. H.; Azimi, G. Effect of Synthesis Method on the Electrochemical Performance of Li_{Nix}MnCo_{1-x-y}O₂ (NMC) Cathode for Li-Ion Batteries: A Review. In *Rare Metal Technology 2021*; Azimi, G., Ouchi, T., Forsberg, K., Kim, H., Alam, S., Baba, A. A., Neelameggham, N. R., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2021; pp 37–46.
- (21) Wagner, A. C.; Bohn, N.; Geßwein, H.; Neumann, M.; Osenberg, M.; Hilger, A.; Manke, I.; Schmidt, V.; Binder, J. R. Hierarchical Structuring of NMC111-Cathode Materials in Lithium-Ion Batteries: An In-Depth Study on the Influence of Primary and Secondary Particle Sizes on Electrochemical Performance. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (12), 12565–12574. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02494>.
- (22) Sun, H.; Zhao, K. Electronic Structure and Comparative Properties of Li_{Nix}MnyCozO₂ Cathode Materials. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (11), 6002–6010. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00810>.
- (23) Min, K.; Kim, K.; Jung, C.; Seo, S.-W.; Song, Y. Y.; Lee, H. S.; Shin, J.; Cho, E. A Comparative Study of Structural Changes in Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide as a Function of Ni Content during Delithiation Process. *Journal of Power Sources* **2016**, *315*, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.017>.
- (24) Moltved, K. A.; Kepp, K. P. The Chemical Bond between Transition Metals and Oxygen: Electronegativity, d-Orbital Effects, and Oxophilicity as Descriptors of Metal–Oxygen Interactions. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (30), 18432–18444. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04317>.
- (25) Chu, B.; Guo, Y.-J.; Shi, J.-L.; Yin, Y.-X.; Huang, T.; Su, H.; Yu, A.; Guo, Y.-G.; Li, Y. Cobalt in High-Energy-Density Layered Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2022**, *544*, 231873. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231873>.
- (26) Liu, W.; Oh, P.; Liu, X.; Lee, M.-J.; Cho, W.; Chae, S.; Kim, Y.; Cho, J. Nickel-Rich Layered Lithium Transition-Metal Oxide for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (15), 4440–4457. <https://doi.org/10.1002/anie.201409262>.
- (27) 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 CO₂ and H₂O. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (27), 10261–10274. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c03812>.
- (28) Kasnatscheew, J.; Röser, S.; Börner, M.; Winter, M. Do Increased Ni Contents in LiNi_xMn_yCo_zO₂ (NMC) Electrodes Decrease Structural and Thermal Stability of Li Ion Batteries? A Thorough Look by Consideration of the Li⁺ Extraction Ratio. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (11), 7733–7737. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01440>.
- (29) Bak, S.-M.; Hu, E.; Zhou, Y.; Yu, X.; Senanayake, S. D.; Cho, S.-J.; Kim, K.-B.; Chung, K. Y.; Yang, X.-Q.; Nam, K.-W. Structural Changes and Thermal Stability of Charged LiNi_xMn_yCo_zO₂ Cathode Materials Studied by Combined *In Situ* Time-Resolved XRD and Mass Spectroscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (24), 22594–22601. <https://doi.org/10.1021/am506712c>.
- (30) Lin, C.; Tang, A.; Mu, H.; Wang, W.; Wang, C. Aging Mechanisms of Electrode Materials in Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles. *Journal of Chemistry* **2015**, *2015*. <https://doi.org/10.1155/2015/104673>.

- (31) Jetybayeva, A.; Schön, N.; Oh, J.; Kim, J.; Kim, H.; Park, G.; Lee, Y.-G.; Eichel, R.-A.; Kleiner, K.; Hausen, F.; Hong, S. Unraveling the State of Charge-Dependent Electronic and Ionic Structure–Property Relationships in NCM622 Cells by Multiscale Characterization. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5* (2), 1731–1742. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03173>.
- (32) Li, P.; Zhao, Y.; Shen, Y.; Bo, S.-H. Fracture Behavior in Battery Materials. *J. Phys. Energy* **2020**, *2* (2), 022002. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab83e1>.
- (33) Jung, S.; Kim, H.; Song, S. H.; Lee, S.; Kim, J.; Kang, K. Unveiling the Role of Transition-Metal Ion in the Thermal Degradation of Layered Ni–Co–Mn Cathodes for Lithium Rechargeable Batteries. *Advanced Functional Materials* **2021**, *32*, 2108790. <https://doi.org/10.1002/adfm.202108790>.
- (34) Edge, J. S. Lithium Ion Battery Degradation: What You Need to Know. **2021**, 22.
- (35) Amatucci, G. G.; Blyr, A.; Sigala, C.; Alfonse, P.; Tarascon, J. M. Surface Treatments of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2-x\text{O}_4$ Spinel for Improved Elevated Temperature Performance. *Solid State Ionics* **1997**, *104* (1–2), 13–25. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00407-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00407-4).
- (36) Xiao, B.; Sun, X. Surface and Subsurface Reactions of Lithium Transition Metal Oxide Cathode Materials: An Overview of the Fundamental Origins and Remedying Approaches. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8* (29), 1802057. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802057>.
- (37) 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. <https://doi.org/10.1021/acsaami.0c20105>.
- (38) Bichon, M.; Sotta, D.; De Vito, E.; Porcher, W.; Lestriez, B. Performance and Ageing Behavior of Water-Processed $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{Graphite}$ Lithium-Ion Cells. *Journal of Power Sources* **2021**, *483*, 229097. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229097>.
- (39) 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. <https://doi.org/10.1149/2.1351915jes>.
- (40) Wood, M.; Li, J.; Ruther, R. E.; Du, Z.; Self, E. C.; Meyer, H. M.; Daniel, C.; Belharouak, I.; Wood, D. L. Chemical Stability and Long-Term Cell Performance of Low-Cobalt, Ni-Rich Cathodes Prepared by Aqueous Processing for High-Energy Li-Ion Batteries. *Energy Storage Materials* **2020**, *24*, 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.020>.
- (41) Pfeffer, R.; Dave, R. N.; Wei, D.; Ramlakhan, M. Synthesis of Engineered Particulates with Tailored Properties Using Dry Particle Coating. *Powder Technology* **2001**, *117* (1–2), 40–67. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(01\)00314-X](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00314-X).
- (42) Herzog, M. J.; Gauquelin, N.; Esken, D.; Verbeeck, J.; Janek, J. Facile Dry Coating Method of High-Nickel Cathode Material by Nanostructured Fumed Alumina (Al_2O_3) Improving the Performance of Lithium-Ion Batteries. *Energy Technol.* **2021**, *9* (4), 2100028. <https://doi.org/10.1002/ente.202100028>.
- (43) Hou, Q.; Cao, G.; Wang, P.; Zhao, D.; Cui, X.; Li, S.; Li, C. Carbon Coating Nanostructured- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Material Synthesized by Chemical Vapor Deposition Method for High Performance Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *747*, 796–802. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.115>.
- (44) Vervuurt, R. H. J.; Kessels, W. M. M. E.; Bol, A. A. Atomic Layer Deposition for Graphene Device Integration. *Adv. Mater. Interfaces* **2017**, *4* (18), 1700232. <https://doi.org/10.1002/admi.201700232>.
- (45) Nisar, U.; Muralidharan, N.; Essehli, R.; Amin, R.; Belharouak, I. Valuation of Surface Coatings in High-Energy Density Lithium-Ion Battery Cathode Materials. *Energy Storage Materials* **2021**, *38*, 309–328. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.03.015>.
- (46) Neudeck, S. Room Temperature, Liquid-Phase Al_2O_3 Surface Coating Approach for Ni-Rich Layered Oxide Cathode Material. **2019**, 4.

- (47) Liu, J.; Manthiram, A. Functional Surface Modifications of a High Capacity Layered Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ Cathode. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (19), 3961. <https://doi.org/10.1039/b925711j>.
- (48) Huang, Y.; Chen, J.; Cheng, F.; Wan, W.; Liu, W.; Zhou, H.; Zhang, X. A Modified Al₂O₃ Coating Process to Enhance the Electrochemical Performance of Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ and Its Comparison with Traditional Al₂O₃ Coating Process. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (24), 8267–8274. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.021>.
- (49) Myung, S.-T.; Izumi, K.; Komaba, S.; Sun, Y.-K.; Yashiro, H.; Kumagai, N. Role of Alumina Coating on Li-Ni-Co-Mn-O Particles as Positive Electrode Material for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (14), 3695–3704. <https://doi.org/10.1021/cm050566s>.
- (50) Lee, S. M.; Oh, S. H.; Cho, W. I.; Jang, H. The Effect of Zirconium Oxide Coating on the Lithium Nickel Cobalt Oxide for Lithium Secondary Batteries. *Electrochimica Acta* **2006**, *52* (4), 1507–1513. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.079>.
- (51) Nisar, U.; Al-Hail, S. A. J. A.; Petla, R. K.; Shakoor, R. A.; Essehli, R.; Kahraman, R.; AlQaradawi, S. Y.; Kim, D. K.; Belharouak, I.; Amin, M. R. Understanding the Origin of the Ultrahigh Rate Performance of a SiO₂-Modified LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (10), 7263–7271. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01211>.
- (52) Guo, S.; Yu, H.; Liu, P.; Liu, X.; Li, D.; Chen, M.; Ishida, M.; Zhou, H. Surface Coating of Lithium-Manganese-Rich Layered Oxides with Delaminated MnO₂ Nanosheets as Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (12), 4422. <https://doi.org/10.1039/c3ta15206e>.
- (53) Liu, Y.; Liu, S.; Wang, Y.; Chen, L.; Chen, X. Effect of MnO₂ Modification on Electrochemical Performance of LiNi_{0.2}Li_{0.2}Mn_{0.6}O₂ Layered Solid Solution Cathode. *Journal of Power Sources* **2013**, *222*, 455–460. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.014>.
- (54) Kim, J.; Noh, M.; Cho, J.; Kim, H.; Kim, K.-B. Controlled Nanoparticle Metal Phosphates (Metal = Al, Fe, Ce, and Sr) Coatings on LiCoO₂ Cathode Materials. *Journal of The Electrochemical Society*.
- (55) Kaur, G.; Gates, B. D. Review—Surface Coatings for Cathodes in Lithium Ion Batteries: From Crystal Structures to Electrochemical Performance. *J. Electrochem. Soc.* **2022**, *169* (4), 043504. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac60f3>.
- (56) Lee, D.-J.; Scrosati, B.; Sun, Y.-K. Ni₃(PO₄)₂-Coated Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O₂ Lithium Battery Electrode with Improved Cycling Performance at 55 °C. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (18), 7742–7746. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.007>.
- (57) Li, W.; Yang, L.; Li, Y.; Chen, Y.; Guo, J.; Zhu, J.; Pan, H.; Xi, X. Ultra-Thin AlPO₄ Layer Coated LiNi_{0.7}Co_{0.15}Mn_{0.15}O₂ Cathodes With Enhanced High-Voltage and High-Temperature Performance for Lithium-Ion Half/Full Batteries. *Front. Chem.* **2020**, *8*, 597. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00597>.
- (58) Chen, Z.; Kim, G.-T.; Bresser, D.; Diemant, T.; Asenbauer, J.; Jeong, S.; Copley, M.; Behm, R. J.; Lin, J.; Shen, Z.; Passerini, S. MnPO₄-Coated Li(Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4})O₂ for Lithium(-Ion) Batteries with Outstanding Cycling Stability and Enhanced Lithiation Kinetics. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (27), 1801573. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801573>.
- (59) Jo, C.-H.; Cho, D.-H.; Noh, H.-J.; Yashiro, H.; Sun, Y.-K.; Myung, S. T. An Effective Method to Reduce Residual Lithium Compounds on Ni-Rich Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂ Active Material Using a Phosphoric Acid Derived Li₃PO₄ Nanolayer. *Nano Res.* **2015**, *8* (5), 1464–1479. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0631-8>.
- (60) Xiong, X.; Ding, D.; Bu, Y.; Wang, Z.; Huang, B.; Guo, H.; Li, X. Enhanced Electrochemical Properties of a LiNiO₂-Based Cathode Material by Removing Lithium Residues with (NH₄)₂HPO₄. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (30), 11691–11696. <https://doi.org/10.1039/C4TA01282H>.
- (61) Lee, Y.; Lee, J.; Lee, K. Y.; Mun, J.; Lee, J. K.; Choi, W. Facile Formation of a Li₃PO₄ Coating Layer during the Synthesis of a Lithium-Rich Layered Oxide for High-Capacity Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2016**, *315*, 284–293. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.024>.

- (62) Zhang, L. L.; Chen, J. J.; Cheng, S.; Xiang, H. F. Enhanced Electrochemical Performances of Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂ Cathode Materials by Coating LiAlO₂ for Lithium-Ion Batteries. *Ceramics International* **2016**, *42* (1), 1870–1878. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.154>.
- (63) Xiao, Z.; Hu, C.; Song, L.; Li, L.; Cao, Z.; Zhu, H.; Liu, J.; Li, X.; Tang, F. Modification Research of LiAlO₂-Coated LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ as a Cathode Material for Lithium-Ion Battery. *Ionics* **2018**, *24* (1), 91–98. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2178-7>.
- (64) Meng, K.; Wang, Z.; Guo, H.; Li, X.; Wang, D. Improving the Cycling Performance of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ by Surface Coating with Li₂TiO₃. *Electrochimica Acta* **2016**, *211*, 822–831. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.110>.
- (65) Kong, J.-Z.; Ren, C.; Jiang, Y.-X.; Zhou, F.; Yu, C.; Tang, W.-P.; Li, H.; Ye, S.-Y.; Li, J.-X. Li-Ion-Conductive Li₂TiO₃-Coated Li[Li_{0.2}Mn_{0.5}Ni_{0.19}Co_{0.1}]O₂ for High-Performance Cathode Material in Lithium-Ion Battery. *J Solid State Electrochem* **2016**, *20* (5), 1435–1443. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3150-6>.
- (66) Zhai, Y.; Zhang, J.; Zhang, H.; Liu, X.; Wang, C.-W.; Sun, L.; Liu, X. The Synergic Effects of Zr Doping and Li₂TiO₃ Coating on the Crystal Structure and Electrochemical Performances of Li-Rich Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (8), A1323–A1329. <https://doi.org/10.1149/2.0121908jes>.
- (67) Deng, Y.-F.; Zhao, S.-X.; Xu, Y.-H.; Nan, C.-W. Effect of the Morphology of Li–La–Zr–O Solid Electrolyte Coating on the Electrochemical Performance of Spinel LiMn_{1.95}Ni_{0.05}O_{3.98}F_{0.02} Cathode Materials. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (44), 18889–18897. <https://doi.org/10.1039/C4TA03772C>.
- (68) Lee, Hye-Jin; 박용준. The Effect of Coating Thickness on the Electrochemical Properties of a Li-La-Ti-O-Coated Li[Ni_{0.3}Co_{0.4}Mn_{0.3}]O₂ Cathode. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2010**, *31* (11), 3233–3237. <https://doi.org/10.5012/BKCS.2010.31.11.3233>.
- (69) Shim, J.-H.; Han, J.-M.; Lee, J.-H.; Lee, S. Mixed Electronic and Ionic Conductor-Coated Cathode Material for High-Voltage Lithium Ion Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (19), 12205–12210. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03113>.
- (70) Zhang, Z.-J.; Chou, S.-L.; Gu, Q.-F.; Liu, H.-K.; Li, H.-J.; Ozawa, K.; Wang, J.-Z. Enhancing the High Rate Capability and Cycling Stability of LiMn₂O₄ by Coating of Solid-State Electrolyte LiNbO₃. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (24), 22155–22165. <https://doi.org/10.1021/am5056504>.
- (71) Liu, S.; Zhang, C.; Su, Q.; Li, L.; Su, J.; Huang, T.; Chen, Y.; Yu, A. Enhancing Electrochemical Performance of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ by Lithium-Ion Conductor Surface Modification. *Electrochimica Acta* **2017**, *224*, 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.024>.
- (72) Huang, B.; Zhao, Z.; Sun, Y.; Wang, M.; Chen, L.; Gu, Y. Lithium-Ion Conductor LiAlO₂ Coated LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Solid State Ionics* **2019**, *338*, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.05.005>.
- (73) Wu, F.; Li, N.; Su, Y.; Zhang, L.; Bao, L.; Wang, J.; Chen, L.; Zheng, Y.; Dai, L.; Peng, J.; Chen, S. Ultrathin Spinel Membrane-Encapsulated Layered Lithium-Rich Cathode Material for Advanced Li-Ion Batteries. *Nano Lett.* **2014**, *14* (6), 3550–3555. <https://doi.org/10.1021/nl501164y>.
- (74) Thackeray, M. M.; Kang, S.-H.; Johnson, C. S.; Vaughey, J. T.; Benedek, R.; Hackney, S. A. Li₂MnO₃-Stabilized LiMO₂ (M = Mn, Ni, Co) Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (30), 3112. <https://doi.org/10.1039/b702425h>.
- (75) Wu, Q.; Xue, K.; Zhang, X.; Xie, X.; Wang, H.; Zhang, J.; Li, Q. Enhanced Cyclic Stability at Elevated Temperature of Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ by Li₄Ti₅O₁₂ Coating as Cathode Material for High Voltage Lithium Ion Batteries. *Ceramics International* **2019**, *45* (4), 5072–5079. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.209>.
- (76) Zhu, C.; Liu, J.; Yu, X.; Zhang, Y.; Jiang, X.; Dong, P.; Zhang, Y. Novel Fabrication of Li₄Ti₅O₁₂ Coated LiMn₂O₄ Nanorods as Cathode Materials with Long-Term Cyclic Stability at High Ambient Temperature. *International Journal of Electrochemical Science* **2019**, *14* (8), 7673–7683. <https://doi.org/10.20964/2019.08.11>.

- (77) Liu, Y.; Zheng, S.; Wang, Q.; Fu, Y.; Wan, H.; Dou, A.; Battaglia, V. S.; Su, M. Improvement the Electrochemical Performance of Cr Doped Layered-Spinel Composite Cathode Material Li_{1.1}Ni_{0.235}Mn_{0.735}Cr_{0.03}O_{2.3} with Li₄Ti₅O₁₂ Coating. *Ceramics International* **2017**, *43* (12), 8800–8808. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.011>.
- (78) Yang, S.; Wang, P.; Wei, H.; Tang, L.; Zhang, X.; He, Z.; Li, Y.; Tong, H.; Zheng, J. Li₄V₂Mn(PO₄)₄-Stabilized Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. *Nano Energy* **2019**, *63*, 103889. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103889>.
- (79) Kwon, Y.; Lee, Y.; Kim, S.-O.; Kim, H.-S.; Kim, K. J.; Byun, D.; Choi, W. Conducting Polymer Coating on a High-Voltage Cathode Based on Soft Chemistry Approach toward Improving Battery Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (35), 29457–29466. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b08200>.
- (80) Park, J.-H.; Cho, J.-H.; Kim, S.-B.; Kim, W.-S.; Lee, S.-Y.; Lee, S.-Y. A Novel Ion-Conductive Protection Skin Based on Polyimide Gel Polymer Electrolyte: Application to Nanoscale Coating Layer of High Voltage LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (25), 12574. <https://doi.org/10.1039/c2jm16799a>.
- (81) Wu, C.; Fang, X.; Guo, X.; Mao, Y.; Ma, J.; Zhao, C.; Wang, Z.; Chen, L. Surface Modification of Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂ with Conducting Polypyrrole. *Journal of Power Sources* **2013**, *231*, 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.138>.
- (82) Wu, F.; Liu, J.; Li, L.; Zhang, X.; Luo, R.; Ye, Y.; Chen, R. Surface Modification of Li-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries with a PEDOT:PSS Conducting Polymer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (35), 23095–23104. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07431>.
- (83) Cao, Y.; Qi, X.; Hu, K.; Wang, Y.; Gan, Z.; Li, Y.; Hu, G.; Peng, Z.; Du, K. Conductive Polymers Encapsulation To Enhance Electrochemical Performance of Ni-Rich Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (21), 18270–18280. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02396>.
- (84) Theivanayagam, M. G.; Hu, T.; Ziebarth, R.; Santhany, S.; Goss, J.; Maeda, H.; Patel, A.; Behr, M.; Lowe, M.; Leugers, A. Improvement in Hydrophobicity of Olivine Lithium Manganese Iron Phosphate Cathodes by SiF₄ Treatment for Lithium-Ion Batteries. *Solid State Ionics* **2015**, *281*, 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.012>.
- (85) Sun, Y.; Han, J.; Myung, S.; Lee, S.; Amine, K. Significant Improvement of High Voltage Cycling Behavior AlF₃-Coated LiCoO₂ Cathode. *Electrochemistry Communications* **2006**, *8* (5), 821–826. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.03.040>.
- (86) Bai, Y.; Jiang, K.; Sun, S.; Wu, Q.; Lu, X.; Wan, N. Performance Improvement of LiCoO₂ by MgF₂ Surface Modification and Mechanism Exploration. *Electrochimica Acta* **2014**, *134*, 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.155>.
- (87) Lee, H. J.; Park, Y. J. Interface Characterization of MgF₂-Coated LiCoO₂ Thin Films. *Solid State Ionics* **2013**, *230*, 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.08.003>.
- (88) Zhang, X.; Yang, Y.; Sun, S.; Wu, Q.; Wan, N.; Pan, D.; Bai, Y. Multifunctional ZrF₄ Nanocoating for Improving Lithium Storage Performances in Layered Li[Li_{0.2}Ni_{0.17}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O₂. *Solid State Ionics* **2016**, *284*, 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.11.028>.
- (89) Zhao, T.; Li, L.; Chen, R.; Wu, H.; Zhang, X.; Chen, S.; Xie, M.; Wu, F.; Lu, J.; Amine, K. Design of Surface Protective Layer of LiF/FeF₃ Nanoparticles in Li-Rich Cathode for High-Capacity Li-Ion Batteries. *Nano Energy* **2015**, *15*, 164–176. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.04.013>.
- (90) Kim, C. S.; Cho, J.-H.; Park, Y. J. Electrochemical Properties of FeF₃-Coated Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ Cathode Material. *Materials Research Bulletin* **2014**, *58*, 49–53. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.03.031>.
- (91) Kim, J.; Kim, B.; Lee, J.-G.; Cho, J.; Park, B. Direct Carbon-Black Coating on LiCoO₂ Cathode Using Surfactant for High-Density Li-Ion Cell. *Journal of Power Sources* **2005**, *139* (1–2), 289–294. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.07.008>.
- (92) Kim, H.-S.; Kong, M.; Kim, K.; Kim, I.-J.; Gu, H.-B. Effect of Carbon Coating on LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Cathode Material for Lithium Secondary Batteries. *Journal of Power Sources* **2007**, *171* (2), 917–921. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.028>.

- (93) Guo, R.; Shi, P.; Cheng, X.; Du, C. Synthesis and Characterization of Carbon-Coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode Material Prepared by Polyvinyl Alcohol Pyrolysis Route. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *473* (1–2), 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.05.102>.
- (94) Kathribail, A. R.; Rezaqita, A.; Lager, D.; Hamid, R.; Surace, Y.; Berecibar, M.; Van Mierlo, J.; Hubin, A.; Jahn, M.; Kahr, J. High-Performance Amorphous Carbon Coated LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ Cathode Material with Improved Capacity Retention for Lithium-Ion Batteries. *Batteries* **2021**, *7* (4), 69. <https://doi.org/10.3390/batteries7040069>.
- (95) Nisar, U.; Amin, R.; Essehli, R.; Shakoor, R. A.; Kahraman, R.; Kim, D. K.; Khaleel, M. A.; Belharouak, I. Extreme Fast Charging Characteristics of Zirconia Modified LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2018**, *396*, 774–781. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.065>.
- (96) Min, K.; Park, K.; Park, S. Y.; Seo, S.-W.; Choi, B.; Cho, E. Residual Li Reactive Coating with Co₃O₄ for Superior Electrochemical Properties of LiNi_{0.91}Co_{0.06}Mn_{0.03}O₂ Cathode Material. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (2), A79–A85. <https://doi.org/10.1149/2.0341802jes>.
- (97) Zhang, X.; Belharouak, I.; Li, L.; Lei, Y.; Elam, J. W.; Nie, A.; Chen, X.; Yassar, R. S.; Axelbaum, R. L. Structural and Electrochemical Study of Al₂O₃ and TiO₂ Coated Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O₂ Cathode Material Using ALD. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3* (10), 1299–1307. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300269>.
- (98) Appapillai, A. T.; Mansour, A. N.; Cho, J.; Shao-Horn, Y. Microstructure of LiCoO₂ with and without “AlPO₄” Nanoparticle Coating: Combined STEM and XPS Studies. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (23), 5748–5757. <https://doi.org/10.1021/cm0715390>.
- (99) Liu, Y.; Hudak, N. S.; Huber, D. L.; Limmer, S. J.; Sullivan, J. P.; Huang, J. Y. In Situ Transmission Electron Microscopy Observation of Pulverization of Aluminum Nanowires and Evolution of the Thin Surface Al₂O₃ Layers during Lithiation–Delithiation Cycles. *Nano Lett.* **2011**, *11* (10), 4188–4194. <https://doi.org/10.1021/nl202088h>.
- (100) Tao, F.; Yan, X.; Liu, J.-J.; Zhang, H.-L.; Chen, L. Effects of PVP-Assisted Co₃O₄ Coating on the Electrochemical and Storage Properties of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ at High Cut-off Voltage. *Electrochimica Acta* **2016**, *210*, 548–556. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.060>.
- (101) Liu, Y.; Wang, Q.; Lu, Y.; Yang, B.; Su, M.; Gao, Y.; Dou, A.; Pan, J. Enhanced Electrochemical Performances of Layered Cathode Material Li_{1.5}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_{2.5} by Coating with LiAlO₂. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *638*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.059>.
- (102) Tang, W.; Chen, Z.; Xiong, F.; Chen, F.; Huang, C.; Gao, Q.; Wang, T.; Yang, Z.; Zhang, W. An Effective Etching-Induced Coating Strategy to Shield LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Electrode Materials by LiAlO₂. *Journal of Power Sources* **2019**, *412*, 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.062>.
- (103) Li, L.; Chen, Z.; Zhang, Q.; Xu, M.; Zhou, X.; Zhu, H.; Zhang, K. A Hydrolysis-Hydrothermal Route for the Synthesis of Ultrathin LiAlO₂-Inlaid LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ as a High-Performance Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (2), 894–904. <https://doi.org/10.1039/C4TA05902F>.
- (104) Wu, F.; Tian, J.; Su, Y.; Guan, Y.; Jin, Y.; Wang, Z.; He, T.; Bao, L.; Chen, S. Lithium-Active Molybdenum Trioxide Coated LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ Cathode Material with Enhanced Electrochemical Properties for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2014**, *269*, 747–754. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.057>.
- (105) Jin, Y.; Xu, Y.; Sun, X.; Xiong, L.; Mao, S. Electrochemically Active MnO₂ Coated Li_{1.2}Ni_{0.18}Co_{0.04}Mn_{0.58}O₂ Cathode with Highly Improved Initial Coulombic Efficiency. *Applied Surface Science* **2016**, *384*, 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.136>.
- (106) Vivekanantha, M.; Partheeban, T.; Kesavan, T.; Senthil, C.; Sasidharan, M. Alleviating the Initial Coulombic Efficiency Loss and Enhancing the Electrochemical Performance of Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ Using β-MnO₂. *Applied Surface Science* **2019**, *489*, 336–345. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.342>.

- (107) Liu, D.; Yang, J.; Hou, J.; Liao, J.; Wu, M. Intelligent Phase-Transition MnO₂ Single-Crystal Shell Enabling a High-Capacity Li-Rich Layered Cathode in Li-Ion Batteries. *RSC Advances* **2021**, *11* (21), 12771–12783. <https://doi.org/10.1039/d1ra01561c>.
- (108) Zhao, J.; Wang, Z.; Guo, H.; Li, X. Enhanced Electrochemical Properties of LiNiO₂-Based Cathode Materials by Nanoscale Manganese Carbonate Treatment. *Applied Surface Science* **2017**, *403*, 426–434. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.089>.
- (109) Zhao, J.; Wang, Z.; Wang, J.; Guo, H.; Li, X.; Yan, G.; Gui, W.; Chen, N. The Role of a MnO₂ Functional Layer on the Surface of Ni-Rich Cathode Materials: Towards Enhanced Chemical Stability on Exposure to Air. *Ceramics International* **2018**, *44* (11), 13341–13348. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.166>.
- (110) Wu, F.; Li, N.; Su, Y.; Shou, H.; Bao, L.; Yang, W. W.; Wen Yang; Yang, W.; Zhang, L.; Linjing Zhang; An, R.; Chen, S. Spinel/Layered Heterostructured Cathode Material for High-Capacity and High-Rate Li-Ion Batteries. *Advanced Materials* **2013**, *25* (27), 3722–3726. <https://doi.org/10.1002/adma.201300598>.
- (111) Huang, B.; Li, X.; Wang, Z.; Guo, H.; Shen, L.; Wang, J. A Comprehensive Study on Electrochemical Performance of Mn-Surface-Modified LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Synthesized by an in Situ Oxidizing-Coating Method. *Journal of Power Sources* **2014**, *252*, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.092>.
- (112) Jin, Y.; Xu, Y.; Sun, X.; Xiong, L.; Mao, S. Electrochemically Active MnO₂ Coated Li_{1.2}Ni_{0.18}Co_{0.04}Mn_{0.58}O₂ Cathode with Highly Improved Initial Coulombic Efficiency. *Applied Surface Science* **2016**, *384*, 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.136>.
- (113) Liu, D.; Yang, J.; Hou, J.; Liao, J.; Wu, M. Intelligent Phase-Transition MnO₂ Single-Crystal Shell Enabling a High-Capacity Li-Rich Layered Cathode in Li-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2021**, *11* (21), 12771–12783. <https://doi.org/10.1039/D1RA01561C>.
- (114) Luo, W.; Zheng, B. Improved Electrochemical Performance of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ Cathode Material by Double-Layer Coating with Graphene Oxide and V₂O₅ for Lithium-Ion Batteries. *Applied Surface Science* **2017**, *404*, 310–317. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.200>.
- (115) Wagner, N. P.; Dahl, P. I.; Tolchard, J. R.; Ræder, J. H. Wet Chemical Processing of Protective Alumina and Silica Coatings for High Ni NMC Cathodes. *ECS Meeting Abstracts* **2018**, *MA2018-02* (7), 485. <https://doi.org/10.1149/MA2018-02/7/485>.
- (116) Fakhruddin, M.; Kartini, E.; Zulfia, A. Improving Performance of Cathode NMC-811 by CeO₂-Coating for Li-Ion Battery. *Microelectronic Engineering* **2024**, *288*, 112169. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2024.112169>.
- (117) Zhao, J.; Wang, Z.; Wang, J.; Guo, H.; Li, X.; Yan, G.; Gui, W.; Chen, N. The Role of a MnO₂ Functional Layer on the Surface of Ni-Rich Cathode Materials: Towards Enhanced Chemical Stability on Exposure to Air. *Ceramics International* **2018**, *44* (11), 13341–13348. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.166>.
- (118) Zhao, J.; Wang, Z.; Guo, H.; Li, X. Enhanced Electrochemical Properties of LiNiO₂-Based Cathode Materials by Nanoscale Manganese Carbonate Treatment. *Applied Surface Science* **2017**, *403*, 426–434. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.089>.
- (119) Biernacki, L.; Pokrzywnicki, S. The Thermal Decomposition of Manganese Carbonate Thermogravimetry and Exoemission of Electrons. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1999**, *55* (1), 227–232. <https://doi.org/10.1023/A:1010165029080>.
- (120) Jian, G.; Xu, Y.; Lai, L.-C.; Wang, C.; R.Zachariah, M. Mn₃O₄ Hollow Spheres for Lithium-Ion Batteries with High Rate and Capacity. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 4627–4632. <https://doi.org/10.1039/C4TA00207E>.
- (121) Ostroff, A. G.; Sanderson, R. T. Thermal Stability of Some Metal Sulphates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1959**, *9* (1), 45–50. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(59\)80009-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(59)80009-9).
- (122) Cheraghi, A.; Yoozbashizadeh, H.; Safarian, J. Gaseous Reduction of Manganese Ores: A Review and Theoretical Insight. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **2019**. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1604523>.

- (123) Kosova, N. V.; Devyatkina, E. T.; Kaichev, V. V. Optimization of Ni²⁺/Ni³⁺ Ratio in Layered Li(Ni,Mn,Co)O₂ Cathodes for Better Electrochemistry. *Journal of Power Sources* **2007**, *174* (2), 965–969. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.051>.
- (124) Zhang, X.; Jiang, W. J.; Mauger, A.; Qilu; Gendron, F.; Julien, C. M. Minimization of the Cation Mixing in Li_{1+x}(NMC)_{1-x}O₂ as Cathode Material. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (5), 1292–1301. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.029>.
- (125) Choi, Y.-M.; Pyun, S.-I.; Moon, S.-I. Effects of Cation Mixing on the Electrochemical Lithium Intercalation Reaction into Porous Li_{1-δ}Ni_{1-y}Co_yO₂ Electrodes. *Solid State Ionics* **1996**, *89* (1), 43–52. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00269-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00269-X).
- (126) Han, B.; Key, B.; Lipton, A. S.; Vaughey, J. T.; Hughes, B.; Trevey, J.; Dogan, F. Influence of Coating Protocols on Alumina-Coated Cathode Material: Atomic Layer Deposition versus Wet-Chemical Coating. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (15), A3679–A3684. <https://doi.org/10.1149/2.0681915jes>.
- (127) Han, B.; Key, B.; Lapidus, S. H.; Garcia, J. C.; Iddir, H.; Vaughey, J. T.; Dogan, F. From Coating to Dopant: How the Transition Metal Composition Affects Alumina Coatings on Ni-Rich Cathodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (47), 41291–41302. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13597>.
- (128) Han, B.; Paulauskas, T.; Key, B.; Peebles, C.; Park, J. S.; Klie, R. F.; Vaughey, J. T.; Dogan, F. Understanding the Role of Temperature and Cathode Composition on Interface and Bulk: Optimizing Aluminum Oxide Coatings for Li-Ion Cathodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (17), 14769–14778. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00595>.
- (129) Wang, X. Interfacial Engineering of Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes via Atomic Layer Deposition (ALD).
- (130) Liu, L.; Chen, L.; Huang, X.; Yang, X.-Q.; Yoon, W.-S.; Lee, H. S.; McBreen, J. Electrochemical and In Situ Synchrotron XRD Studies on Al₂O₃-Coated LiCoO₂ Cathode Material. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151* (9), A1344. <https://doi.org/10.1149/1.1772781>.
- (131) Ronduda, H.; Zybort, M.; Szczęśna-Chrzan, A.; Trzeciak, T.; Ostrowski, A.; Szymański, D.; Wieczorek, 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. <https://doi.org/10.3390/nano10102018>.
- (132) Jin, E. M.; Jin, B.; Jeon, Y.-S.; Park, K.-H.; Gu, H.-B. Electrochemical Properties of LiMnO₂ for Lithium Polymer Battery. *Journal of Power Sources* **2009**, *189* (1), 620–623. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.102>.
- (133) Jang, Y.; Huang, B.; Wang, H.; Sadoway, D. R.; Chiang, Y. Electrochemical Cycling-Induced Spinel Formation in High-Charge-Capacity Orthorhombic LiMnO₂. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146* (9), 3217–3223. <https://doi.org/10.1149/1.1392457>.
- (134) Müller, H. A.; Joshi, Y.; Hadjixenophontos, E.; Peter, C.; Csiszár, G.; Richter, G.; Schmitz, G. High Capacity Rock Salt Type Li₂MnO_{3-δ} Thin Film Battery Electrodes. *RSC Adv.* **2020**, *10* (7), 3636–3645. <https://doi.org/10.1039/C9RA10125J>.
- (135) Uyama, T.; Mukai, K.; Yamada, I. High-Pressure Synthesis and Electrochemical Properties of Tetragonal LiMnO₂. *RSC Adv.* **2018**, *8* (46), 26325–26334. <https://doi.org/10.1039/C8RA03722A>.
- (136) Moazzen, E.; Kucuk, K.; Aryal, S.; Timofeeva, E. V.; Segre, C. U. Nanoscale MnO₂ Cathodes for Li-Ion Batteries: Effect of Thermal and Mechanical Processing. *Journal of Power Sources* **2020**, *448*, 227374. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227374>.
- (137) Guo, S.; Yu, H.; Liu, P.; Liu, X.; Li, D.; CHEN, M.; Ishida, M.; Zhou, H. Surface Coating of Lithium-Manganese-Rich Layered Oxides with Delaminated MnO₂ Nanosheets as Cathode Material for Li-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**. <https://doi.org/10.1039/C3TA15206E>.
- (138) Liu, Y.; Liu, S.; Wang, Y.; Chen, L.; Chen, X. Effect of MnO₂ Modification on Electrochemical Performance of LiNi_{0.2}Li_{0.2}Mn_{0.6}O₂ Layered Solid Solution Cathode. *Journal of Power Sources* **2013**, *222*, 455–460. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.014>.

- (139) Vivekanantha, M.; Partheeban, T.; Kesavan, T.; Senthil, C.; Sasidharan, M. Alleviating the Initial Coulombic Efficiency Loss and Enhancing the Electrochemical Performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ Using $\beta\text{-MnO}_2$. *Applied Surface Science* **2019**, *489*, 336–345. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.342>.
- (140) Cao, Z.; Xiao, Q.; Lei, G.; Li, Z. Excellent Cyclic Performance of Electrolytic MnO_2 in Li/MnO_2 Rechargeable Batteries. *SN Applied Sciences* **2019**, *1* (12), 1530. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1585-y>.
- (141) Zhou, H.; Li, Y.; Zhang, J.; Kang, W.; Yu, D. Y. W. Low-Temperature Direct Synthesis of Layered m-LiMnO_2 for Lithium-Ion Battery Applications. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *659*, 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.038>.
- (142) Lehr, J.; Dose, W. M.; Yakovleva, M.; Donne, S. W. Thermal Lithiation of Manganese Dioxide: Effect of Low Lithium Concentration ($x \leq 0.3$ in Li_xMnO_2) on Structure and Electrochemical Performance. *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159* (6), A904. <https://doi.org/10.1149/2.115206jes>.
- (143) Su, H.; Xu, Y.-F.; Feng, S.-C.; Wu, Z.-G.; Sun, X.-P. Hierarchical Mn_2O_3 Hollow Microspheres as Anode Material of Lithium Ion Battery and Its Conversion Reaction Mechanism Investigated by XANES. *Applied Materials & Interfaces*. April 2012, pp 8488–8494.
- (144) Zhang, X.; Du, W.; Lin, Z.; Tan, X.; Li, Y.; Ou, G. Templated Formation of Mn_2O_3 Derived from Metal-Organic Frameworks with Different Organic Ligands as Anode Materials for Enhanced Lithium-Ion Storage. *Journal of Alloys and Compounds*. 927th ed. June 24, 2022.
- (145) Tai, Z.; Shi, M.; Zhu, W.; Dai, X.; Xin, Y.; Chen, Y.; Sun, J.; Liu, Y. Carbon-Coated $\beta\text{-MnO}_2$ for Cathode of Lithium-Ion Battery. *Sustainable Energy Fuels* **2020**, *4* (4), 1704–1711. <https://doi.org/10.1039/C9SE01048C>.
- (146) Zhang, X.; Du, W.; Lin, Z.; Tan, X.; Li, Y.; Ou, G.; Xu, X.; Lin, X.; Wu, Y.; Zeb, A.; Xu, Z. Templated Formation of Mn_2O_3 Derived from Metal-Organic Frameworks with Different Organic Ligands as Anode Materials for Enhanced Lithium-Ion Storage. *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, *927*, 166977. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166977>.
- (147) Su, H.; Xu, Y.-F.; Feng, S.-C.; Wu, Z.-G.; Sun, X.-P.; Shen, C.-H.; Wang, J.-Q.; Li, J.-T.; Huang, L.; Sun, S.-G. Hierarchical Mn_2O_3 Hollow Microspheres as Anode Material of Lithium Ion Battery and Its Conversion Reaction Mechanism Investigated by XANES. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (16), 8488–8494. <https://doi.org/10.1021/am509198k>.
- (148) Jang, Y. Stability of the Monoclinic and Orthorhombic Phases of LiMnO_2 with Temperature, Oxygen Partial Pressure, and Al Doping. *Solid State Ionics* **2000**, *130* (1–2), 53–59. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00310-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00310-6).
- (149) Ben, L.; Yu, H.; Chen, B.; Chen, Y.; Gong, Y.; Yang, X.; Gu, L.; Huang, X. Unusual Spinel-to-Layered Transformation in LiMn_2O_4 Cathode Explained by Electrochemical and Thermal Stability Investigation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (40), 35463–35475. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11303>.
- (150) Tang, L.; Cheng, X.; Wu, R.; Cao, T.; Lu, J.; Zhang, Y.; Zhang, Z. Monitoring the Morphology Evolution of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ during High-Temperature Solid State Synthesis via in Situ SEM. *Journal of Energy Chemistry* **2022**, *66*, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.07.021>.
- (151) Wu, F.; Li, N.; Su, Y.; Shou, H.; Bao, L.; Yang, W.; Zhang, L.; An, R.; Chen, S. Spinel/Layered Heterostructured Cathode Material for High-Capacity and High-Rate Li-Ion Batteries. *Advanced Materials* **2013**, *25* (27), 3722–3726. <https://doi.org/10.1002/adma.201300598>.
- (152) Massarotti, V.; Capsoni, D.; Bini, M. Stability of LiMn_2O_4 and New High Temperature Phases in Air, O_2 and N_2 . *Solid State Communications* **2002**, *122* (6), 317–322. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00149-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00149-7).