

Université de Montréal

Revêtement en  $\text{LiAlO}_2$  sur des particules d'un matériau d'électrode positive  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$   
pour batterie aux ions lithium

*Par*

Ouardia Touag

Département de chimie

Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M.Sc.) en chimie

Mai 2023

© Ouardia Touag, 2023

Université de Montréal

Département de chimie, Faculté des Arts et des Sciences

---

*Ce mémoire intitulé*

**Revêtement en  $\text{LiAlO}_2$  sur des particules d'un matériau d'électrode positive  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$   
pour batterie aux ions lithium**

*Présenté par*

**Ouardia Touag**

*A été évalué(e) par un jury composé des personnes suivantes*

**Nikolay Kornienko**

Président-rapporteur

**Mickael Dollé**

Directeur de recherche

**Antonella Badia**

Membre du jury

## Résumé

Des progrès dans les batteries aux ions lithium sont en cours de développement afin de répondre, entre autres, à la demande croissante des hautes densités d'énergie et de puissance pour le réseau électrique et en particulier pour l'application dans les véhicules électriques. Ces derniers remplacent écologiquement les véhicules à moteur à combustion interne et leurs succès est principalement dû à leur efficacité énergétique supérieure, à leurs faibles coûts d'exploitation et à leur profil respectueux de l'environnement par rapport aux véhicules à essence.

Parmi les différents matériaux de cathode, les composés d'intercalation  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  (NMC) sont les meilleurs candidats pour des applications dans les batteries aux ions lithium à hautes performances. Des efforts sont en cours pour mettre en œuvre des matériaux cathodiques à base de NMC riches en nickel pour répondre aux besoins environnementaux et énergétiques. Aussi séduisants soient-ils, ces matériaux de cathode présentent certains inconvénients liés à une forte réactivité, notamment à l'interface avec l'électrolyte. Pour contourner ces problèmes, des modifications de surface sont étudiées comme des solutions accessibles pour protéger le matériau actif et améliorer ses performances. Bien que diverses chimies et stratégies de revêtement soient publiées dans la littérature, notre approche consistant à combiner la synthèse et la modification de surface du matériau actif en une étape est aussi simple qu'efficace. Le présent manuscrit porte sur l'étude de ce composé.

Deux méthodes de revêtement de surface ont été étudiées et leur matériau revêtu résultant a été comparé au matériau non revêtu. Après une caractérisation détaillée de ces matériaux, des études électrochimiques ont été menées afin d'évaluer leurs performances. Enfin, notre NMC622 revêtu de  $\text{LiAlO}_2$  en une seule étape s'est avéré efficace pour contrer la dégradation de la capacité du NMC et pour améliorer la stabilité structurelle des particules, améliorant ainsi leur cycle de vie.

**Mots-clés** : Électrochimie, batterie aux ions lithium, matériau de cathode, NMC, revêtement de surface,  $\text{LiAlO}_2$ , CSTR, revêtement en une seule étape.

## Abstract

Advances in lithium-ion batteries are being developed in order to meet, among other things, the increasing demand for high energy and power densities for the electric power grid and especially for application in electric vehicles. The latter are a green replacement for internal combustion engine vehicles, and their success is mostly due to their higher energy efficiency, low operating costs and eco-friendliness compared to gasoline-powered vehicles.

Among various cathode materials,  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  (NMC) intercalation compounds are the best candidates for applications in high performance lithium-ion batteries. Efforts are underway to implement nickel-rich NMC-based cathode materials to meet environmental and energy needs. As appealing as they are, these cathode materials present certain drawbacks associated with high reactivity, especially at the interface with the electrolyte. To circumvent these issues, surface modifications are investigated as accessible solutions to protect the active material and enhance its performance. Although various coating chemistries and strategies are published in the literature, our approach of combining synthesis and surface modification of the active material in a single pot is as simple as it is efficient. The following manuscript will be covering the study of this material.

Two methods of surface coating were studied, and their resulting coated material was compared to the uncoated material. After a detailed characterization of these materials, electrochemical studies were carried out to evaluate their performance. Finally, our resulting one pot  $\text{LiAlO}_2$ -coated NMC622 has shown to be effective in counteracting NMC capacity degradation and improving the structural stability of the particles, thereby improving their cycle- life.

**Keywords:** Electrochemistry, lithium-ion battery, cathode material, NMC, surface coating,  $\text{LiAlO}_2$ , CSTR, one-pot coating.

# Table des matières

Résumé.....	3
Abstract.....	4
Table des matières.....	5
Liste des tableaux.....	9
Liste des figures.....	10
Liste des sigles et abréviations.....	16
Remerciements.....	23
Chapitre 1 – État de l’art.....	25
1. Contexte énergétique.....	25
2. Évolution de la chimie des batteries.....	27
3. Batteries au lithium-ion et leur fonctionnement.....	30
4. Matériaux d’électrode négative.....	33
4.1. Lithium métal.....	33
4.2. Graphite.....	34
5. Électrolytes.....	35
5.1. Les électrolytes liquides.....	36
5.2. La couche de passivation (SEI).....	38
6. Matériaux d’électrode positive.....	40
6.1. Chalcogénures métalliques.....	40
6.2. Les composés polyanioniques.....	40
6.3. Les oxydes métalliques – Oxyde de métal de transition.....	41
6.3.1. Les matériaux à base de cobalt (LCO).....	41

6.3.2.	Les matériaux à base de nickel (LNO et NCA).....	42
6.3.3.	Les matériaux à base de manganèse (LMO).....	45
6.3.4.	Li(NMC)O <sub>2</sub> .....	48
7.	Modification de surface des NMC.....	51
7.1.	Le dopage.....	51
7.2.	La stratégie cœur-coquille .....	53
7.3.	Revêtement.....	54
8.	Développement du mémoire .....	58
9.	Références bibliographiques.....	60
Chapitre 2 – Méthodologie et principes .....		66
1.	Synthèse .....	66
1.1.	Méthodes de synthèse de NMC.....	66
1.2.	Synthèse de NMC par coprécipitation d’hydroxyde.....	68
1.2.1.	Mécanisme de la réaction .....	70
1.2.2.	Le pH .....	70
1.2.3.	Atmosphère .....	72
1.2.4.	Température.....	73
1.2.5.	Vitesse d’agitation .....	73
1.2.6.	Processus de calcination.....	74
1.3.	Revêtement LiAlO <sub>2</sub> .....	75
1.3.1.	Introduction du précurseur d’aluminium avant ou après le vieillissement du NMC 76	
1.3.2.	Concentration du précurseur et durée de son introduction dans le CSTR .....	77
1.3.3.	Conditions de lithiation et de calcination.....	79

2.	Caractérisations.....	79
2.1.	Caractérisations structurales/microstructurales .....	79
2.1.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	79
2.1.2.	Diffraction des rayons X (DRX).....	81
2.1.3.	Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	87
2.2.	Caractérisations chimiques.....	91
2.2.1.	Spectrométrie d'émission atomique à plasma micro-onde (MP-AES).....	91
2.2.2.	Spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX) .....	93
2.2.3.	Spectrométrie des photoélectrons par rayons X (XPS) .....	95
2.3.	Caractérisations électrochimiques .....	98
2.3.1.	Assemblage des batteries.....	98
2.3.2.	Cyclages galvanostatiques.....	100
2.3.3.	Spectroscopie d'Impédance électrochimique (SIE).....	104
3.	Références.....	107
Chapitre 3 – Revêtement en une seule étape de $\text{LiAlO}_2$ sur des particules d'un matériau d'électrode positive $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ pour batterie aux ions lithium.....		
1.	Résumé.....	112
2.	Abstract .....	115
3.	Introduction.....	115
4.	Experimental .....	117
4.1	Synthesis of cathode materials.....	117
4.2	Characterisation techniques.....	118
5.	Results and discussion.....	120
6.	Conclusions.....	137

7. Author Contributions .....	138
8. Conflicts of interest .....	138
9. Acknowledgements.....	138
10. Notes and references .....	139
Chapitre 4 – Conclusion Générale.....	144



## Liste des tableaux

<b>Tableau 1. 1</b>	Propriétés physico-chimiques des solvants organiques les plus utilisés dans les électrolytes [19]. .....	36
<b>Tableau 1. 2</b>	Propriétés physico-chimiques des sels de lithium électrolytiques [19]. .....	37
<b>Tableau 1. 3</b>	Caractéristiques des composés d'électrode positive à base de métaux de transition ainsi que leurs principales forces et faiblesses [50]. .....	47
<b>Tableau 1. 4</b>	Coefficient de diffusion de NMC622 non revêtu et revêtu de $Al_2O_3$ et de $LiAlO_2$ [70].	57
<b>Table 3.1</b>	Wavelengths used for the analysis of elements of interest with MP-AES.....	119
<b>Table 3.2</b>	Summary of the Rietveld refinement results for coated samples in comparison to pristine sample .....	122
<b>Table 3.3</b>	Elemental composition of the cathode active materials resulting from MP- AES analysis per mol of coated material.....	127

## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b>	Corrélation entre la consommation de carburants fossiles et la concentration de CO <sub>2</sub> dans l'atmosphère [2]. (Adapté de Multon et <i>al.</i> avec l'autorisation de Bernard Multon).....	26
<b>Figure 1.2</b>	Comparaison des technologies de batteries rechargeables en fonction de leurs densités énergétiques massique et volumique [5]. (Adapté de Cha et <i>al.</i> avec l'autorisation de RSC)	27
<b>Figure 1.3</b>	Schéma de fonctionnement d'une batterie aux ions lithium [15]. (Adapté de Ramakumar et <i>al.</i> avec l'autorisation de Elsevier).....	32
<b>Figure 1.4</b>	Micrographie d'une dendrite de lithium [22]. (Adapté de Aurbach et <i>al.</i> avec l'autorisation de IOP Science).....	34
<b>Figure 1.5</b>	Images de microscopie électronique à balayage (MEB) du graphite et illustrations schématiques de sa surface [23]. (Adapté de Asenbauer et <i>al.</i> avec l'autorisation de RSC) .....	35
<b>Figure 1.6</b>	Représentation schématique de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte en mettant en évidence le lien entre ses orbitales moléculaires et les potentiels électrochimiques de l'anode et de la cathode [29]. (Adapté de Wang et <i>al.</i> avec l'autorisation de Springer Nature) .....	39
<b>Figure 1.7</b>	Évolution de la capacité de décharge pour des échantillons de LFP non revêtu par rapports aux LFP revêtus de différentes sources de carbone [33]. (Adapté de Ravet et <i>al.</i> avec l'autorisation de Elsevier).....	41
<b>Figure 1.8</b>	Représentation schématique du mécanisme de dégradation de surface du LNO en mettant en évidence la libération d'oxygène et la migration de Ni [42]. (Adapté de Li et <i>al.</i> avec l'autorisation de ACS Publications) .....	43
<b>Figure 1.9</b>	Représentation schématique du désordre cationique dans les matériaux riches en Ni [44]. (Adapté de Wang et <i>al.</i> avec l'autorisation de Springer Nature).....	44
<b>Figure 1.10</b>	Effet des microfissurations des particules de NCA sur sa capacité spécifique de décharge et sa rétention de capacité du cyclage [46]. (Adapté de Wang et <i>al.</i> avec l'autorisation de ACS Publications).....	45

<b>Figure 1.11</b>	Illustration des trois types structure cristallines ainsi que leur réseau de diffusions du Li <sup>+</sup> [47]. (Adapté de Chakraborty et <i>al.</i> avec l'autorisation de <i>ACS Publications</i> )	46
<b>Figure 1.12</b>	Représentation schématique de la dissolution des ions Mn <sup>2+</sup> dans les électrolytes fluorés [50]. (Adapté de Berhe et <i>al.</i> avec l'autorisation de <i>RSC</i> )	47
	Le Tableau 1.3 regroupe les principales forces et faiblesse des cathodes à base d'oxydes de métaux de transition abordés.	47
<b>Figure 1.13</b>	Diagramme de phase ternaire du NMC (a) et sa capacité de décharge pour différentes teneurs en nickel (b) [47]. (Adapté de Chakraborty et <i>al.</i> avec l'autorisation de <i>ACS Publications</i> )	49
<b>Figure 1.14</b>	Représentation schématique de la formation des composés résiduels de lithium à la surface des oxydes riches en nickel [55]. (Adapté de Doo et <i>al.</i> avec l'autorisation de <i>ACS Publications</i> )	51
<b>Figure 1.15</b>	Capacités de décharge d'électrode NMC811 non revêtu par rapport à des NMC811 avec dopage cationique [57]. (Adapté de Weigel et <i>al.</i> avec l'autorisation de <i>ACS Publications</i> )	52
<b>Figure 1.16</b>	Représentation schématique d'une particule NMC à (a) cœur et deux coquilles avec des compositions dont la teneur en nickel diminue, (b) gradient de concentration [59]. (Adapté de Teichert, et <i>al.</i> avec l'autorisation de <i>MDPI Journals</i> )	54
<b>Figure 1.17</b>	Représentation schématique des revêtements Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et LiAlO <sub>2</sub> sur des particules de NMC [70]. (Adapté de Liu, et <i>al.</i> avec l'autorisation de <i>Elsevier</i> )	56
<b>Figure 2.1</b>	Montage de la synthèse par co-précipitation d'hydroxyde en utilisant un CSTR.	68
<b>Figure 2.2</b>	Images de microscope optique à balayage montrant l'effet du pH sur la morphologie des particules d'hydroxyde de NMC synthétisées à (a) pH 11.4 et (b) pH 10.8.	71
	La technique de microscopie électronique à balayage est présentée dans la partie 2.1.1.	71
<b>Figure 2.3</b>	Représentation schématique d'hydroxyde Ni <sub>x</sub> Mn <sub>1-x</sub> (OH) <sub>2</sub> , les Me(OH) <sub>2</sub> sont représentés par des couches, les anions sulfates et les molécules d'eau sont représentés par des cercles et la phase spinelle est représentée par un cube (a) synthèse sous azote ou (b) formation de la phase LDH, (c), formation des phases LDH et spinelle, (d) formation de la phase spinelle [12] lors de la synthèse sous air. (Adapté de Zhou, et <i>al.</i> avec l'autorisation de <i>ACS Publications</i> )	72

<b>Figure 2.4</b>	Images de microscope optique à balayage montrant l'effet de la vitesse d'agitation sur la taille et la forme des particules d'hydroxyde de NMC non revêtu synthétisées à (a) 1000rpm et (b)1500 rpm. ....	74
<b>Figure 2.5</b>	Images de microscope électronique à balayage montrant l'effet du deuxième plateau de calcination sur la taille des particules primaires des oxydes de NMC synthétisés à (a) 750°C, (b) 850°C et (c) 950°C.....	74
<b>Figure 2.6</b>	Représentation schématique des techniques de revêtement conventionnelles [17]. (Adapté de Xiao, et <i>al.</i> avec l'autorisation de <i>John Wiley and Sons</i> ) .....	75
<b>Figure 2.7</b>	(a) Procédure générale suivie pour effectuer les revêtements à la surface du NMC, (b) Procédure de revêtement en une seule étape développée dans ce travail. ....	76
<b>Figure 2.8</b>	Images de microscopie électronique à balayage de deux synthèses dont le revêtement a été effectué (a) avant, (b) après le vieillissement du NMC. Concentration du précurseur d'aluminium 2M et durée d'introduction d'une heure pour chacune des synthèses.	
77		
<b>Figure 2.9</b>	Images de microscopie électronique à balayage de synthèses de NMC revêtu de Al(OH) <sub>3</sub> dont la concentration du précurseur d'aluminium est de 2M et le temps d'introduction variant entre (a) 0 min (NMC non revêtu), (b) 30 minutes, (c) 1 heure et (d) 2 heures, avant le vieillissement du NMC.....	78
<b>Figure 2.10</b>	Images de microscopie électronique à balayage de synthèses de NMC revêtu de Al(OH) <sub>3</sub> dont le temps d'introduction du précurseur est de 2 heures et une concentration variante entre a) 2M, b) 1M et c) 0,5M, avant le vieillissement du NMC.....	78
<b>Figure 2.11</b>	Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage [20]. (Adapté de J.L Martin et al.).....	80
<b>Figure 2.12</b>	Suivi de l'évolution des particules du précurseur de NMC non revêtu en fonction du temps, lors de sa synthèse au CSTR. ....	81
<b>Figure 2.13</b>	Représentation de la géométrie hexagonale du Li(NMC)O <sub>2</sub> avec une symétrie R-3m [21]. (Adapté de Garcia et <i>al.</i> avec l'autorisation de <i>ACS Publications</i> ) .....	83
<b>Figure 2.14</b>	Représentation schématique des interférences constructives et destructives à l'origine de la loi de Bragg [23]. (Adapté de Chekour et <i>al.</i> ).....	84

<b>Figure 2.15</b>	Patron de diffraction de la poudre $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ non revêtu synthétisée, les réflexions du patron sont indexées de leurs familles de plans (hkl) correspondantes. ....	85
<b>Figure 2.16</b>	Représentation schématique de la levée de dégénérescence des états de spins nucléaires après l'application d'un champ magnétique [25]. (Adapté de Savignac et <i>al.</i> ) .....	88
<b>Figure 2.17</b>	Représentation schématique de la modification de direction du vecteur aimantation $M_0$ , suite à la perturbation $B_1$ [26]. (Adapté de Chazel et <i>al.</i> ).....	88
<b>Figure 2.18</b>	(a) Application d'une impulsion de radiofréquence suivie de l'acquisition du signal de précession libre et obtention du spectre RMN par la transformation de Fourier [28]. (b) Temps de relaxation T1 et T2 en fonction de la taille des particules étudiées [29]. (Adapté de Alloul et Pagès et <i>al.</i> )	89
<b>Figure 2.19</b>	Représentation schématique de la rotation à l'angle magique [33]. (Adapté de Dabachi et <i>al.</i> )	90
<b>Figure 2.20</b>	Représentation schématique du spectromètre MP-AES [40]. (Adapté de la brochure de <i>Agilent</i> ) .....	92
<b>Figure 2.21</b>	Représentation schématique du processus de génération des rayons X en EDX [43]. (Adapté de Olszak-Humienik et <i>al.</i> avec l'autorisation de <i>Elsevier</i> ).....	94
<b>Figure 2.22</b>	(a) Imagerie MEB d'un oxyde de NMC revêtu, provenant d'une synthèse où 2M de précurseur d'aluminium sont introduit pendant 1h avant le vieillissement du NMC, le cercle en jaune correspond à la zone analysée par EDX. (b) Résultats quantitatifs des éléments détectés dans la zone analysée. (c) Imagerie EDX montrant la distribution du Ni, Mn, Co et Al. (d) Spectre EDX.	95
<b>Figure 2.23</b>	Représentation schématique d'un spectromètre de photoélectrons par rayons X [47]. (Adapté d'une brochure du <i>SRC Spectra Research Corporation</i> ) .....	96
<b>Figure 2.24</b>	Représentation schématique du phénomène de photoémission [49]. (Adapté de Fauquier et <i>al.</i> )	97
<b>Figure 2.25</b>	Représentation schématique de l'assemblage d'une pile bouton [51]. (Adapté de Skare et <i>al.</i> )	99
<b>Figure 2.26</b>	Représentation schématique de l'assemblage d'une Swagelok à trois électrodes [52]. (Adapté de Xu Liu et <i>al.</i> avec l'autorisation de <i>Elsevier</i> ) .....	100

<b>Figure 2.27</b>	Cyclage galvanostatique d'une électrode de NMC622 non revêtu dans une plage de potentiel allant de 3,0 à 4,2 V vs Li <sup>+</sup> /Li. ....	101
<b>Figure 2.28</b>	Représentation schématique du déphasage du courant en réponse à l'application d'un potentiel [58]. (Adapté d'une brochure de <i>Gamry Instruments</i> ) .....	104
<b>Figure 2.29</b>	Diagramme Nyquist d'une électrode de NMC revêtu de LiAlO <sub>2</sub> (NMC-A) après 100 cycles. ....	106
<b>Figure 2.30</b>	Modèle du circuit équivalent. ....	106
<b>Figure 3.1</b>	Graphical abstract .....	114
<b>Figure 3.2</b>	Synthesis process for different Al(OH) <sub>3</sub> -coated Ni <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.2</sub> Co <sub>0.2</sub> (OH) <sub>2</sub> precursor samples .....	118
<b>Figure 3.3</b>	Synthesis process for LiAlO <sub>2</sub> -coated Li[Ni <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.2</sub> Co <sub>0.2</sub> ]O <sub>2</sub> .....	118
<b>Figure 3.4</b>	XRD Patterns of NMC-P, NMC-A and NMC-B (a) and, the zoom plot of the region showing the main LiAlO <sub>2</sub> peaks (b) .....	121
<b>Figure 3.5</b>	SEM micrographs of NMC-P (a, d), NMC-A (b, e) and NMC-B (c, f) at 10kV. SEM/EDX mapping of NMC-A (g, h) and NMC-B (i,j). ....	125
<b>Figure 3.6</b>	SEM of a cross-sectioned NMC-B particle (a), the dotted lines represent the LiAlO <sub>2</sub> coating layer. The framed region shows a zoom on the LiAlO <sub>2</sub> coating layer (b). Cross-section of another NMC-B particle (c). The framed region shows a zoom on the LiAlO <sub>2</sub> coating layer (d and e). ....	126
<b>Figure 3.7</b>	XPS Survey spectra (a). Contribution of Ni and Al found on the surface of coated samples (b). O 1s spectra (c). Ni 3p and Al 2p XPS spectra of NMC-P (d), NMC-A (e) and NMC-B (f). ....	128
<b>Figure 3.8</b>	<sup>27</sup> Al MAS NMR spectra of coated samples. Diamagnetic Al species at the particle's surface (a). Paramagnetic Al <sup>3+</sup> diffused from the surface to the lattice core (b). The zoom-in plot of the diamagnetic region (c) and the paramagnetic region (d).....	129
<b>Figure 3.9</b>	Electrochemical performances of various samples at room temperature from 3.0 V to 4.2V vs Li <sup>+</sup> /Li (a). Charge/discharge curves for NMC-P (b), NMC-A (c) and NMC- B (d).....	131

**Figure 3.10** Electrochemical performance at high temperature 45°C from 3.0V to 4.2V vs Li+/Li (a), at room temperature and high potential window from 3.0 to 4.4V vs Li+/Li (b). Rate capability (c). 132

**Figure 3.11** Nyquist plot of NMC-P, NMC-A and NMC-B electrodes before cycling (a), and after 100 cycles (b). Column graph for the cathode electrolyte interphase resistance (c) and the charge-transfer resistance (d), before and after cycling.....134

## Liste des sigles et abréviations

<b>A</b>	Ampère
<b>a</b>	Paramètre de maille
<b><math>\alpha</math></b>	Paramètre de maille XRD <b>ou</b> niveau énergétique favorable en RMN <b>ou</b> phase d'un matériau
<b>Å</b>	Angström
<b>AEPT</b>	Approvisionnement en énergie primaire totale
<b>al.</b>	Alter
<b>b</b>	Paramètre de maille
<b>B<sub>0</sub></b>	Champs magnétique externe
<b>B<sub>1</sub></b>	Impulsion de radiofréquence
<b>BSE</b>	<i>Électron rétrodiffusé (Back Scattered Electrons)</i>
<b>c</b>	Paramètre de maille ou centi
<b>C</b>	Celsius <b>ou</b> vitesse de charge <b>ou</b> nombre de contraintes appliquées en Rietveld <b>ou</b> élément à phase constante du circuit équivalent
<b>CB</b>	Noir de carbone (Carbon Black)
<b>CCD</b>	Capteur photographique (Charge Coupled Device)
<b>CEI</b>	Interface électrolytique cathodique (Cathode Electrolyte Interphase)
<b>cP</b>	Centipoise
<b>CSTR</b>	Réacteur à cuve sous agitation continue ( <i>Continuous Stirred Tank Reactor</i> )
<b>CT</b>	Transfert de charge
<b>d</b>	Distance interréticulaire dans la loi de Bragg
<b>D</b>	Vitesse de décharge
<b>DCS</b>	Calorimétrie différentielle à balayage



<b>DEC</b>	Carbonate de diéthyle
<b><math>D_{Li^+}</math></b>	Coefficient de diffusion de l'ion $Li^+$
<b>DMC</b>	Carbonate de diméthyle
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>dt</b>	Intervalle de temps
<b>e</b>	Charge électronique
<b><math>E_{\text{photon}}</math></b>	Énergie du faisceau incident des rayons X
<b>EC</b>	Carbonate d'éthyle
<b><math>E_c</math></b>	Énergie cinétique des électrons éjectés
<b><math>E_{c, \text{mes}}</math></b>	Énergie cinétique du photoélectron mesurée
<b>EDX</b>	Spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X
<b><math>E_g</math></b>	Énergie HOMO-LUMO
<b><math>E_L</math></b>	Énergie de liaison
<b>EMC</b>	Carbonate de méthyle
<b>ET</b>	Everhart-Thornley
<b>etc</b>	et cetera
<b>eV</b>	Électronvolt
<b>F</b>	Constante de Faraday.
<b>f</b>	Fréquence
<b>FEC</b>	Carbonate de fluoroéthylène
<b>FEG</b>	Pistolet à émission électronique de champ (Fied emission gun)
<b>g</b>	Gramme
<b><math>\gamma</math></b>	Paramètre de maille <b>ou</b> phase d'un matériau
<b>h</b>	Constante de Planck <b>ou</b> indice de Miller <b>ou</b> heure
<b>HOMO</b>	Plus haute orbitale moléculaire occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)

<b>I</b>	Courant
<b>I<sub>0</sub></b>	Amplitude du courant
<b>INN</b>	<i>Investing News Network</i>
<b>J</b>	Joule
<b>k</b>	Indice de Miller ou kilo
<b>K</b>	Kelvin
<b>L</b>	Litre
<b>l</b>	Indice de Miller
<b>LCO</b>	LiCoO <sub>2</sub>
<b>LDH</b>	<i>Layered Double Hydroxide</i>
<b>LFP</b>	LiFePO <sub>4</sub>
<b>LITFSI</b>	Bis(trifluorométhane)sulfonimide de lithium (LiC <sub>2</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> )
<b>LMO</b>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>LNO</b>	LiNiO <sub>2</sub>
<b>LUMO</b>	Plus basse orbitale moléculaire inoccupée (Lowest Unoccupied Orbital Molecular Orbital)
<b>M</b>	Unité de concentration Molaire (mol/L) <b>ou</b> masse molaire du matériau actif
<b>m</b>	Masse de matériau actif <b>ou</b> mètre <b>ou</b> milli
<b>M<sub>0</sub></b>	Aimantation nucléaire macroscopique
<b>MA</b>	Matière active
<b>MAS</b>	Rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning)
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>min</b>	Minute
<b>MP-AES</b>	Spectroscopie d'émission atomique par plasma micro-ondes
<b>N</b>	Nombre total d'observations pour l'affinement de Rietveld
<b>n</b>	Nombre de d'électrons échangés <b>ou</b> nano <b>ou</b> ordre de diffraction

<b>NCA</b>	LiNiCoAlO <sub>2</sub>
<b>NMC</b>	LiNi <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> Co <sub>1-x-y</sub> O <sub>2</sub> ou Ni <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> Co <sub>1-x-y</sub> (OH) <sub>2</sub>
<b>NMP</b>	N-méthyl-2-pyrrolidone
<b>∅</b>	Coefficient multiplicatif
<b>P</b>	Nombre de paramètre à affiner en Rietveld
<b>PC</b>	Carbonate de propylène
<b>PDMS</b>	Polydiméthylesiloxane
<b>PE</b>	Polyéthylène
<b>PP</b>	Polypropylène
<b>ppm</b>	Concentration en partie par million
<b>PVDF</b>	Polyfluorure de vinylidène
<b>Q</b>	Capacité
<b>Q<sub>th</sub></b>	Capacité spécifique théorique
<b>r</b>	Rayon
<b>R</b>	Résistance
<b>R<sub>exp</sub></b>	Facteur de profil attendu (Expected factor) en Rietveld
<b>R<sub>f</sub></b>	Efficacité coulombique, rendement faradique en cyclage
<b>RMN</b>	Résonnance magnétique nucléaire du solide
<b>rpm</b>	Unité de rotation par minute
<b>R<sub>wp</sub></b>	Facteur de fiabilité pondéré (Weighted reliability factor) en Rietveld
<b>S</b>	Siemens <b>ou</b> solution
<b>SE</b>	<i>Électron secondaire (Secondary Electrons)</i>
<b>SEI</b>	Interface solide/électrolyte (Solid/Electrolyte Interface)
<b>SIE</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<b>t</b>	Temps
<b>T1</b>	Relaxation spin-réseau

<b>T<sub>2</sub></b>	Relaxation spin-spin
<b>T<sub>b</sub></b>	Point d'ébullition
<b>T<sub>f</sub></b>	Point éclair
<b>T<sub>m</sub></b>	Point de fusion
<b>USD</b>	Dollar américain
<b>V</b>	Potentiel <b>ou</b> unité de Volt
<b>V<sub>0</sub></b>	Amplitude du potentiel
<b>VC</b>	Carbonate de vinylène
<b>V<sub>oc</sub></b>	Voltage à circuit ouvert (Open-circuit voltage)
<b>vs</b>	Par rapport à (versus)
<b>W</b>	Impédance de Warburg
<b>XPS</b>	Spectrométrie des photoélectrons X
<b>y<sub>calc</sub></b>	Intensité calculée en Rietveld
<b>y<sub>obs</sub></b>	Intensité observée en Rietveld
<b>z</b>	Nombre de moles d'électrons échangés par mol
<b>Z</b>	Impédance
<b>Z'</b>	Partie réelle de l'impédance
<b>Z''</b>	Partie imaginaire de l'impédance
<b>β</b>	Paramètre de maille XRD <b>ou</b> niveau énergétique défavorable
<b>Δ<sub>r</sub>G</b>	Énergie libre de Gibbs
<b>ε</b>	Constante diélectrique
<b>η</b>	Viscosité
<b>θ</b>	Demi-angle entre le faisceau incident et le détecteur XRD <b>ou</b> angle de la phase entre le potentiel et le courant
<b>λ</b>	Longueur d'onde
<b>ν</b>	Fréquence du photon incident
<b>σ</b>	Conductivité <b>ou</b> incertitude expérimentale

$\Phi_{\text{éch}}$	Travail de sortie de l'échantillon
$\Phi_{\text{spec}}$	Travail de sortie du spectromètre
$\chi$	Goodness of Fit (Gof)
$\omega$	Fréquence angulaire <b>ou</b> pondération statique
% v/v	Concentration en pourcentage volumique
% w.t	Concentration en pourcentage massique
°	Degrés
$\mu$	Micro
$\mu_a$	Potentiel électrochimique de l'électrode négative
$\mu_c$	Potentiel électrochimique de l'électrode positive

*“Une personne qui n'a jamais commis d'erreurs n'a jamais tenté d'innover.”*

*Albert Einstein*

## Remerciements

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse, Mickael Dollé. Mon histoire avec l'électrochimie a débuté en 2018, lorsque vous m'avez approché dans un laboratoire du pavillon Roger Gaudry pour me proposer un stage au LCES. Je prends un moment pour vous remercier de m'avoir choisi pour cette opportunité. Votre confiance en moi m'a motivée à travailler dur, à persévérer et à donner le meilleur de moi-même. L'expérience que j'avais vécue m'a permis de développer mes compétences ainsi que mon intérêt pour ce domaine, l'électrochimie du solide. Mon retour au laboratoire pour un projet de maîtrise témoigne toute ma gratitude et ma reconnaissance. Vos conseils et votre expertise m'ont permis de réaliser un travail que je suis fière de présenter. Votre temps et votre patience m'ont permis d'atteindre mes objectifs académiques. Puis, votre mentorat et votre inspiration ont eu un impact positif sur ma vie personnelle et professionnelle. Merci.

Merci aux personnes avec qui j'ai collaboré pendant ma maîtrise. Je remercie Gael Coquil qui a été une des merveilleuses expériences pendant mon parcours. Il a été un scientifique exemplaire sur toute la ligne! Je remercie Mathieu Charbonneau pour ses conseils et sa passation d'expertise du réacteur. Denis Mankovsky n'est intervenu que plus tard dans ma maîtrise, mais en a bien contribué avec plusieurs courriels en mode "*rocking chair*". Je remercie Amrita Ghose et Gabrielle Foran pour leur aide avec l'affinement Rietveld et la RMN. Je remercie Steeve Rousselot et David Lepage pour leurs connaissances et leurs disponibilités. Je remercie Thierry Maris et Daniel Chartrand pour leur aide avec les mesures XRD. Je remercie Christophe Chabanier pour son aide avec les mesures XPS. Merci.

Je témoigne ma gratitude à mon autre famille, le LCES. Votre soutien, votre expertise et votre collaboration ont été essentiels pour la réussite de notre recherche. Je suis particulièrement reconnaissante pour votre soutien mutuel et votre écoute qui ont été des éléments clés pour maintenir un environnement de travail positif et productif. Merci.

Je remercie ma famille pour son soutien inconditionnel, son amour, ses conseils et ses encouragements qui ont été un véritable moteur de motivation. Je suis particulièrement reconnaissante pour les sacrifices que vous avez faits pour m'aider à poursuivre mes rêves. Je ne pourrais jamais vous remercier assez pour l'enseignement que vous m'avez transmis dont vos valeurs, votre éthique de travail et votre détermination. Merci.

J'aimerais également souligner le soutien financier par une subvention du Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et du ministère de l'Économie, de l'innovation et de l'énergie, par l'intermédiaire de l'organisme InnovÉÉ.

Enfin, merci à la Faculté des sciences de l'Université de Montréal pour leur soutien financier qui m'a permis de présenter mes résultats devant une audience d'envergure internationale lors du 241<sup>e</sup> congrès du Electrochemical Society (ECS) à Vancouver.

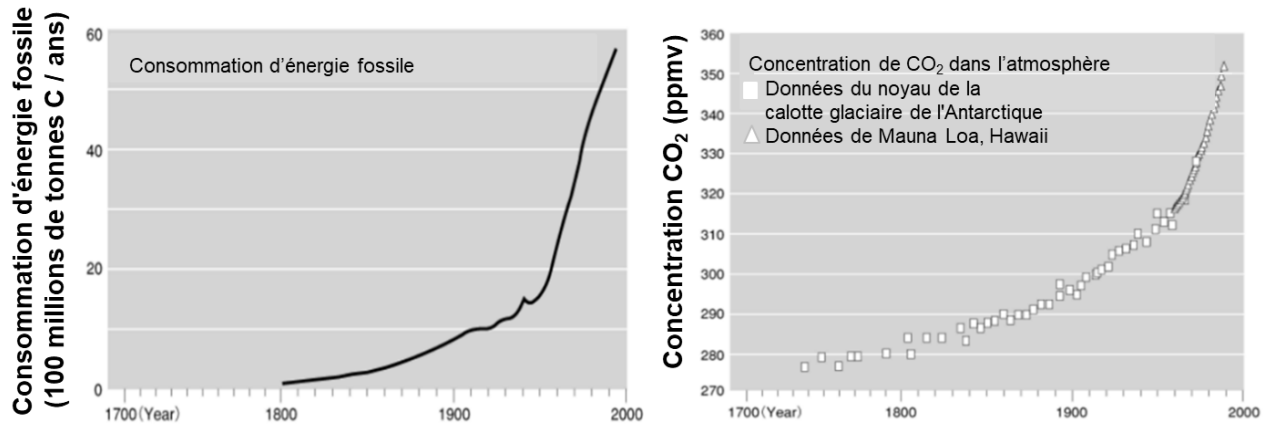


# Chapitre 1 – État de l’art

## 1. Contexte énergétique

Un des évènements les plus marquants de cette année 2022 est le bouleversement géopolitique dû à la guerre russo-ukrainienne. Parmi les conséquences ressenties est notre dépendance de l’énergie. Il est bien connu que la consommation mondiale d’énergie augmente chaque année et on se retrouve encore à l’ère où les énergies fossiles non renouvelables occupent une place prédominante. D’après le cahier d’information sur l’énergie de Ressources naturelles Canada 2019, l’approvisionnement en énergie primaire totale (AEPT) en 2019 est composé à 81% de combustibles fossiles (pétrole 31%, charbon 27% et le gaz naturel 23%), à 14% d’énergies renouvelables et à 5% de nucléaire [1].

Cette dépendance en énergie fossiles produit son lot d’effets secondaires et perturbations environnementales qui, pour l’instant, sont inévitables. En effet, l’utilisation des combustibles fossiles présente de nombreux inconvénients tels que la libération de particules nocives (dioxyde de soufre et métaux lourds) et des gaz à effet de serre dans l’atmosphère, la hausse continue des températures moyennes de la planète et l’épuisement des réserves naturelles. Une étude a démontré l’impact des activités humaines en corrélant la consommation de carburants fossiles à la concentration de CO<sub>2</sub> dans l’atmosphère. La corrélation était surprenante, tel que schématisé sur la Figure 1.1, les données collectées présentent des profils identiques [2].



**Figure 1.1** Corrélation entre la consommation de carburants fossiles et la concentration de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère [2]. (Adapté de Multon et *al.* avec l'autorisation de Bernard Multon)

Notre urgence climatique actuelle a comme premier combat la décarbonisation de l'intégralité de nos usages, en délaissant les combustibles fossiles au profit des énergies renouvelables : solaire, éolienne, hydraulique et géothermique.

En plus d'être nombreuses, ces énergies renouvelables existent en quantité illimitée, elles permettent de retrouver une stabilité climatique et environnementale et génèrent peu de déchets. Toutefois, elles présentent l'inconvénient d'être inconstantes et intermittentes puisqu'elles peuvent dépendre de la saison et du climat.

Le meilleur moyen qui permet de palier à l'intermittence de certaines des énergies renouvelables est le stockage électrochimique de l'énergie, permettant de conserver et de convertir l'énergie électrique en énergie chimique au moyen de batteries, entre autres [3].

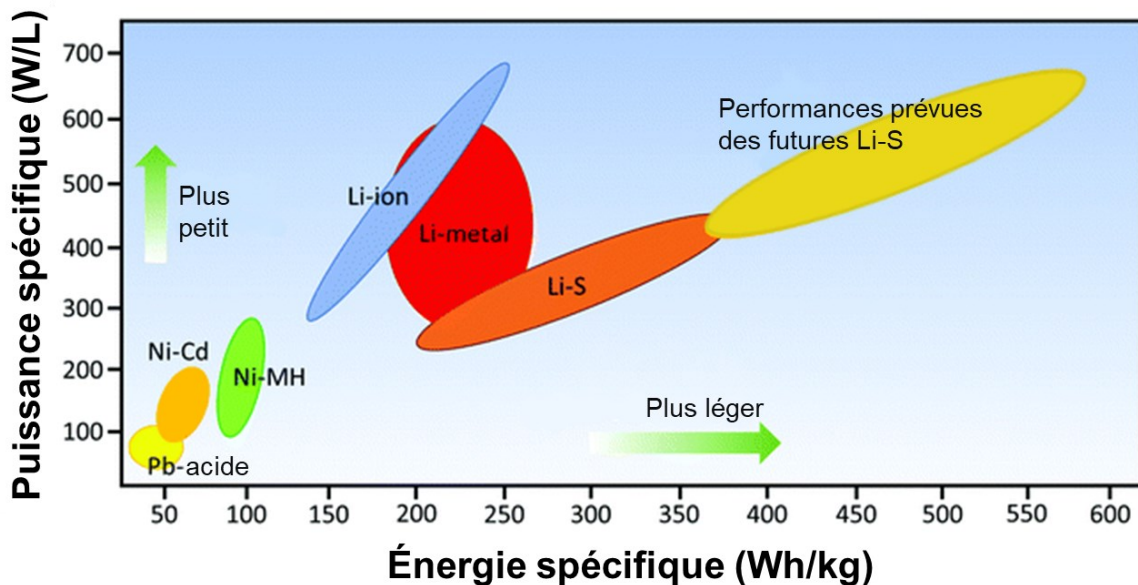
Parmi tous les types de batteries développées au fil du temps, les batteries au lithium ion occupent une place considérable dans la société actuelle. En effet, elles alimentent la majorité des dispositifs qu'on utilise dans notre vie quotidienne, tels que les téléphones, les appareils ordinateurs portables et les véhicules électriques ou hybrides.

Avec la flambée des prix du pétrole, les consommateurs sont motivés à la possession de véhicules électriques. D'ailleurs, en 2021, les ventes ont explosé de 189% en Chine, de 157% en Europe et de 94% aux États-Unis, selon *Investing News Network* (INN) [4]. En tenant compte de la demande

croissante de ces batteries, l'industrie des véhicules électriques considère consciencieusement l'abondance et le prix des matières premières utilisées, ainsi que les procédés de fabrication de chaque compartiment de la batterie. Un des enjeux les plus importants pour l'industrie des véhicules électriques est la réduction massive du coût des matériaux de l'électrode positive en diminuant les concentrations de cobalt, celui-ci étant rare, coûteux et provenant d'une chaîne d'approvisionnement instable.

## 2. Évolution de la chimie des batteries

L'évolution de la chimie des batteries avait toujours pour objectif l'augmentation des densités massiques d'énergie et de puissance afin d'obtenir des dispositifs plus compacts et plus légers, tel que schématisé sur la Figure 1.2. Chacune de ces technologies a présenté des points forts ainsi que des points faibles, et certaines d'entre elles ont trouvé des applications sur le marché.



**Figure 1.2** Comparaison des technologies de batteries rechargeables en fonction de leurs densités énergétiques massique et volumique [5]. (Adapté de Cha et *al.* avec l'autorisation de RSC)

Le préluce de l'invention de la batterie est profusément attribué au physicien *Luigi Galvani* en **1785**. Dans une expérience, il avait mis en contact un fil de cuivre et un fil de fer sur des cuisses d'une grenouille et il avait observé une contraction musculaire de la cuisse. Galvani avait alors

supposé l'existence d'une *électricité animale* ou *fluide vitale* comme une énergie propre au tissus animaux, passant à travers les métaux utilisés, les nerfs et les muscles de l'animal [6].

*Alessandro Volta* avait réfuté cette théorie en **1797**, en montrant qu'un corps animal n'est pas nécessaire pour produire de l'électricité, mais plutôt la mise en contact de deux métaux de natures différentes [7, 8]. *Volta* avait conçu sa première pile en **1799**, en empilant des disques de métal, cuivre et zinc, et il les avait séparés par des disques de cartons imbibés d'eau salée. En reliant les deux extrémités du dispositif par des fils métalliques, il produisait une électricité exploitable. Sans y mettre des mots, *Volta* avait construit une pile classique, comme nous la connaissons aujourd'hui, avec une électrode positive, une électrode négative, un électrolyte et un circuit électrique externe [8].

Après plusieurs essais, la pile de *Volta* révélait quelques problèmes tels que la formation de bulle d'hydrogène et la décomposition de l'eau à la surface des disques métalliques. Ceci engendrait l'augmentation de la résistance interne de la pile et par conséquent la diminution de tension utilisable. En **1836**, *John Daniell* avait repensé la pile de *Volta* pour proposer un meilleur modèle pouvant minimiser cette résistance en diminuant la surface de contact[8, 9]. Il avait remplacé les différents disques par un seul cylindre de cuivre et un autre de zinc et il les avait reliés par un pont salin. Ensuite, en **1866**, *Georges Leclanché* avait proposé un autre modèle, la pile saline, pouvant minimiser cette résistance par l'intermédiaire d'une réaction chimique entre le dioxyde de manganèse et les ions hydrogène de l'eau [8, 10]. La pile saline de *Leclanché* est constituée d'une électrode en graphite entourée d'un mélange de dioxyde de manganèse et d'une électrode de zinc, toutes les deux plongées dans une solution de chlorure d'ammonium [8].

On distingue deux types de cellules, soient primaire et secondaire. Les piles "primaires" sont des cellules où leur réaction de charge n'est pas réversible, on dit qu'elles sont *non-rechargeables*, tels que celles qui ont été présentées jusqu'à maintenant. Les batteries "secondaires" sont des cellules où leur réaction de charge est réversible, on dit qu'elles sont *rechargeables*.

Après la pile saline de *Leclanché*, plusieurs technologies de piles s'en suivirent avec un point en commun, le fait qu'elles soient non-rechargeables. Ce n'est qu'en **1859** que la première pile rechargeable soit mise en place par *Gaston Planté*. Il s'agit d'une pile à base d'électrode de plomb

en milieu acide. Elle fonctionne grâce à l'oxydation du plomb métallique et à la réduction du dioxyde de plomb,  $PbO_2$ . Ce type de batterie est encore utilisé aujourd'hui pour alimenter le démarreur électrique des véhicules à moteur à combustion interne. Ayant comme inconvénients une durée de vie limitée et une puissance faible, la batterie plomb-acide avait été remplacée par un accumulateur alcalin au nickel [8, 11]. En **1901**, les premières batteries rechargeables nickel-cadmium (Jungner) ont été commercialisées. Celles-ci utilisent le cadmium métallique comme matériau d'électrode négative et l'oxyhydroxyde de nickel comme électrode positive dans un électrolyte composé d'hydroxyde de potassium, dans lequel circulent les ions  $H^+$  dans un milieu basique. Plus tard, en **1990** les batteries Ni-Cd ont laissé place à une batterie fonctionnant avec un couple moins toxique, la batterie nickel-hydrure métallique. Celle-ci fonctionne aussi par l'insertion réversible d'ions  $H^+$  dans un milieu basique dans le matériau d'électrode positive, l'oxyhydroxyde de nickel. À partir des années **2000**, les batteries au lithium remplacent la majorité des types de batteries qui ont existées pour faire fonctionner des véhicules hybrides et électriques [8].

Plusieurs travaux préliminaires ont été effectués en utilisant du lithium métal en tant qu'électrode négative et du dioxyde de manganèse en tant qu'électrode positive. Toutefois, ce type de batterie représentait un système non réversible en raison de la structure de l'électrode positive qui permettait l'insertion du lithium et pas sa désinsertion [8].

Un axe de recherche s'est distingué afin de remettre les systèmes rechargeables dans les batteries soit par l'implémentation de matériaux d'intercalation tant au niveau de l'électrode positive qu'à l'électrode négative. De ce fait, l'utilisation du lithium métal diminue pour donner naissance à un matériau permettant d'insérer et de désinsérer des ions invités, soit le carbone utilisé comme électrode négative. Quant à l'électrode positive, le choix des matériaux s'est orienté vers les oxydes de lithium-cobalt [12]. Les *ions invités* utilisés dans ces batteries sont les ions  $Li^+$ , d'où l'appellation *batteries au lithium-ion*. La première batterie au lithium-ion a été commercialisée par la compagnie *Sony Energytech*. Celle-ci a combiné une électrode négative à base de graphite à une électrode positive à base d'oxyde de cobalt lithié, dans un électrolyte à base de  $LiPF_6$  dissous dans des carbonates organiques. Les recherches se sont axées sur le développement des

matériaux d'électrodes positive et négative ainsi que l'électrolyte pour améliorer les performances des batteries au lithium-ion.

D'après la Figure 1.2, les batteries lithium-soufre (Li-S) sont les plus performantes, avec une énergie spécifique pouvant atteindre  $600 \text{ Wh.kg}^{-1}$ . Elles permettent d'offrir une capacité théorique supérieure d'un ordre de grandeur à celle des cathodes d'oxydes de métaux de transition, soit  $1672 \text{ mAh.g}^{-1}$  [5].

Les batteries Li-S sont généralement constituées d'une électrode négative à base de lithium métal et d'une électrode positive à base de soufre. Lors de la décharge, une oxydation du lithium métallique a lieu pour la formation des ions lithium. Ces ions lithium se déplacent vers la cathode pour réduire le soufre et former le  $\text{Li}_2\text{S}$ . Lors de la charge, les processus inverses ont lieu, soient l'oxydation du  $\text{Li}_2\text{S}$  et la réduction du lithium métallique [5].

Cependant le développement commercial des batteries Li-S a été entravé par plusieurs obstacles. En effet, lors du processus de décharge, la réaction du lithium avec le soufre forme des polysulfures solubles dans l'électrolyte, ce qui créent un mouvement de navette entre les électrodes. Ceci provoque des changements volumiques et structurels considérables. Aussi, ces batteries présentent la formation de dendrites de lithium réduisant leur sécurité. D'autre part, le soufre est un matériau isolant dont la conductivité électrique est de l'ordre de  $10^{-30} \text{ S.cm}^{-1}$ , ce qui restreint les transferts d'électrons pendant le cyclage [5].

Les batterie Li-S ont été conçues pour la première fois en 1960. Cependant, les batteries au lithium-ion ont rapidement dominé le marché, remettant en question les recherches sur les batteries Li-S jusqu'aux années 2000. La persévérance des recherches a permis aux technologies Li-S d'émerger en tant qu'alternatives prometteuses [5].

### **3. Batteries au lithium-ion et leur fonctionnement**

Parmi les nombreuses technologies de stockage d'énergie, les batteries aux ions lithium se sont rapidement développés et elles occupent une place prépondérante dans divers domaines tels que l'électronique portable et l'électromobilité.

Les batteries Li-ion sont composées de deux électrodes, une positive et une autre négative, un électrolyte conducteur ionique qui les sépare et un circuit électrique externe qui les relie. Les électrodes, d'une nature et composition différentes, présentent un potentiel chimique qui dépend de leur structure de bande et de la configuration électronique de leurs niveaux d'énergie. Le potentiel fourni par la batterie évolue en fonction de l'état de charge et de décharge par la variation des potentiels chimiques des électrodes.

On définit comme *électrode positive* l'électrode qui présente le plus haut potentiel électrochimique (noté  $\mu_c$ ) et comme *électrode négative* celle qui présente le plus bas potentiel électrochimique (noté  $\mu_a$ ) [13]. La différence de potentiel entre les deux électrodes définit le potentiel de la cellule. Lorsqu'aucun courant ne circule entre les électrodes, la tension en circuit ouvert ( $V_{OC}$ , open-circuit voltage) de cette cellule se définit comme suit [14] :

$$V_{OC} = \frac{(\mu_a - \mu_c)}{e}$$

Avec  $e$  : la charge électronique.

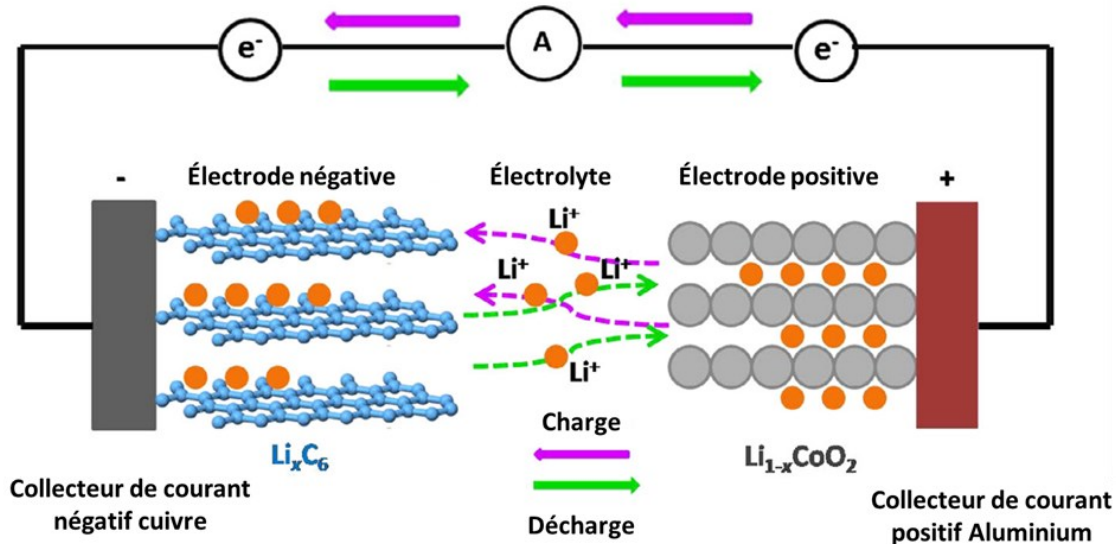
Lors du processus de charge/décharge, le potentiel fourni par la batterie évolue en fonction de la différence entre les potentiels des électrodes. À chaque moment de l'insertion ( $x$ ), il est possible de déterminer l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta_r G(x)$ ) en fonction du potentiel électrochimique d'équilibre ( $V(x)$ ), comme suit :

$$\Delta_r G(x) = -z.F.V(x)$$

Avec  $z$  : le nombre de moles d'électrons échangés par mol et  $F$  : la constante de Faraday.

Lors d'une décharge de batterie, l'espèce électroactive de l'électrode négative joue le rôle de réducteur, elle cèdera ses électrons. À son tour, l'espèce électroactive de l'électrode positive joue le rôle d'oxydant, elle acceptera ces électrons. De ce fait, la décharge représente la circulation des électrons de l'électrode négative vers l'électrode positive, tel que schématisé sur la Figure 1.3. La décharge d'une batterie se produit selon un processus spontané et son énergie de Gibbs est alors négative. Quant à la charge d'une batterie à l'aide d'une source d'énergie externe, c'est le processus inverse qui s'y produit et les électrons circulent de l'électrode positive vers l'électrode

négative. L'énergie libre de Gibbs devient alors positive et la charge de la batterie se produit selon un processus dit "non-spontané", d'où la nécessité de l'application d'une source de courant externe.



**Figure 1.3** Schéma de fonctionnement d'une batterie aux ions lithium [15]. (Adapté de Ramakumar et *al.* avec l'autorisation de Elsevier)

Les électrons circulent dans le circuit électrique qui relie les deux électrodes. En quittant un siège pour se rendre à l'autre, il y aura un déséquilibre de charges, soit un excès d'électrons dans une électrode et un déficit dans l'autre. Afin de rétablir l'équilibre des charges, les ions lithium chargés positivement circulent au sein de l'électrolyte, dans la même direction que celle prise par les électrons. D'ailleurs, ce mode de fonctionnement a été nommé "rocking-chair" par le professeur Michel Armand, en faisant référence aux aller-retours du flux des ions  $\text{Li}^+$  [16].

L'électrolyte assure deux fonctions principales dans une batterie. D'une part, il est considéré comme une source de  $\text{Li}^+$  et il permet la conduction ionique en assurant la migration de ces ions lithium au sein de l'électrolyte. D'autre part, il agit en tant qu'isolant électronique en contraignant les électrons à passer par le circuit externe afin d'alimenter un dispositif [13]. De même, un séparateur est inséré entre les deux électrodes. Il permet d'assurer l'isolation électronique et empêcher le court-circuit de la batterie. Généralement, le séparateur est un polymère poreux composé de polyéthylène (PE) et/ou de polypropylène (PP).



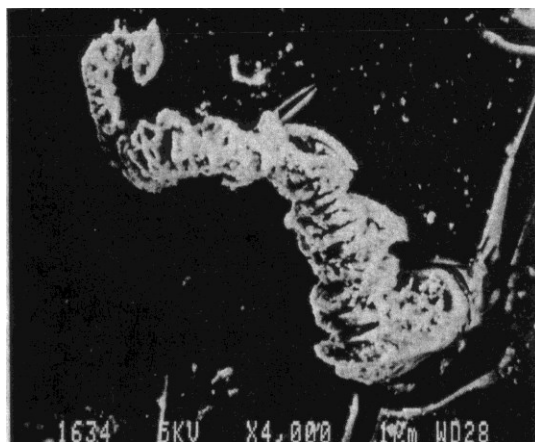
## 4. Matériaux d'électrode négative

### 4.1. Lithium métal

L'utilisation du lithium métal comme matériau d'électrode négative est aujourd'hui toujours considérée comme le "Saint Graal". En effet, il s'agit du métal le plus léger avec une masse molaire de 6,94 g/mol, avec une électrode ayant un bas potentiel électrochimique de -3,045 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène standard (ESH) et il permet de délivrer une capacité théorique très élevée (3860 mAh/g) [17].

Cependant, son bas potentiel se situe en dehors de la fenêtre de stabilité des électrolytes carbonates conventionnels employés dans les batteries rechargeables. Ceci conduit à la formation et à la croissance de dendrites lors du cyclage, Figure 1.4 [18]. Ces dendrites sont des microstructures métalliques, des cristaux de lithium, qui se forment par la réduction électrochimique des ions  $\text{Li}^+$  en  $\text{Li}^0$ , puis se déposent à la surface de l'électrode négative. De nombreux inconvénients sont liés à la croissance des dendrites. D'une part, elles consomment du lithium et engendrent une perte de densité d'énergie. D'autre part, leur croissance perce le séparateur, entraîne un court-circuit interne et peut provoquer des explosions [19-21].

Le lithium métal est souvent employé en laboratoire comme électrode référence ou contre- électrode puisqu'il offre une quantité illimitée de lithium, il est d'ailleurs utilisé comme électrode négative lors de l'assemblage des cellules étudiées dans ce travail.

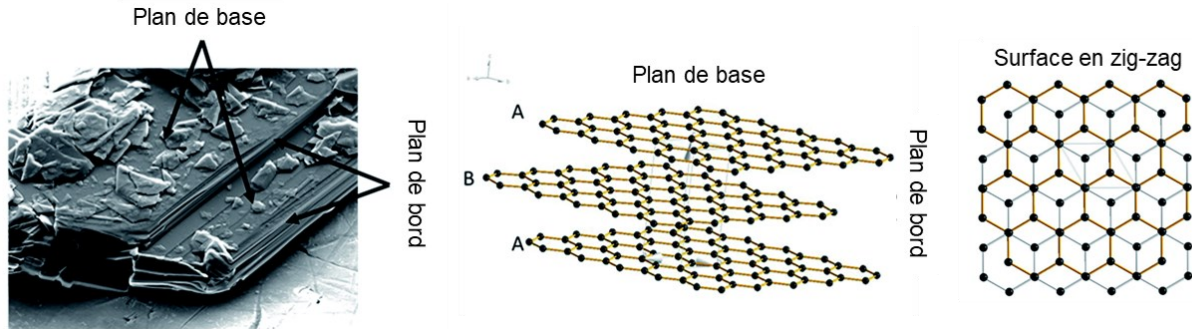


**Figure 1.4** Micrographie d'une dendrite de lithium [22]. (Adapté de Aurbach et *al.* avec l'autorisation de *IOP Science*)

## 4.2. Graphite

Le lithium métal, comme matériau d'électrode négative, a été repensé et remplacé par des composés d'insertion afin de permettre l'insertion et la désinsertion des ions lithium comme : les matériaux carbonés, le  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO), les matériaux à réaction de conversion et les matériaux d'alliage.

Dans les matériaux carbonés, le graphite a fait l'objet de plusieurs études et a connu un succès fulgurant quant à sa commercialisation. En effet, la quasi-totalité des batteries au lithium ion commerciales contiennent du graphite comme matière active d'électrode négative [19]. Le graphite offre plusieurs avantages tels que : (i) un potentiel de fonctionnement bas soit de 0,2 – 0,05V vs Li/Li<sup>+</sup> (ii) un capacité théorique élevée de 372 mAh/g, (iii) une variation volumique ne dépassant pas les 10%, (iv) une faible toxicité et (v) une abondance dans la croûte terrestre. Il se caractérise par sa forme tridimensionnelle ordonnée et est composé de feuillets hexagonaux de graphène empilés régulièrement le long de l'axe c, tel que schématisé sur la Figure 1.5. On retrouve deux types de lien C-C dans sa structure, des liens covalents de type  $\text{sp}^2$  dans le plan et des liens de type Van der Waals en inter-plans (interactions de type  $\pi$ - $\pi$ ). Ces derniers facilitent l'expansion structurale le long de l'axe c, et par conséquent la diffusion du lithium dans les feuillets est améliorée.



**Figure 1.5** Images de microscopie électronique à balayage (MEB) du graphite et illustrations schématiques de sa surface [23]. (Adapté de Asenbauer et *al.* avec l'autorisation de RSC)

Toutefois, le défi majeur avec le graphite a été une perte irréversible de la capacité causée par la co-intercalation du solvant et la décomposition de l'électrolyte organique liquide à la surface du graphite [23], ce qui a abouti à une recherche poussée de formulations d'électrolytes optimisés.

## 5. Électrolytes

L'électrolyte est une composante cruciale dans une cellule électrochimique et il occupe deux rôles principaux soient la conductivité ionique et l'isolation électronique, tel que discuté précédemment.

Il existe quatre grandes familles d'électrolyte soient : liquide, polymère, céramique et hybride. Seuls les électrolytes liquides seront abordés en détails, puisqu'ils ont été utilisés dans l'assemblages des batteries employées dans le cadre de ce projet.

Dans une forme ou une autre, l'électrolyte doit répondre à certaines exigences pour permettre le bon fonctionnement d'une batterie, soient : (i) une conductivité ionique élevée ( $>10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  à température ambiante), (ii) une large fenêtre de potentiel, (iii) une stabilité thermique et électrochimique dans une large gamme de températures et de tensions, (iv) une bonne mouillabilité avec le séparateur et les électrodes, (v) une bonne résistance mécanique pour résister à la croissance des dendrites et il doit être (vi) sécuritaire et non-toxique [24].

## 5.1. Les électrolytes liquides

Les électrolytes liquides se retrouvent dans la plupart des batteries au lithium ion commerciales. Ils présentent plusieurs points forts tels qu'une conductivité ionique élevée ( $>10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ), une faible viscosité ainsi qu'une constante diélectrique intermédiaire ( $\epsilon = 40-90$ ). Toutefois, ils souffrent d'une faible résistance mécanique, d'une faible stabilité thermique et d'une étroite fenêtre de stabilité électrochimique [19].

Généralement, ils sont composés d'un mélange de solvants organiques dans lesquels un sel de lithium y est dissout. Les solvants utilisés doivent présenter une constante diélectrique ( $\epsilon$ ) élevée qui favorise la dissociation du sel de lithium et assure un transport efficace des charges ioniques. D'autre part, ils doivent avoir une faible viscosité ( $\eta$ ) pour augmenter la mobilité des ions  $\text{Li}^+$ . Aussi, il est nécessaire qu'ils maintiennent leur état liquide sur une large gamme de températures, avec un point de fusion ( $T_m$ ) bas et un point d'ébullition ( $T_b$ ) élevé. D'autres facteurs entrent en compte tels que leur sécurité. Ils doivent avoir un point éclair élevé ( $T_f$ ) et une faible toxicité.

Plusieurs solvants de natures chimique et physiques différentes ont été investigués. Généralement, ces solvants appartiennent à la famille des esters ou des éthers organiques aprotiques, le Tableau 1.1 indique certaines propriétés des solvants les plus couramment utilisés.

**Tableau 1. 1** Propriétés physico-chimiques des solvants organiques les plus utilisés dans les électrolytes [19].

Solvant	Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>b</sub> (°C)	$\eta$ (cP)	$\xi$ (25°C)	T <sub>f</sub> (°C)
Carbonate d'éthylène (EC)	88	36,4	248	1,90 (40°C)	89,78	160
Carbonate de propylène (PC)	102	-48,8	242	2,53	64,92	132
Carbonate de diméthyle (DMC)	90	4,6	91	0,59 (20°C)	3,107	18
Carbonate de diéthyle (DEC)	118	-74,3	126	0,75	2,805	31
Carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC)	104	-53	110	0,65	2,958	23.9 [26]

Un mélange d'au moins deux solvants peut être requis afin de jumeler les propriétés qui permettent de respecter les critères précédents. Les composantes de l'électrolyte diffèrent d'un fabricant à un autre. Cependant, les composantes les plus couramment utilisées se sont avérées être le EC en tant que solvant, le LiPF<sub>6</sub> en tant que sel de lithium, auxquels un ou plusieurs carbonates linéaires sont rajoutés en tant que co-solvant (DMC, DEC, EMC) [19].

Les solvants utilisés pour l'assemblage des cellules électrochimiques étudiées dans ce projet sont le carbonate d'éthylène; un carbonate cyclique, et le carbonate d'éthyle et de méthyle; un carbonate linéaire, (3EC :7EMC). L'utilisation du co-solvant EC a été motivée par sa constante diélectrique élevée et sa faible viscosité. Cependant, comme il possède un point de fusion élevé, le solvant EMC a dû y être rajouté pour élargir la gamme liquide de l'électrolyte [19, 25].

À ce mélange de solvants organiques, un sel de lithium inorganique y est dissout tel que le LiPF<sub>6</sub>, LiC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (LiTFSi), LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>. Un sel de lithium doit aussi répondre à certaines exigences tels que (i) une solubilité dans l'électrolyte choisi, (ii) une complète dissociation et une capacité à se déplacer dans les solvants organiques, ainsi que (iii) une stabilité par rapport au solvant et aux autres composantes de la cellule. Le LiPF<sub>6</sub> est utilisé comme standard commercial et d'ailleurs il été choisi comme sel de lithium dans ce projet puisqu'il répond à la majorité de ces exigences, Tableau 1.2.

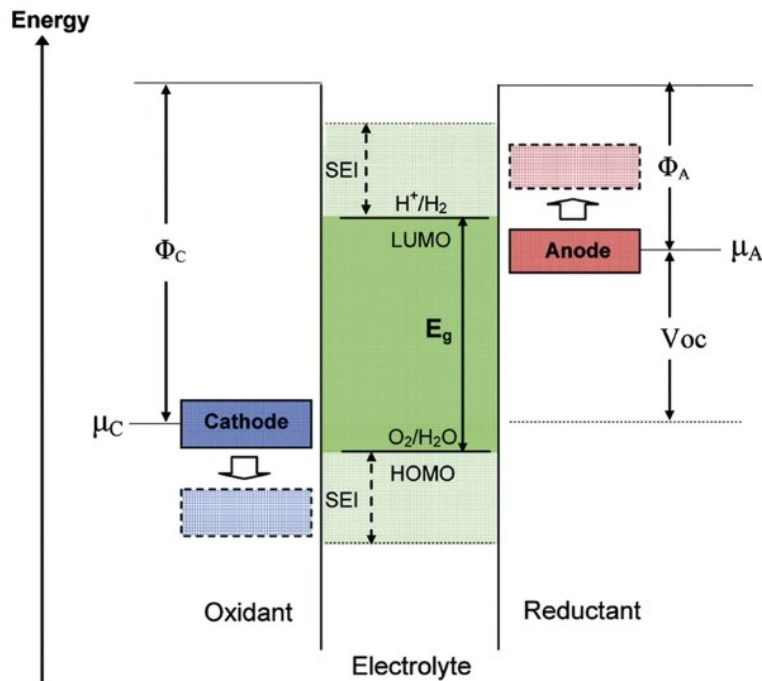
**Tableau 1. 2** Propriétés physico-chimiques des sels de lithium électrolytiques [19].

Sel	Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>décomposition</sub> (°C) en solution	Corrosion Al	Conductivité $\sigma$ (mScm <sup>-1</sup> ) à 1.0 M et 25°C)	
					Dans PC	Dans EC/DMC
LiBF <sub>4</sub>	93,9	293	>100	Non	3,4	4,9
LiPF <sub>6</sub>	151,9	200	~80 (EC/DMC)	Non	5,8	10,7
LiAsF <sub>6</sub>	195,9	340	>100	Non	5,7	11,1
LiClO <sub>4</sub>	106,4	236	>100	Non	5,6	8,4
Li Triflate	155,9	>300	>100	Oui	1,7	
LiTFSI	286,9	234	>100	Oui	5,1	9,0

## 5.2. La couche de passivation (SEI)

La fenêtre de stabilité électrochimique d'un électrolyte ( $E_g$ ) est déterminée par le niveau d'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) et celui de la plus basse orbitale inoccupée (LUMO, Lowest Unoccupied Orbital Molecular Orbital), Figure 1.6. Comme discuté, l'électrolyte doit présenter une fenêtre électrochimique stable. En effet, la LUMO de l'électrolyte doit présenter une énergie plus élevée que le potentiel chimique de l'électrode négative ( $\mu_A$ ). Dans le cas contraire, on peut assister à un transfert d'électron de cette dernière vers la LUMO de l'électrolyte, ce qui correspond à la réduction de celui-ci. De la même manière, l'orbitale HOMO doit présenter une énergie plus basse que le potentiel de l'électrode positive ( $\mu_C$ ) puisque le retrait d'un électron de cette orbitale engendre l'oxydation de l'électrolyte [27].

Constituée des produits d'oxydations ou de réduction de l'électrolyte, une couche de passivation est formée à l'interface électrolyte/électrode, aussi nommée *SEI* (Solid Electrolyte interphase) du côté de l'anode et *CEI* (Cathode Electrolyte Interphase) du côté de la cathode. La formation d'une couche stable et flexible est essentielle au bon fonctionnement de la batterie puisqu'elle permet d'arrêter le processus de dissolution et de corrosion des électrodes [28]. Aussi, elle se forme lors des premiers cycles afin de préserver l'électrolyte de sa dégradation ultérieure lors du cyclage. La couche de passivation est électroniquement isolante et ceci empêche le contact direct entre l'électrolyte et l'électrode en limitant les transferts d'électrons possibles entre eux. D'autre part, elle est conductrice d'ions lithium en permettant leur diffusion vers l'électrode.



**Figure 1.6** Représentation schématique de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte en mettant en évidence le lien entre ses orbitales moléculaires et les potentiels électrochimiques de l'anode et de la cathode [29]. (Adapté de Wang et *al.* avec l'autorisation de Springer Nature)

La composition chimique de cette couche de passivation est étroitement liée à la composition de l'électrolyte, puisqu'elle est formée par la consommation des solvants et des sels électrolytiques. Par exemple, dans les électrolytes à base de  $\text{LiPF}_6$  et de solvants carbonatés, cette couche est généralement composée de sels de lithium ou de composantes inorganiques comme le  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF}$  ainsi que l' $\text{O}_2$  gazeux [29].

Afin de prévenir la dégradation de l'électrolyte, un additif peut y être rajouté tels que le FEC (carbonate de fluoroéthylène) et le VC (carbonate de vinylène). En effet, plusieurs études ont montré que l'ajout de petites quantités de VC peut supprimer la décomposition de l'électrolyte. Le but principal de cet ajout consiste à favoriser la réduction de l'additif avant celle de l'électrolyte tout en formant une couche de passivation à l'anode. Cette stratégie permet ainsi de protéger la dégradation de l'électrolyte ultérieure, tout en améliorant la stabilité de l'interface électrolyte/électrode [27].

## 6. Matériaux d'électrode positive

Dans la technologie moderne des batteries lithium-ion, le choix du matériau actif de l'électrode positive est l'élément clé qui détermine la densité d'énergie, la durée de vie et le coût de la batterie [30].

Les matériaux d'électrode positive doivent présenter certaines propriétés telles que : (i) une grande capacité de stockage d'ions lithium, apportant une capacité spécifique élevée, (ii) une réversibilité d'insertion et de désinsertion des ions lithium avec le minimum de changements structurels, (iii) une conductivité électronique suffisante, (iv) une stabilité chimique, électrochimique et thermique, (v) ainsi qu'un coût réduit et une toxicité limitée.

Divers matériaux pour électrodes positives ont été explorés. Ils peuvent être composés de chalcogénures métalliques, de composés polyanioniques ou des oxydes de métaux de transition. Seul ce dernier sera présenté en détails puisqu'il constitue le cœur de ce travail.

### 6.1. Chalcogénures métalliques

Les chalcogénures métalliques,  $MX_2$ , ont une structure en couche, permettent le stockage d'ions lithium et sont de bons conducteurs électroniques. Le premier matériau d'électrode positive utilisé dans les batteries au lithium-ion fut introduit par Michael Stanley Whittingham en 1977, soit le disulfure de titane,  $TiS_2$ . Commercialisé par Exxon, ce matériau a montré plusieurs avantages dont une haute densité gravimétrique, une longue durée de vie (1000 cycles) et une expansion de réseau minimisée. [31, 32]

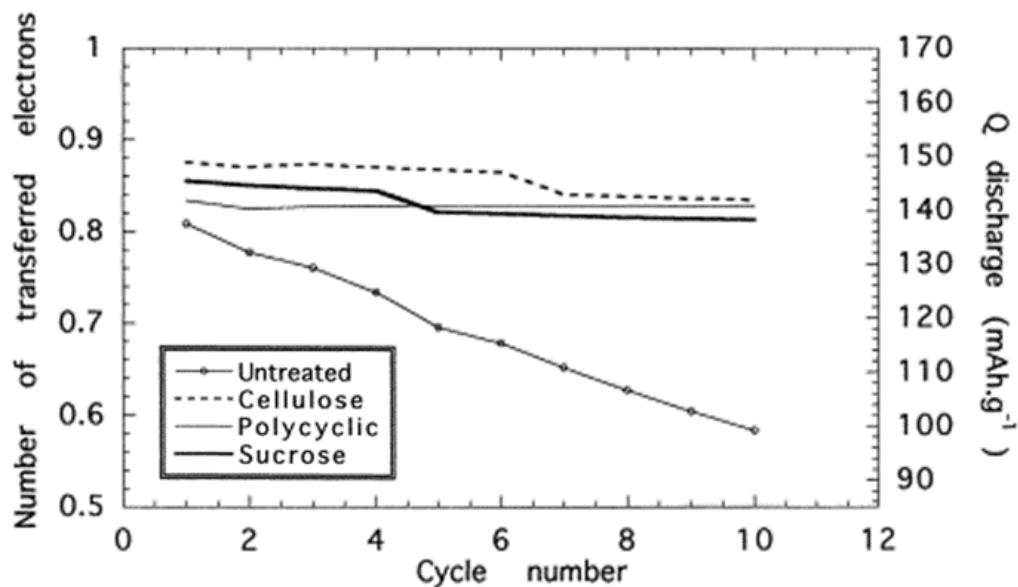
### 6.2. Les composés polyanioniques

Les matériaux de cathode faits à base de composés polyanioniques ont fait l'objet de nombreuses recherches. Ils peuvent être décrits par un réseau de polyèdres polyanioniques et se présentent sous la forme  $Li_xM_y(X_mO_{3m+1})$  avec  $M = Fe, Co, Mn$  ou  $Ni$  et  $X = P, Si, S, As, Mo$  ou  $W$ .

Développé par John B. Goodenough en 1996, le phosphate de fer lithié  $LiFePO_4$  (LFP), est un candidat prometteur pour les batteries aux ions lithium. Il se distingue par sa structure de type olivine, possède des octaèdres  $FeO_6$  qui sont entourés de tétraèdres  $PO_4$ , stabilisant la structure. Le LFP est connu pour (i) sa stabilité thermique, (ii) sa capacité théorique élevée de 170 mAh/g,



(iii) son excellente durée de vie, (iv) sa capacité de puissance élevée, ainsi que (v) le faible coût et l'abondance du fer et du phosphate. D'ailleurs, il a été utilisé dans différentes technologies commercialisées par plusieurs sociétés de voitures dont Chevrolet Spark, BYD (e6) et BMW Active Hybrid (séries 3 et 5). Cependant, le LFP présente une faible densité d'énergie ainsi qu'une faible conductivité électronique intrinsèque ( $\sim 10^{-9}$  S/cm à température ambiante). Plusieurs études ont été menées afin d'augmenter cette conductivité électronique, dont l'approche d'un revêtement homogène de carbone sur les particules du LFP, développée par Nathalie Ravet, Michel Gauthier et Michel Armand à l'Université de Montréal [33], Figure 1.7.



**Figure 1.7** Évolution de la capacité de décharge pour des échantillons de LFP non revêtu par rapports aux LFP revêtus de différentes sources de carbone [33]. (Adapté de Ravet et *al.* avec l'autorisation de *Elsevier*)

### 6.3. Les oxydes métalliques – Oxyde de métal de transition

#### 6.3.1. Les matériaux à base de cobalt (LCO)

Les matériaux de cathode à base d'oxyde de métal de transition en couche sont connus pour avoir une capacité spécifique utile élevée (100 à 220 mAh/g) ainsi qu'une tension de fonctionnement élevée. En 1980, John B. Goodenough introduit l'oxyde de Cobalt lithié (**LCO**) qui fût commercialisé par Sony et il occupe toujours une place importante dans les matériaux de cathode

des batteries au lithium-ion. Il possède une capacité théorique de 274 mAh/g, une capacité réelle de 148 mAh/g et une plage de tension de 3,0 à 4,2 V vs Li/Li<sup>+</sup>.

Le LCO est très attrayant car il possède une densité volumique théorique élevée (1363 mAh/cm<sup>-3</sup>), une excellente capacité de débit, une stabilité structurale stable tout au long du cyclage, ainsi qu'une conductivité électronique élevée [34, 35].

Les principales limitations du LCO sont liées au coût élevé du cobalt (Co : 51,96 USD/kg, Novembre 2022, [36]), à sa rareté, à sa toxicité et à sa production liée à des violations des droits de l'homme. Sur le plan électrochimique, parmi tous les matériaux de cathode commerciaux, le LCO a la stabilité thermique la plus faible en raison de la libération exothermique d'oxygène entraînant une réaction d'emballage [35]. En effet, la délithiation du Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> au-delà de x=0.5 implique l'oxydation de l'anion oxygène, ce qui provoque la libération de celui-là dans l'électrolyte. Ce dernier verra sa température augmenter au-dessus de son point d'éclair, entraînant une réaction violente [35, 37]. En conséquence, cette perte d'oxygène provoque une distorsion du réseau, passant d'une symétrie hexagonale à une symétrie monoclinique et cette distorsion détériore les performances de cyclage [35]. Afin de pallier ce problème de distorsion de réseau et d'améliorer la stabilité du LCO, deux stratégies ont été investiguées soient : le dopage à base de métaux (Mn, Al, Fe, Cr) et le revêtement à base d'oxydes métalliques (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>).

### 6.3.2. Les matériaux à base de nickel (LNO et NCA)

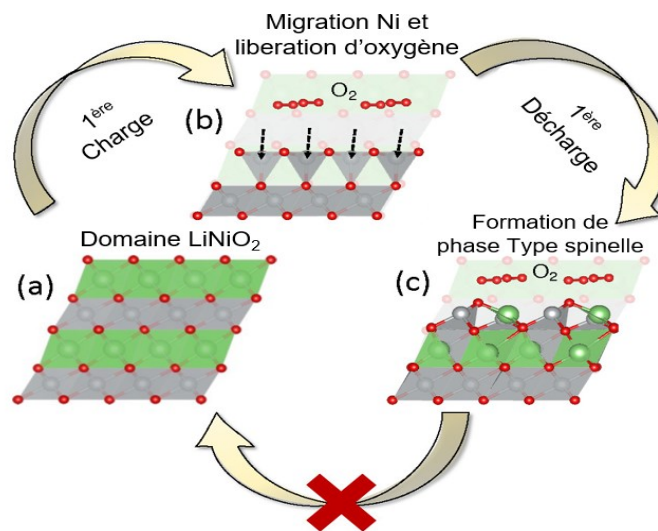
Pour substituer le LCO, les recherches se sont basées sur l'étude du LiNiO<sub>2</sub> (**LNO**) en exploitant les réactions d'oxydoréduction des couple Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> et Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>4+</sup>. Le LNO possède une capacité théorique de 275 mAh/g, une capacité réelle de 150 mAh/g et une plage de tension de 2,5 à 4,2 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Ce matériau est considéré comme l'un des matériaux de cathode les plus prometteurs en raison de (i) sa haute capacité spécifique, (ii) sa densité énergétique relativement élevée, (iii) le coût du nickel relativement abordable (Ni : 25.90 USD/kg, Novembre 2022, [36]), (iv) de son abondance dans la croûte terrestre et (v) de sa compatibilité environnementale [38, 39].

Cependant, le LNO n'est pas devenu une réalité commerciale à cause de son instabilité lors du cyclage manifestant une faible rétention de capacité pour plusieurs raisons dont son instabilité

au contact des solvants organiques, sa transformation de phase et son désordre cationique qui se manifeste par la substitution des ions  $\text{Ni}^{2+}$  aux sites des ions  $\text{Li}^+$ .

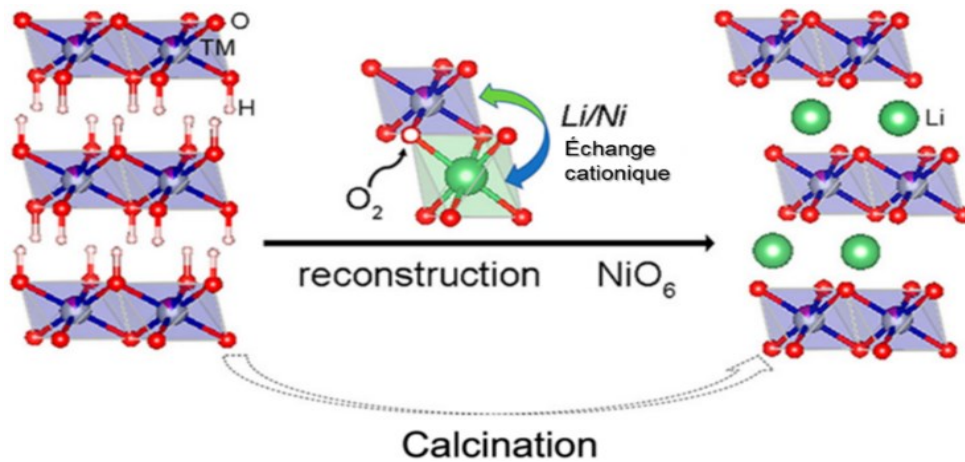
D'abord, le LNO présente des problèmes de stabilité au contact des solvants organiques. En effet, le réseau du LNO manifeste un changement volumique lors du cyclage menant à une déformation morphologique des particules en créant des microfissurations. Ces dernières ont comme conséquence l'augmentation de la surface de contact entre la matière active et le solvant organique de l'électrolyte employé et mène ainsi à des réactions indésirables entre eux.

Aussi, le LNO présente des problèmes de transformation de phase, tel que schématisé sur la Figure 1.8. En effet, l'oxydation du  $\text{Ni}^{3+}$  dans les composés à haute teneur en nickel fait en sorte que le lien avec l'oxygène soit affaibli et mène ainsi à un dégagement d'oxygène [40]. Ce dernier impacte directement le réseau en affaiblissant les couches stratifiées et en favorisant les transformations de phase à la surface, d'une phase d'origine rhomboédrique ( $R\bar{3}m$ ) à une phase de type spinelle ( $Fd\bar{3}m$ ) et/ou sel gemme ( $Fm\bar{3}m$ ) [41]. Plusieurs études ont montré la nécessité de modifier la surface des particules du LNO afin d'empêcher la fuite d'oxygène [40].



**Figure 1.8** Représentation schématique du mécanisme de dégradation de surface du LNO en mettant en évidence la libération d'oxygène et la migration de Ni [42]. (Adapté de Li et *al.* avec l'autorisation de ACS Publications)

D'autre part, le LNO souffre de désordre cationique. Il s'agit d'une substitution des ions  $\text{Ni}^{2+}$  aux sites des ions  $\text{Li}^+$  lors de la synthèse et ceci provoque le blocage des voies de diffusion du  $\text{Li}^+$ , Figure 1.9. Ce désordre cationique apparaît toujours dans les oxydes stratifiés à haute teneur en nickel à cause des rayons ioniques similaires du  $\text{Ni}^{2+}$  (0,069 nm) et du  $\text{Li}^+$  (0,076 nm) [43].



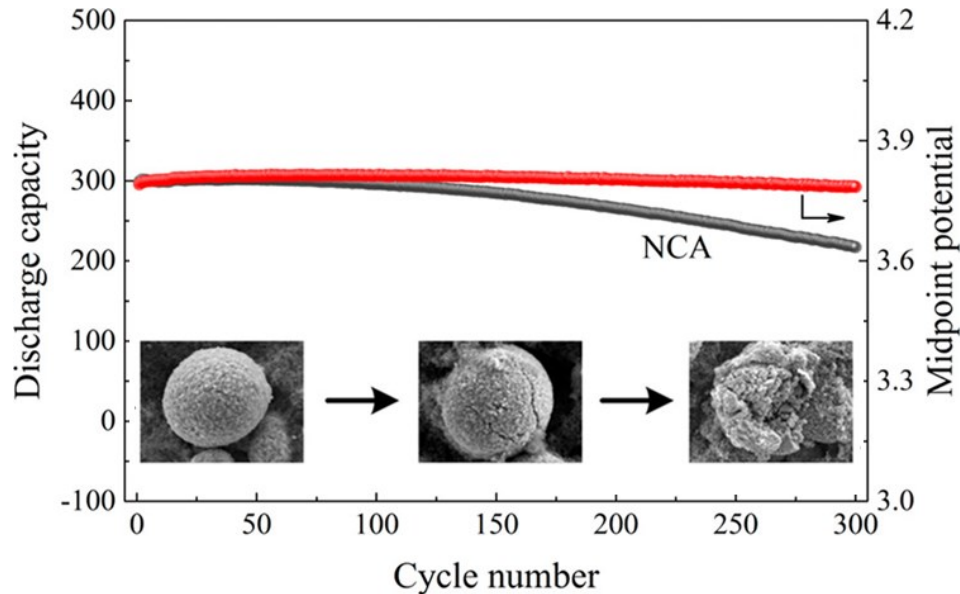
**Figure 1.9** Représentation schématique du désordre cationique dans les matériaux riches en Ni [44]. (Adapté de Wang et *al.* avec l'autorisation de Springer Nature)

Le dopage est une des alternatives qui a permis de réduire le désordre cationique et d'améliorer la stabilité thermique et les performances électrochimiques du LNO. Plusieurs dopants métalliques ont été étudiés dont le cobalt et l'aluminium pour former ce qu'on appelle aujourd'hui le NCA pour  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ .

Le NCA offre une capacité spécifique (théorique/expérimentale) élevée de 279/199 mAh/g, une longue durée de vie calendaire, de bonnes performances de cyclage, ainsi qu'une sécurité élevée. D'ailleurs, le NCA a retrouvé une utilisation commerciale répandue tel que les batteries Panasonic intégrées dans les véhicules électriques Tesla (modèles : S-2010, X-2015 et 3-2017), Mercedes-Benz S400, Toyota RAV4 hybride et VW E-Golf.

Cependant, le NCA présente encore des défis à résoudre tels qu'une perte de capacité à des températures élevées et la croissance de microfissures aux joints de grains, Figure 1.10 [35, 45]. Généralement, ces microfissures apparaissent au niveau de la surface, puis elles progressent lors du cyclage vers une perte de l'intégrité de la structure. Leur origine provient des contraintes

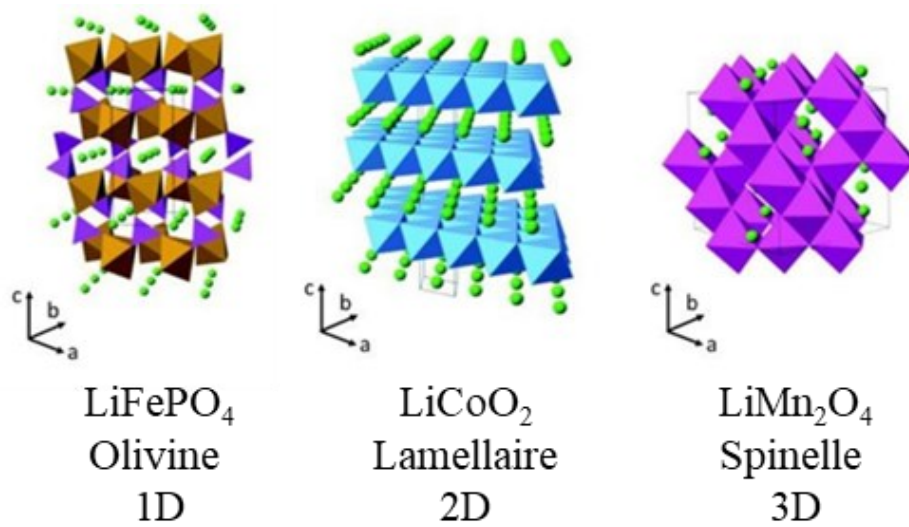
mécaniques que les particules subissent lors des cycles de charge et de décharge par un mécanisme d'expansion et de contraction. L'infiltration de l'électrolyte, la libération d'oxygène et les transformations de phases s'en suivent et accélèrent la détérioration des performances électrochimiques de la batterie [46].



**Figure 1.10** Effet des microfissurations des particules de NCA sur sa capacité spécifique de décharge et sa rétention de capacité du cyclage [46]. (Adapté de Wang et *al.* avec l'autorisation de *ACS Publications*)

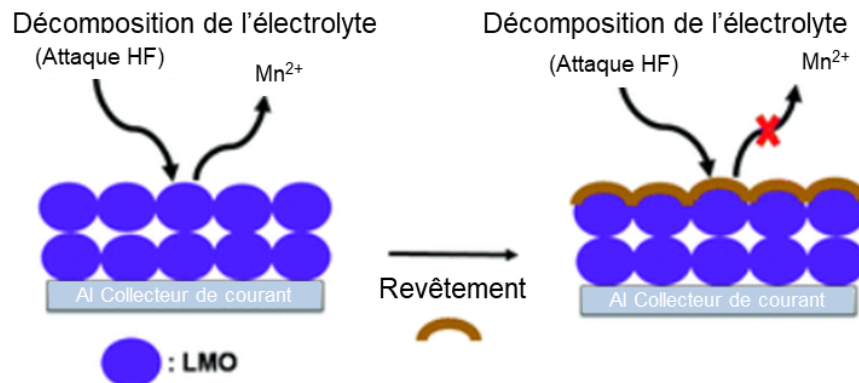
### 6.3.3. Les matériaux à base de manganèse (LMO)

Plusieurs travaux se sont penchés sur l'étude de matériaux d'oxydes mettant en jeu le couple redox  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  lors de l'insertion et de désinsertion des ions  $Li^+$ . Découvert par M. M. Thackeray et al., le  $LiMn_2O_4$  (LMO) possède une capacité théorique de 148 mAh/g, une capacité réelle de 120 mAh/g et il offre plusieurs avantages tels que : (i) une stabilité thermique élevée, (ii) une tension de fonctionnement nominale élevée de 4,1V vs  $Li^+/Li$ , (iii) une faible toxicité, (iv) un faible coût (Mn : 31,25 USD/Kg, Novembre 2022, [36]) et (v) une bonne sécurité. D'autre part, le LMO a une structure tridimensionnelle spinelle offrant aux ions  $Li^+$  plus de liberté à la diffusion selon plusieurs canaux dans les trois dimensions, Figure 1.11.



**Figure 1.11** Illustration des trois types structure cristallines ainsi que leur réseau de diffusions du  $\text{Li}^+$  [47]. (Adapté de Chakraborty et *al.* avec l'autorisation de *ACS Publications*)

Le LMO a été commercialisé par Moly Energy et a retrouvé une application dans les vélos électriques, puisqu'il possède une faible densité d'énergie. Ses performances électrochimiques ne sont pas satisfaisantes, car il offre une faible capacité spécifique réversible, une faible rétention de capacité et une courte durée de vie. Aussi, les matériaux à base de manganèse sont connus pour leur problème de dismutation ( $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$ ) où les ions  $\text{Mn}^{2+}$  se dissolvent dans les électrolytes fluorés lors du cyclage, Figure 1.12 [45, 48]. En effet, un composé acide se forme, le HF, par la réaction du sel  $\text{LiPF}_6$  avec des traces d'eau et attaque les matériaux d'électrode positive en entraînant la dissolution des ions des métaux de transition. Un autre défi du LMO est sa déformation structurelle à son état déchargé, causée par un changement de phase vers une phase tétragonale distordue [49].



**Figure 1.12** Représentation schématique de la dissolution des ions  $Mn^{2+}$  dans les électrolytes fluorés [50]. (Adapté de Berhe et *al.* avec l'autorisation de RSC)

Le Tableau 1.3 regroupe les principales forces et faiblesse des cathodes à base d'oxydes de métaux de transition abordés.

**Tableau 1.3** Caractéristiques des composés d'électrode positive à base de métaux de transition ainsi que leurs principales forces et faiblesses [50].

	Capacité spécifique (mAh/g) (Théorique/Expérimentale)	Capacité volumétrique théorique (mAh/cm <sup>3</sup> )	Force	Faiblesse
<b>LCO</b>	274/148	1363	<ul style="list-style-type: none"> <li>Stabilité structurelle</li> <li>Conductivité électronique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Coût</li> <li>Stabilité thermique</li> <li>Distorsion réseau</li> </ul>
<b>LNO</b>	275/150	1280	<ul style="list-style-type: none"> <li>Coût</li> <li>Capacité spécifique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Transformation de phase</li> <li>Désordre cationique</li> </ul>
<b>NCA</b>	279/199	1284	<ul style="list-style-type: none"> <li>Durée de vie calendaire</li> <li>Sécurité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Transformation de phase</li> <li>Microfissure aux joints de grains</li> </ul>
<b>LMO</b>	148/120	596	<ul style="list-style-type: none"> <li>Coût Manganèse</li> <li>Sécurité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Transformation de phase</li> <li>Dismutation</li> </ul>

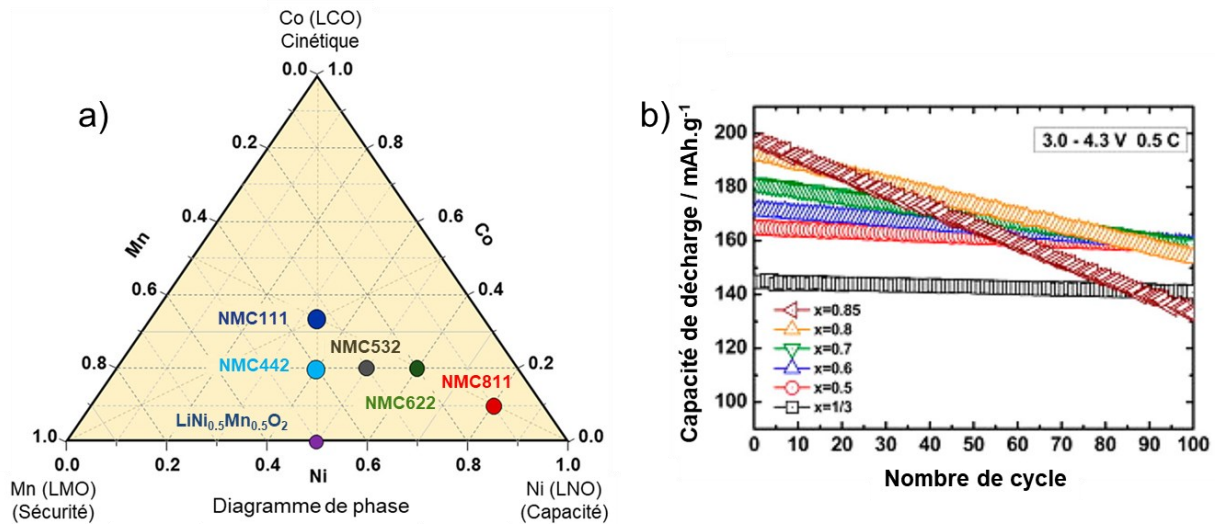
#### 6.3.4. $\text{Li(NMC)O}_2$

Par la combinaison des trois métaux de transitions utilisés dans les matériaux LNO, LMO et LCO, on obtient le matériau  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$ , (NMC). Chacun de ces matériaux a été décrit stratégiquement précédemment afin d'introduire le NMC, puisqu'il s'agit du composé utilisé dans ce projet. En revanche, il faut noter que le NMC est le résultat de l'amélioration du LCO par le dopage métallique au nickel et au manganèse.

Le NMC est considérée comme le matériau de cathode le plus performant sur le marché actuel en raison de sa haute puissance et de son énergie spécifique élevée (180-200 mAh/g) ainsi que sa longue durée de vie (1000-2000 cycles).

Les propriétés structurales et électrochimiques du matériau vont fortement dépendre de la composition du NMC en jumelant les mérites apportés par chacun des métaux respectifs. À titre d'exemple, lorsqu'on augmente le taux de nickel, le NMC offre des capacités spécifiques très élevées puisque le  $\text{Ni}^{2+}$  est l'espèce redox active, cyclant entre 2+, 3+ et 4+ états d'oxydation. Cependant, il souffrira des mêmes problèmes observés avec les matériaux riches en nickel (LNO), telles qu'une faible rétention de capacité et une faible stabilité thermique. De la même manière, le cobalt est utilisé pour sa cinétique de charge-décharge tout en réduisant le désordre cationique. D'ailleurs, Ngala et al. ont montré que la diminution du taux de cobalt dans le NMC augmentait le désordre cationique [51]. Pour sa part, le manganèse est utilisé pour sa stabilité structurale en conservant une faible résistance interne. En somme, la stœchiométrie des éléments métalliques du NMC permet d'accentuer un avantage plus qu'un autre, Figure 1.13.





**Figure 1.13** Diagramme de phase ternaire du NMC (a) et sa capacité de décharge pour différents teneurs en nickel (b) [47]. (Adapté de Chakraborty et *al.* avec l'autorisation de *ACS Publications*)

Une multitude de compositions a été étudiée et elles sont divisées en deux catégories : NMC à faible teneur en nickel et NMC riche en nickel. Dans la catégorie NMC à faible teneur en nickel, la composition la plus réussie est la  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  composée de 33% de nickel, 33% de manganèse et 33% de cobalt, également connue comme NMC111. Cette dernière a montré des capacités spécifiques théorique et réelle de 278 mAh/g et 163 mAh/g respectivement, ainsi qu'une bonne stabilité thermique et structurale. La teneur en nickel étant faible permet de réduire le désordre cationique et la libération d'oxygène, pour ainsi maintenir sa capacité spécifique sur plusieurs cycles, pour un voltage allant jusqu'à 4,4V vs Li/Li<sup>+</sup>. Le NMC111 est largement commercialisée, on peut le retrouver dans les batteries de véhicules BMW i3, la Chevy Bolt et la Nissan Leaf [52].

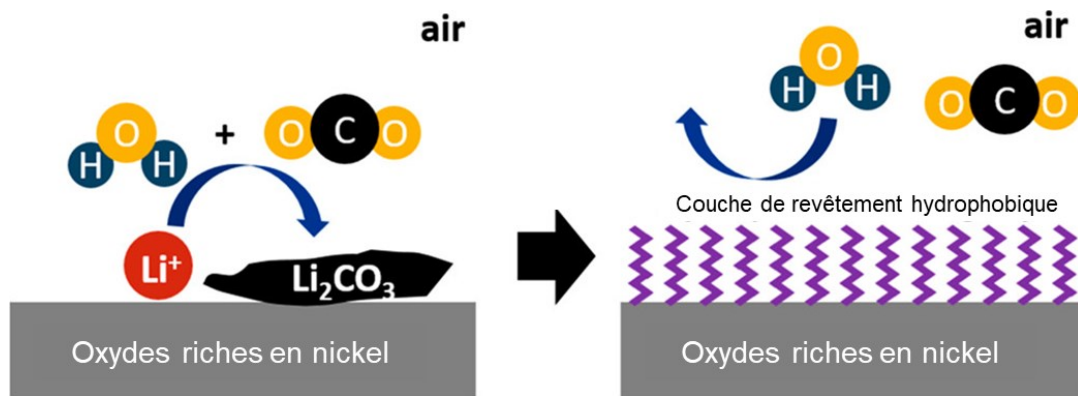
En augmentant légèrement la teneur en nickel à 50%, on arrive à une autre composition réussie, soit le NMC532. Il s'agit d'un matériau prometteur puisqu'il fournit des capacités spécifiques théorique et réelle de 278 mAh/g et de 175 mAh/g respectivement. Cependant, le NMC532 montre des plus faibles rétentions de capacité et stabilité thermique lorsque comparé au NMC111. En effet, une étude montre une chute de la rétention de capacité en atteignant 61% dans une plage de tension de 3,0 à 4,8V [53]. Une autre étude a montré que l'augmentation de la

tension de fonctionnement de 4,2 à 4,4V affecte négativement la stabilité thermique du NMC532 en passant de 210 à 180°C [54].

Lorsque la teneur en nickel dans la structure est supérieure à 60%, on parle d'un NMC riche en nickel tels que le NMC622 et le NMC811. Conséquemment, les taux de cobalt et de manganèse vont diminuer et un des objectifs principaux est d'arriver à des structures stables avec zéro-cobalt, pour les mêmes raisons indiquées précédemment. Les capacités spécifiques théorique et réelle du NMC622 sont de 277 mAh/g et de 187 mAh/g respectivement, tandis que pour le NMC811, elles sont égales à 276 mAh/g et 206 mAh/g respectivement. L'augmentation du taux de Ni a montré un gain significatif en capacité spécifique mais au prix d'une perte de rétention de cette capacité et de stabilité thermique pour plusieurs raisons. D'ailleurs, les composés riches en nickel ne sont, jusqu'à présent, pas commercialisés puisqu'ils présentent de graves problèmes de sécurités issus de l'emballement thermique, de surchauffe et de courts-circuits.

Leurs principaux modes de défaillances sont (i) présence de composés résiduels de lithium, (ii), (ii) désordre cationique, (iii) transition de phase, (iv) microfissuration. La majorité de ces termes a été défini précédemment sauf la présence de composés résiduels de lithium.

Le problème de formation de composés résiduels de lithium est principalement présent dans les composés riches en nickel. Leur formation est spontanée dans l'air, et elle est issue de la réaction d'ions  $\text{Li}^+$  qui se désintercalent de la structure NMC pour réagir avec l'humidité ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), tel que schématisé sur la Figure 1.14 [55].



**Figure 1.14** Représentation schématique de la formation des composés résiduels de lithium à la surface des oxydes riches en nickel [55]. (Adapté de Doo et *al.* avec l'autorisation de ACS Publications)

Ces composés sont initialement présents sous la forme de  $\text{Li}_2\text{O}$  et se transforment en  $\text{LiOH}$  et  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  lorsque la surface de ces matériaux est exposée à l'air ambiant. La formation de ces composés résiduels de lithium consomme du lithium et ceci affecte négativement la capacité du matériau. D'autre part, ils augmentent la résistance de la cellule et entraînent une diminution de la capacité de débit de la NMC. Leur décomposition facilite l'évolution des gaz et provoque le gonflement de la batterie, menant à de graves problèmes de sécurité [56]. Une des solutions les plus prometteuses consiste à modifier la surface en utilisant une technique de revêtement avec un matériau hydrophobe tel que le polydiméthylsiloxane (PDMS) [55].

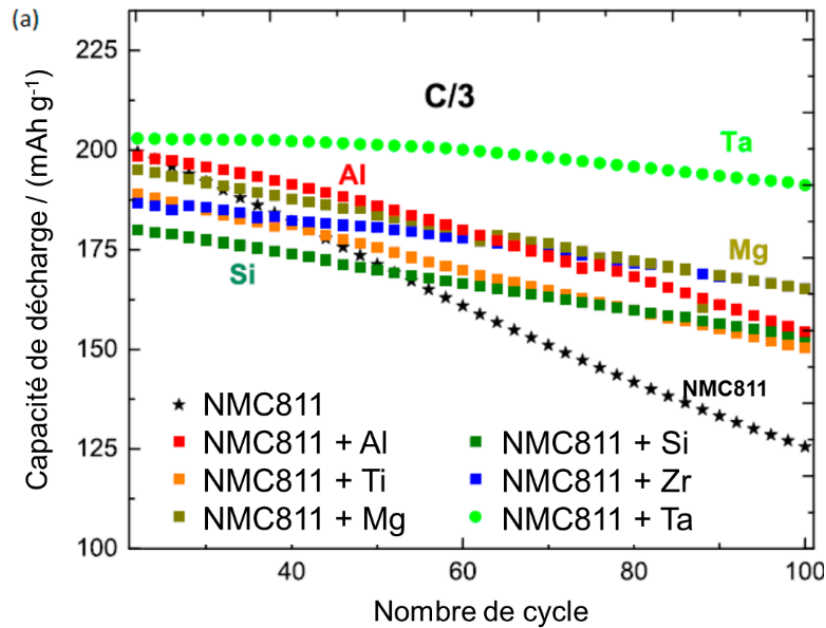
## 7. Modification de surface des NMC

De nombreuses stratégies ont été étudiées afin de traiter l'instabilité à l'interface électrode/électrolyte par la modification de la structure ou de la surface des particules de NMC riches en nickel. Parmi ces stratégies : (i) le dopage, (ii) la stratégie cœur-coquille ainsi que (iii) le revêtement. Seule la modification de surface par revêtement sera abordée avec plus de détails que les deux autres, puisqu'il s'agit de la stratégie employée lors de cette étude.

### 7.1. Le dopage

Le dopage consiste à incorporer une teneur faible d'hétéroatomes, considérés comme des "piliers", dans la structure cristalline du NMC. Cette stratégie vise à choisir un élément qui puisse

augmenter l'énergie des liaisons entre les ions des métaux de transition et l'oxygène dans l'octaèdre  $MO_6$  de la structure NMC dans le but d'améliorer les performances électrochimiques, tel qu'illustré sur la Figure 1.15.



**Figure 1.15** Capacités de décharge d'électrode NMC811 non revêtu par rapport à des NMC811 avec dopage cationique [57]. (Adapté de Weigel et *al.* avec l'autorisation de ACS Publications)

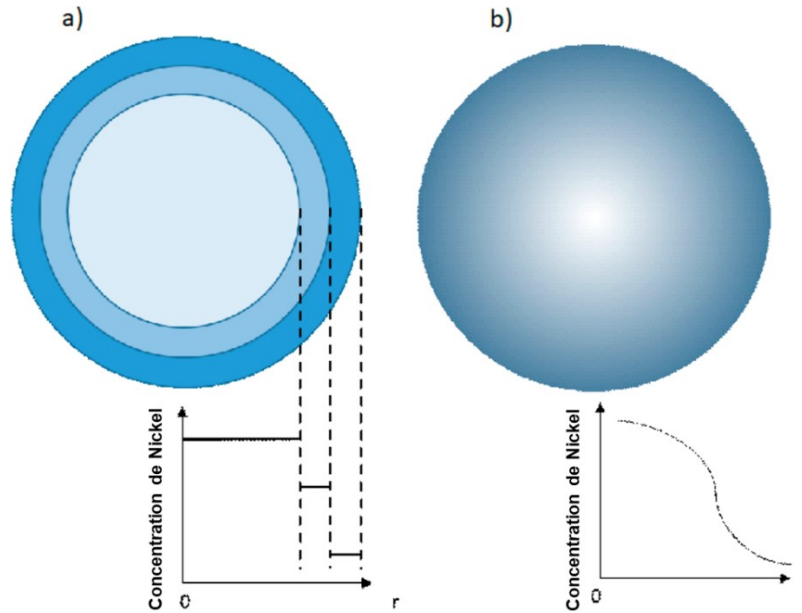
Pour ce faire, une panoplie d'éléments dopants a été investiguée, et elle se divise en deux catégories : dopants cationiques (Na, Ca, Al) et dopants anioniques (F, S, Cl). Les dopants cationiques vont substituer des atomes des métaux de transition, tandis que les dopants anioniques, eux substituent des atomes d'oxygène. Dans les deux cas, cette substitution conduit au renforcement de la structure en diminuant le désordre cationique Li/Ni, en augmentant la fenêtre de potentiel et en diminuant la libération d'oxygène [30, 58].

À titre d'exemple de dopant cationique, Eilers-Rethwisch et al. ont montré que le dopage à l'étain (Sn) du NMC622, permettait de diminuer l'expansion de la structure du NMC lors du cyclage en affaiblissant la répulsion des couches de métal de transition. Cet effet avait comme résultat l'amélioration de la stabilité structurale de la NMC tout en prolongeant la durée de vie de la

cellule jusqu'à 20% [58]. Quant au dopage anionique, Li, Xie et al. ont montré que le dopage au fluor sur la structure d'un matériau riche en nickel, dans leur cas  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ , permet de renforcer la liaison entre les métaux de transition et les anions puisqu'il est plus électronégatif que l'oxygène [59]. D'autre part, la substitution au fluor permet d'augmenter la distance d'espacement des couches de lithium, ce qui améliore la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  pour ainsi augmenter les performances électrochimiques de cyclage [60].

## 7.2. La stratégie cœur-coquille

La stratégie cœur-coquille sur les NMC est une autre approche efficace qui consiste à synthétiser des particules de NMC dont le cœur est riche en nickel et la coquille est riche en manganèse. Cette stratégie vise à bénéficier de la haute capacité extraite du noyau en utilisant des compositions telles que le NMC811 et le NMC622. Connaissant la très haute réactivité des composés riches en nickel, cette approche permet de construire littéralement une coque (ou plusieurs coques, Figure 1.16.a) protectrice fournissant une meilleure stabilité structurale et thermique, avec des compositions à teneurs élevées en manganèse  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $1/3 \leq x \leq 1/2$ ) [61]. Cependant, il est important de choisir des compositions adéquates entre le cœur et la coquille pour éviter la séparation progressive des deux parties. Ce problème de fissuration des particules est causé, principalement, par la différence de changement de volume du réseau pendant le cyclage [61-63]. Dans la même optique, une autre stratégie *cœur-coquille à gradient de concentration* a été étudiée afin de remédier à ce problème de fissuration. Celle-ci consiste à augmenter/diminuer la concentration d'un élément du centre à la surface progressivement, Figure 1.16.b.



**Figure 1.16** Représentation schématique d’une particule NMC à (a) cœur et deux coquilles avec des compositions dont la teneur en nickel diminue, (b) gradient de concentration [59]. (Adapté de Teichert, et *al.* avec l’autorisation de *MDPI Journals*)

### 7.3. Revêtement

Comme alternative à ces deux stratégies, plusieurs études se sont focalisées sur le revêtement de surface en guise de modification de surface des NMC riches en nickel. En effet, c’est une approche directe qui permet de créer une barrière entre l’électrode et l’électrolyte afin de limiter les réactions parasites qui se produisent à leur interface. Ces revêtements doivent présenter certaines propriétés telles que : (i) être stable dans la fenêtre de tension de travail afin d’éviter les réactions d’oxydoréduction du revêtement avec l’électrolyte, (ii) avoir un potentiel redox élevé afin de diminuer la libération d’oxygène pendant le cyclage à haute tension, (iii) doit être uniforme avec une fine épaisseur pour éviter les blocages des ions  $\text{Li}^+$  lors de leur diffusion [30].

Divers matériaux de revêtement ont été investigués tels que : (i) les revêtements d’oxyde comme :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , et  $\text{ZrO}_2$ , (ii) les revêtements fluorés comme :  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{MgF}_2$ , (iii) les revêtements phosphatés comme :  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$ , et (iv) les revêtements composites au lithium comme :  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . Un seul exemple de chacun de ces types

de revêtement sera abordé de manière générale, incluant le  $\text{LiAlO}_2$  puisqu'il a été utilisé comme matériau de revêtement pour les particules NMC622 synthétisées dans ce projet.

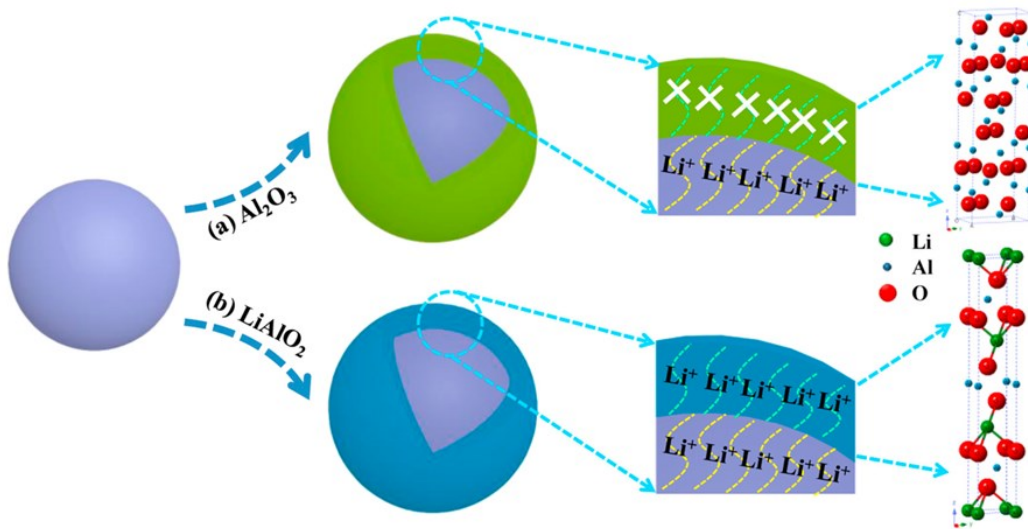
*Dans la catégorie des revêtements d'oxyde*, le revêtement à l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est chimiquement résistant aux espèces acides et alcalines, stable à l'interface et conducteur d'ions  $\text{Li}^+$  [64]. L'épaisseur du revêtement à l'alumine joue un rôle important sur les performances électrochimiques du NMC et notamment sur la diffusion des ions  $\text{Li}^+$ . L'étude menée par Han, Paulauskas et al. a montré un gain en capacité initiale de 168,5 à 176,4 et 179,4 mAh/g (3,0 à 4,5V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à C/10) lorsque le revêtement en alumine sur le NMC532 diminue de 2% à 1% et 0,5% respectivement. La perte de capacité initiale a été expliquée par la lithiation de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour former une phase conductrice de  $\text{Li}_x\text{Al}_2\text{O}_3$ , ce qui peut provoquer une résistance de conduction aux  $\text{Li}^+$ . De ce fait, les couches de revêtement fines et uniformes d'alumine sont privilégiées pour améliorer la capacité initiale et la cyclabilité du matériau revêtu [65].

*Quant aux revêtements fluorés*, l'utilisation des fluorures est motivée par leur stabilité et leur résistance à l'oxydation ou à la réduction dans la fenêtre de fonctionnement des batteries. D'autre part, il a été démontré que les revêtements à base de fluorures métalliques permettent de stabiliser l'interface en limitant les décompositions dans la couche CEI. En effet, la forte électronégativité du  $\text{F}^-$  entraîne la formation de  $\text{LiF}$  qui participe à la stabilisation interfaciale des matériaux de cathode [66]. D'après l'étude effectuée par Yang, Fan et al. l'amélioration des propriétés électrochimiques du NMC532 revêtu de  $\text{AlF}_3$  sont dues à la suppression de la décomposition du sel  $\text{LiPF}_6$  ainsi que la dissolution du Mn [67]. Une autre étude confirme ce constat par des résultats d'analyses spectroscopiques d'impédance électrochimiques. En effet, Wu, Yin et al. ont conclu que la LNMO revêtue d' $\text{AlF}_3$  à 1% en poids présentait une lente variation de son impédance par rapport au matériau non revêtu, ce qui confirme la suppression de la croissance de la CEI [68].

*Les revêtements à base de phosphates* ont la particularité d'avoir une forte liaison  $\text{P}=\text{O}$  et une bonne affinité envers l'oxygène. Cette caractéristique confère au matériau de cathode une bonne stabilité thermique puisque la libération d'oxygène du réseau est inhibée. Cette stabilité thermique a été démontrée par Cho, Kim et al. en analysant l'effet du revêtement du  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$

sur le NMC622 par calorimétrie différentielle à balayage, DSC [69]. En effet, le principal pic de décomposition thermique des matériaux de cathode revêtu et non revêtu, est passée de 275°C à 292°C avec des chaleurs de décomposition de 1882 J/g et 1170 J/g respectivement, confirmant l'amélioration de la stabilité thermique et structurale du matériau revêtu [69].

Les revêtements composites à base de lithium ont la particularité d'être d'excellents conducteurs ioniques puisque le revêtement forme un sous-réseau de lithium désordonné à la surface des particules. Une étude menée par Liu, Li et al. a comparé l'effet du revêtement  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport au  $\text{LiAlO}_2$  sur le NMC622, tel que schématisé sur la Figure 1.17 [70].



**Figure 1.17** Représentation schématique des revêtements  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{LiAlO}_2$  sur des particules de NMC [70]. (Adapté de Liu, et al. avec l'autorisation de Elsevier)

Leur étude a révélé que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  peut supprimer de transfert lithium-ion à l'interface de l'électrode, limitant les performances de la batterie. En revanche, le revêtement  $\text{LiAlO}_2$  possède une plus grande diffusivité du lithium que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  tel qu'indiqué sur le Tableau 1.4. La valeur du coefficient de diffusion du lithium-ion ( $D_{\text{Li}^+}$ ) du  $\text{LiAlO}_2$  étant plus élevée, elle permet d'inhiber la transformation de phases de type NiO, ce qui améliore la capacité de vitesse du matériau de cathode [70].



**Tableau 1. 4** Coefficient de diffusion de NMC622 non revêtu et revêtu de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de LiAlO<sub>2</sub> [70].

$D_{Li^+}$	Insertion du Li	Extraction du Li
NMC non revêtu	6,58 <sup>E</sup> -12	3,17 <sup>E</sup> -12
NMC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,84 <sup>E</sup> -12	2,26 <sup>E</sup> -12
NMC-LiAlO <sub>2</sub>	7,12 <sup>E</sup> -12	4,30 <sup>E</sup> -12

Une panoplie de techniques de revêtement du LiAlO<sub>2</sub> a été investiguée dont le revêtement sol- gel, le dépôt de couche atomique (ALD) et la méthode chimique humide. Cependant, le travail effectué dans ce projet permet d'introduire une nouvelle méthode de revêtement qui s'effectue lors de la synthèse des particules NMC en une seule étape en utilisant un CSTR. Les techniques rapportées de la littérature nécessitent plusieurs étapes pour effectuer le revêtement et elles impliquent l'usage de certains réactifs/solvants ainsi que des technologies, parfois, dispendieuses. En opposition, la méthode que nous avons développée permet de minimiser plusieurs paramètres tels que le temps requis pour la synthèse/revêtement, les réactifs et les solvants, les coûts supplémentaires des technologies employées pour le revêtement ainsi que l'énergie en évitant d'autres traitements thermiques. Les détails concernant les différentes techniques de revêtement ainsi que la technique développée seront abordés dans le prochain chapitre : Méthodologie et principes.

## 8. Développement du mémoire

Le NMC ou  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$  est un des matériaux d'électrode positive les plus étudiés actuellement. Pour répondre aux besoins environnementaux et économiques, les recherches académiques et industrielles se concentrent sur l'augmentation du taux de nickel et la diminution du taux de cobalt, voir sa suppression. Néanmoins, comme nous venons de le comprendre dans ce chapitre d'introduction, les composés riches en nickel présentent de graves problèmes de sécurité issus de l'interaction entre la surface du matériau de cathode et l'électrolyte. Le revêtement s'est avéré être une des stratégies les plus prometteuses permettant de modifier la surface des NMC et de prévenir sa dégradation. En effet, le revêtement permet la création d'une barrière physique entre l'électrode et l'électrolyte afin de limiter les réactions parasites qui se produisent à l'interface.

Les techniques de revêtement rapportées de la littérature nécessitent plusieurs étapes pour effectuer le revêtement ainsi que l'usage de technologies, parfois, dispendieuses. Au meilleur de nos connaissances, les itinéraires en une étape n'ont pas encore été développés et il s'agit d'une première pour cette méthode.

C'est dans cette optique que ce travail s'est concentré sur la synthèse d'un NMC riche en nickel, le  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  (NMC622) suivie d'un revêtement en  $\text{LiAlO}_2$  en une seule étape avec un CSTR. La singularité de cette étude se retrouve dans la méthode de synthèse du matériau soit le jumelage de la synthèse de NMC et celle du revêtement  $\text{LiAlO}_2$  en une seule étape avec un CSTR.

Après ce premier chapitre d'introduction, le deuxième chapitre de ce mémoire est consacré à la présentation de la méthodologie adoptée pour la synthèse du matériau de cathode ainsi qu'à sa caractérisation. D'abord, les différentes méthodes de synthèse seront décrites de manière générale, puis la méthode employée lors de ce travail sera décrite avec plus de détails. Ensuite, les différents appareils et techniques de caractérisation, employés pour étudier les matériaux synthétisés, seront discutés soient les caractérisations structurales/ microstructurales, chimiques et électrochimiques. Le troisième chapitre, présenté sous forme d'article, porte sur la présentation des résultats obtenus lors de l'étude du revêtement  $\text{LiAlO}_2$  sur le NMC622. Deux méthodes de revêtement de  $\text{LiAlO}_2$  de surface ont été comparées à l'échantillon NMC622 non

revêtu. Une des deux méthodes permettait d'améliorer significativement les performances électrochimiques en termes de capacité spécifique, de rétention de capacité ainsi que de capacité de débit. Ce mémoire se terminera par une conclusion générale qui servira également à dégager certaines perspectives pouvant être envisagées pour la suite de ce travail.

## 9. Références bibliographiques

1. Ressources naturelles Canada. *Cahier d'information sur l'énergie 2021-2022*. Consulté le 24 septembre 2022; Site internet: [https://www.rncan.gc.ca/sites/nrcan/files/energy/energy\\_fact/2021-2022/PDF/energy-factbook-december23-2021-FRENCH\\_accessible.pdf](https://www.rncan.gc.ca/sites/nrcan/files/energy/energy_fact/2021-2022/PDF/energy-factbook-december23-2021-FRENCH_accessible.pdf).
2. Bernard Multon, G.R., Marie Ruellan, Hamid Ben Ahmed, *Situation énergétique mondiale à l'aube du 3<sup>ème</sup> millénaire. Perspectives offertes par les ressources renouvelables*. 2004. La Revue 3<sup>E</sup>.I Société de l'électricité, de l'électronique et des technologies de l'information et de la communication.
3. Larcher, D., *Chapitre 9: Avancées et perspectives dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie (batteries)*, in *Chimie et énergies nouvelles*. 2022, EDP Sciences: Les Ulis. p. 187-198.
4. NORMAND, F. *Prudence avec l'explosion des prix du lithium*. 2022. Consulté le 02 octobre 2022; Site internet: <https://www.lesaffaires.com/blogues/francois-normand/prudence-avec-a-l-explosion-des-prix-du-lithium/630824>.
5. Cha, E., et al., *Nanoengineering to achieve high efficiency practical lithium–sulfur batteries*. *Nanoscale Horizons*, 2020. **5**(5): p. 808-831.
6. Piccolino, M. and M. Bresadola, *Shocking Frogs: Galvani, Volta, and the Electric Origins of Neuroscience*. 2013: Oxford University Press.
7. Akash Prabhu, S., et al., *Recent progress and prospects in the electrode materials of flexible sodium-ion battery*. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2022. **28**: p. 100693.
8. Fouquier, A. and Y. Thomas, *Histoire de la voiture électrique et de ses constituants*. 2017: ISTE Editions Limited.
9. Reynolds, E.H., *Todd, Faraday, and the electrical basis of brain activity*. *The Lancet Neurology*, 2004. **3**(9): p. 557-563.
10. Viswanathan, B., *Chapter 12 - Batteries*, in *Energy Sources*, B. Viswanathan, Editor. 2017, Elsevier: Amsterdam. p. 263-313.
11. Hasan, M.S. and A.K. Karmakar, *Removal of car battery heavy metals from wastewater by activated carbons: a brief review*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022.

12. Broussely, M., *Piles et accumulateurs au lithium*. L'actualité chimique, Janvier- Février 1994(Industrie).
13. Bagotsky, V.S., *Fundamentals of Electrochemistry, 2<sup>nd</sup> Edition*. The Electrochemical Society Series, ed. W. Interscience. November 2005, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.
14. Goodenough, J.B. and K.-S. Park, *The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(4): p. 1167-1176.
15. Ramakumar, S., et al., *Lithium garnets: Synthesis, structure, Li<sup>+</sup> conductivity, Li<sup>+</sup> dynamics and applications*. Progress in Materials Science, 2017. **88**: p. 325-411.
16. Mauger, A., et al., *Tribute to Michel Armand: from Rocking Chair – Li-ion to Solid-State Lithium Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2020. **167**(7): p. 070507.
17. He, L., et al., *Understanding and Preventing Dendrite Growth in Lithium Metal Batteries*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021. **13**(29): p. 34320-34331.
18. Angarita-Gomez, S. and P.B. Balbuena, *Insights into lithium ion deposition on lithium metal surfaces*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020. **22**(37): p. 21369-21382.
19. Xu, K., *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4303-4418.
20. Lingxi Kong, M.P. *Un coup d'œil à l'intérieur de votre batterie : observer la croissance des dendrites* Battery Power Products and technologies powering our future. 2020. Consulté le 24 septembre 2022; Site internet: <https://www.batterypoweronline.com/news/a-look-inside-your-battery-watching-the-dendrites-grow/>.
21. Shahjalal, M., et al., *A review on second-life of Li-ion batteries: prospects, challenges, and issues*. Energy, 2022. **241**: p. 122881.
22. Aurbach, D., Y. Gofer, and J. Langzam, *The Correlation Between Surface Chemistry, Surface Morphology, and Cycling Efficiency of Lithium Electrodes in a Few Polar Aprotic Systems*. Journal of The Electrochemical Society, 1989. **136**(11): p. 3198-3205.
23. Asenbauer, J., et al., *The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites*. Sustainable Energy & Fuels, 2020. **4**(11): p. 5387-5416.

24. Fan, L., et al., *Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries*. *Advanced Energy Materials*, 2018. **8**(11): p. 1702657.
25. Zhang, Z., et al., *Fluorinated electrolytes for 5 V lithium-ion battery chemistry*. *Energy & Environmental Science*, 2013. **6**(6): p. 1806-1810.
26. Sheet, S.D., *Ethyl methyl carbonate*. Sigma-Aldrich.
27. Monconduit, L., L. Croguennec, and R. Dedryvère, *Electrodes de batteries Li-ion: Matériaux, mécanismes et performances*. 2015: ISTE Editions Limited.
28. Peled, E. and S. Menkin, *Review—SEI: Past, Present and Future*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017. **164**(7): p. A1703.
29. Wang, A., et al., *Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries*. *npj Computational Materials*, 2018. **4**(1): p. 15.
30. Ahaliabadeh, Z., et al., *Extensive comparison of doping and coating strategies for Ni-rich positive electrode materials*. *Journal of Power Sources*, 2022. **540**: p. 231633.
31. Xie, J. and Y.-C. Lu, *A retrospective on lithium-ion batteries*. *Nature Communications*, 2020. **11**(1): p. 2499.
32. Huertas, G., *Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des microbatteries au lithium in Matériaux*. 2006, Université Sciences et Technologies Bordeaux I.
33. Ravet, N., et al., *Electroactivity of natural and synthetic triphylite*. *Journal of Power Sources*, 2001. **97-98**: p. 503-507.
34. Lyu, Y., et al., *An Overview on the Advances of LiCoO<sub>2</sub> Cathodes for Lithium-Ion Batteries*. *Advanced Energy Materials*, 2021. **11**(2): p. 2000982.
35. Nitta, N., et al., *Li-ion battery materials: present and future*. *Materials Today*, 2015. **18**(5): p. 252-264.
36. Trading economics. Consulté en Novembre 2022; Site internet: <https://tradingeconomics.com/commodities>.
37. Zhu, Z., et al., *Gradient-morph LiCoO<sub>2</sub> single crystals with stabilized energy density above 3400 W h L<sup>-1</sup>*. *Energy & Environmental Science*, 2020. **13**(6): p. 1865-1878.

38. Kim, M., et al., *Improving LiNiO<sub>2</sub> cathode performance through particle design and optimization*. Journal of Materials Chemistry A, 2022. **10**(24): p. 12890-12899.
39. Markevich, E., et al., *High-Performance LiNiO<sub>2</sub> Cathodes with Practical Loading Cycled with Li metal Anodes in Fluoroethylene Carbonate-Based Electrolyte Solution*. ACS Applied Energy Materials, 2018. **1**(6): p. 2600-2607.
40. Wang, Y.-Y., et al., *Building the Stable Oxygen Framework in High-Ni Layered Oxide Cathode for High-Energy-Density Li-Ion Batteries*. Energy & Environmental Materials.
41. Cho, E., S.-W. Seo, and K. Min, *Theoretical Prediction of Surface Stability and Morphology of LiNiO<sub>2</sub> Cathode for Li Ion Batteries*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017. **9**(38): p. 33257-33266.
42. Li, X., et al., *Understanding the Onset of Surface Degradation in LiNiO<sub>2</sub> Cathodes*. ACS Applied Energy Materials, 2022. **5**(5): p. 5730-5741.
43. Zhang, X., et al., *Improving the Structure Stability of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> by Double Modification of Tantalum Surface Coating and Doping*. ACS Applied Energy Materials, 2021. **4**(8): p. 8641-8652.
44. Wang, F., et al., *Process design for calcination of nickel-based cathode materials by in situ characterization and multiscale modeling*. Journal of Materials Research, 2022.
45. Houache, M.S.E., et al., *On the Current and Future Outlook of Battery Chemistries for Electric Vehicles-Mini Review*. Batteries, 2022. **8**(7): p. 70.
46. Wang, Y.-Y., et al., *Na-Doped LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> with Excellent Stability of Both Capacity and Potential as Cathode Materials for Li-Ion Batteries*. ACS Applied Energy Materials, 2018. **1**(8): p. 3881-3889.
47. Chakraborty, A., et al., *Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Review of Computational Studies on LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> and LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>2</sub>*. Chemistry of Materials, 2020. **32**(3): p. 915-952.
48. GUEGAN, D., *Stabilisation de matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion de structure désordonnée type NaCl : synthèse et caractérisation*, Matériaux, Mécanique. 2016, Université Grenoble Alpes.

49. Chen, X., et al., *Strain-Driven Mn-Reorganization in Overlithiated  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  Epitaxial Thin-Film Electrodes*. ACS Applied Energy Materials, 2018. **1**(6): p. 2526-2535.
50. Berhe, G.B., et al., *Garnet–PVDF composite film modified lithium manganese oxide cathode and sulfurized carbon anode from polyacrylonitrile for lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(28): p. 14043-14053.
51. Ngala, J.K., et al., *The synthesis, characterization and electrochemical behavior of the layered  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  compound*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(2): p. 214-220.
52. Lacaze, P.C. and J.C. Lacroix, *Nanotechnologies et nanomatériaux pour l'énergie*. 2021: ISTE Editions.
53. Jung, S.-K., et al., *Understanding the Degradation Mechanisms of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  Cathode Material in Lithium Ion Batteries*. Advanced Energy Materials, 2014. **4**(1): p. 1300787.
54. Wang, Y., J. Jiang, and J.R. Dahn, *The reactivity of delithiated  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$  or  $\text{LiCoO}_2$  with non-aqueous electrolyte*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(10): p. 2534-2540.
55. Doo, S.W., et al., *Hydrophobic Ni-Rich Layered Oxides as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries*. ACS Applied Energy Materials, 2019. **2**(9): p. 6246-6253.
56. Kim, Y., et al., *Unraveling the Intricacies of Residual Lithium in High-Ni Cathodes for Lithium-Ion Batteries*. ACS Energy Letters, 2021. **6**(3): p. 941-948.
57. Weigel, T., et al., *Structural and Electrochemical Aspects of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  Cathode Materials Doped by Various Cations*. ACS Energy Letters, 2019. **4**(2): p. 508-516.
58. Eilers-Rethwisch, M., M. Winter, and F.M. Schappacher, *Synthesis, electrochemical investigation and structural analysis of doped  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2-x}\text{M}_x]\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.05$ ;  $M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Sn}$ ) cathode materials*. Journal of Power Sources, 2018. **387**: p. 101-107.
59. Teichert, P., et al., *Degradation and Aging Routes of Ni-Rich Cathode Based Li-Ion Batteries*. Batteries, 2020. **6**(1): p. 8.
60. Li, X., et al., *Effects of fluorine doping on structure, surface chemistry, and electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$* . Electrochimica Acta, 2015. **174**: p. 1122-1130.



61. Hou, P., et al., *Core-shell and concentration-gradient cathodes prepared via co-precipitation reaction for advanced lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(9): p. 4254-4279.
62. Li, J., et al., *Synthesis and Characterization of the Lithium-Rich Core-Shell Cathodes with Low Irreversible Capacity and Mitigated Voltage Fade*. Chemistry of Materials, 2015. **27**(9): p. 3366-3377.
63. Hou, P., et al., *A novel core-concentration gradient-shelled  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  as high-performance cathode for lithium-ion batteries*. RSC Advances, 2014. **4**(31): p. 15923-15929.
64. Li, C., et al., *Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(19): p. 3872-3883.
65. Han, B., et al., *Understanding the Role of Temperature and Cathode Composition on Interface and Bulk: Optimizing Aluminum Oxide Coatings for Li-Ion Cathodes*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017. **9**(17): p. 14769-14778.
66. Kaur, G. and B.D. Gates, *Review—Surface Coatings for Cathodes in Lithium Ion Batteries: From Crystal Structures to Electrochemical Performance*. Journal of The Electrochemical Society, 2022. **169**(4): p. 043504.
67. Yang, K., et al., *Significant improvement of electrochemical properties of  $\text{AlF}_3$ -coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode materials*. Electrochimica Acta, 2012. **63**: p. 363-368.
68. Wu, Q., et al., *Novel  $\text{AlF}_3$  surface modified spinel  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  for lithium-ion batteries: performance characterization and mechanism exploration*. Electrochimica Acta, 2015. **158**: p. 73-80.
69. Cho, W., et al., *Investigation of new manganese orthophosphate  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  coating for nickel-rich  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  cathode and improvement of its thermal properties*. Electrochimica Acta, 2016. **198**: p. 77-83.
70. Liu, W., et al., *Significantly improving cycling performance of cathodes in lithium ion batteries: The effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{LiAlO}_2$  coatings on  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$* . Nano Energy, 2018. **44**: p. 111-120.

## Chapitre 2 – Méthodologie et principes

Le présent chapitre est consacré à la description et l'explication de la méthodologie de synthèse du NMC622 et de sa modification de surface avec un revêtement en  $\text{LiAlO}_2$ . En premier lieu, la section *Synthèse* abordera les différentes voies permettant la synthèse du NMC et se focalisera principalement sur la coprécipitation d'hydroxyde employée pour la synthèse de notre matériau de cathode, suivi d'une description de la technique de revêtement que nous avons développée.

En deuxième lieu, la section *Caractérisation* abordera toutes les méthodes, techniques et appareils utilisés qui ont permis de caractériser le cœur des particules NMC et leur revêtement en  $\text{LiAlO}_2$ . Cette section se subdivise en trois catégories soient les caractérisations structurales/microstructurales, les caractérisations chimiques ainsi que les caractérisations électrochimiques.

### 1. Synthèse

#### 1.1. Méthodes de synthèse de NMC

Plusieurs méthodes de synthèse de NMC ont été développées à la fois à l'échelle académique et industrielle. Une méthode de synthèse idéale permet de contrôler la morphologie des particules à l'échelle atomique tout en offrant un processus de synthèse simple, économique et respectueux de l'environnement.

La méthode de synthèse du NMC affecte plusieurs propriétés du matériau dont la forme des particules primaires et secondaires, la cristallinité, la distribution de taille, ainsi que les propriétés électrochimiques. Le contrôle de la morphologie et de distribution granulométrique sont les paramètres clé qui permettent d'assurer des propriétés électrochimiques optimisées, puisqu'elles sont corrélées à la capacité volumétrique et la densité d'énergie des batteries au lithium ion. En effet, la synthèse de particules secondaires sphériques offre un réseau interne poreux qui facilite le transport des ions lithium ainsi qu'une bonne accessibilité pour l'électrolyte lors du cyclage [1] [2].

Il existe diverses méthodes de synthèse et les principales d'entre elles sont: (i) la synthèse à l'état solide, (ii) la synthèse sol-gel, (iii) la coprécipitation d'hydroxydes.

La synthèse à *l'état solide* consiste à mélanger et à broyer des poudres de métaux de transition et de lithium sous leur forme oxyde ou hydroxyde à l'aide d'un mortier/pilon pendant plusieurs heures, avec ou sans solvant. Ensuite ce mélange est pressé pour obtenir une pastille qui sera traitée thermiquement. Ce dernier commence par un chauffage à 500°C (à l'air, à l'oxygène ou à l'azote) pendant 4 à 6 heures, suivi d'une calcination à 1000°C (à l'air) pendant une période pouvant aller jusqu'à 25 heures. Cette méthode révèle un inconvénient majeur quant à la morphologie des particules qui se retrouvent fortement agglomérées et irrégulières. D'autre part, les conditions de synthèses se voient difficiles à mettre en œuvre en industrie puisqu'elles consistent à employer de très hautes températures de calcination et un broyage exigeant, ce qui en fait un procédé très énergivore [1, 3].

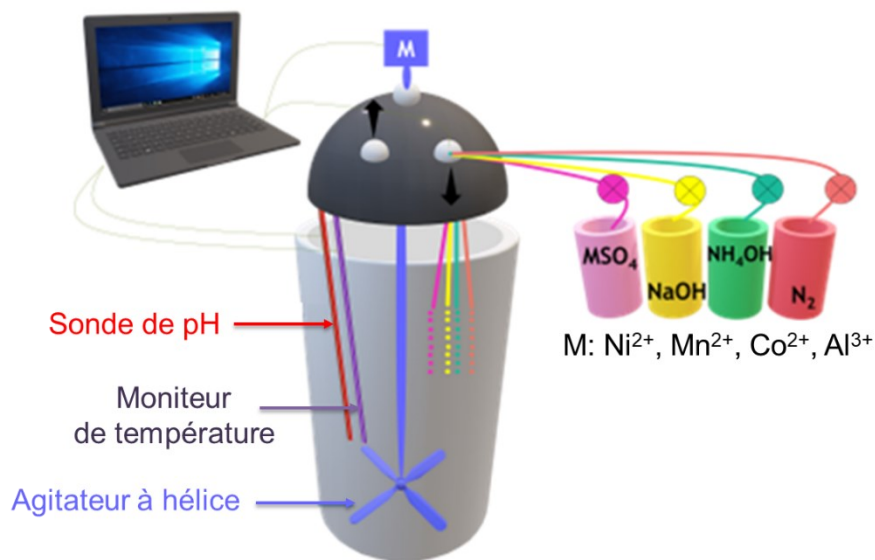
La synthèse dite *sol-gel* a été développée comme une méthode alternative prometteuse. Elle consiste à verser goutte à goutte les solutions d'ions métalliques dans une solution aqueuse contenant des nitrates de lithium (ou acétate de lithium) et un agent chélatant tel que l'acide citrique. Ensuite, une solution d'hydroxyde d'ammonium y est versée afin de maintenir la solution à un pH constant. Le mélange est maintenu à une température de 80°C sous agitation magnétique jusqu'à la formation d'un gel. Le produit obtenu est séché puis calciné à 800-900°C. Cette méthode permet de réduire le temps de calcination et assure un meilleur contrôle sur la morphologie des particules. Cependant, le processus de synthèse est subdivisé en plusieurs étapes, ce qui en fait un procédé préjudiciable à la production industrielle [3].

La méthode de *coprécipitation des précurseurs d'hydroxyde*  $Ni_xMn_yCo_{1-x-y}(OH)_2$  (NMC(OH)<sub>2</sub>) est une synthèse chimique qui consiste à mélanger des sels de métaux de transition stœchiométriques ( $Me^{2+}$ ) dans les proportions requises pour former une solution ionique. Ces métaux seront co-précipités dans un environnement contrôlé par l'ajout d'un agent précipitant basique. Un agent chélatant est utilisé pour obtenir des co-précipités monophasiques. Toutes ces solutions sont versées dans un réservoir maintenu à une température et pH constants et sous une agitation continue [3]. Cette étape permet de synthétiser le précurseur hydroxyde NMC(OH)<sub>2</sub> par

la co-précipitation des métaux de transition. Des étapes de lithiation et de calcination s'en suivent afin d'obtenir l'oxyde lamellaire  $\text{Li}(\text{NMC})\text{O}_2$ , utilisé comme matière active pour les électrodes de batterie. Cette méthode est la plus utilisée pour la production industrielle en masse puisqu'elle est économique et efficace. D'autre part, cette méthode offre un meilleur contrôle sur les conditions de synthèse pour préparer les particules sphériques, denses et dont la distribution granulométrique est contrôlée.

## 1.2. Synthèse de NMC par coprécipitation d'hydroxyde

Le montage de la synthèse du précurseur  $\text{NMC}(\text{OH})_2$  par coprécipitation d'hydroxydes est composé d'un réacteur à cuve sous agitation continue à volume de 1L, (CSTR, *Continuous Stirred Tank Reactor*), de quatre pompes péristaltiques, d'une sonde de pH, d'un thermomètre, d'un bulleur à gaz et d'une unité de commande tel que schématisé sur la Figure 2.1.



**Figure 2.1** Montage de la synthèse par co-précipitation d'hydroxyde en utilisant un CSTR.

La première étape consiste à préparer trois solutions aqueuses qui sont introduites dans le réacteur via trois pompes péristaltiques. La première pompe péristaltique permet d'introduire une solution aqueuse qui contient des quantités stœchiométriques des sels de métaux de transition :  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  :  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (6 : 2 : 2) à une concentration de 2 M. Ensuite, la seconde pompe péristaltique permet d'introduire une solution basique d'hydroxyde de sodium

(NaOH) à 3 M. L'unité de commande permet de contrôler la vitesse d'introduction du NaOH en maintenant le pH de la solution interne du CSTR à  $11.0 \pm 0.2$ . Le pH mètre utilisé est une électrode de verre, ayant une électrode de référence externe de type Ag/AgCl-KCl). Celui-ci est calibré à 25°C en utilisant des solutions tampons à 7.00, 9.21 et 12.00. La troisième pompe péristaltique permet d'introduire une solution de l'agent chélatant (agent de précipitation) soit l'ammoniaque à 2.6 M. Quant à la dernière pompe, elle permet de prélever des petites quantités du mélange réactionnel contenu dans le CSTR, dans le but de maintenir le volume interne constant et d'enlever les particules du précipité qui flottent à la surface. La température du réacteur est ajustée à 60°C et est maintenue constante durant toute la synthèse.

Lorsque toutes les solutions sont prêtes, le pH mètre est calibré, la température est constante, une quantité de 500 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 1 M est versé à l'intérieur du réacteur. Puis, ce dernier est fermé en s'assurant de l'étanchéité des jonctions du CSTR. Par la suite, un bulleur à gaz d'azote ( $N_2$ ) est actionné afin d'enlever toutes les traces d'oxygène du réacteur et de maintenir un environnement inerte avant et pendant l'introduction des réactifs.

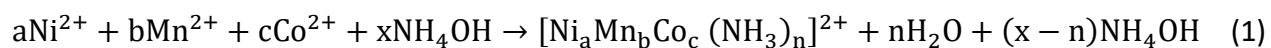
La synthèse du précurseur  $NMC(OH)_2$  est, alors, enclenchée en actionnant les pompes péristaltiques pendant 10 h, sous agitation continue à 1500 rpm. Après 10 h de réaction, l'unité de commande est programmée pour arrêter l'introduction des solutions dans le réacteur. Cependant, l'agitation et la température ont été maintenues constantes pendant 12 h supplémentaires.

Finalement, le précurseur est récupéré, filtré, lavé avec 100 mL d'eau déionisée et désoxygénée à 80°C, puis séché à 80°C sous vide toute la nuit. Le produit séché est ensuite mélangé avec du LiOH (1 :1.05) et calciné séquentiellement à 450 puis 850°C pendant 4 et 12h, afin de synthétiser l'oxyde  $Li(NMC)O_2$ .

Plusieurs paramètres ont été contrôlés afin d'obtenir des particules sphériques de  $NMC(OH)_2$  avec une bonne distribution des métaux de transition. Avant d'aborder ces paramètres, il est essentiel de comprendre le mécanisme de cette synthèse.

### 1.2.1. Mécanisme de la réaction

Le mécanisme général de cette synthèse repose principalement sur deux étapes. En premier lieu, l'ajout des solutions acides de métaux de transition dans la solution d'ammoniaque mène à la formation de complexes métalliques aminés. Cette étape de complexation s'est avérée cruciale pour l'obtention d'un précurseur triple homogène en composition [4] :



En deuxième lieu, les complexes formés vont réagir avec les ions  $\text{OH}^-$  provenant de la solution d'hydroxyde de sodium, pour libérer lentement les ions métalliques dans la solution et former le précipité hydroxyde :



Cette réaction est réversible et la croissance des particules sphériques suit un équilibre dynamique de dissolution-précipitation (mûrissement d'Oswald) de l'hydroxyde en fonction du pH de la solution.

Au début, on assiste à la précipitation de particules primaires ( $\text{Me}(\text{OH})_2$ ), appelés *nuclei* ou *germe*, ce qui correspond à la nucléation ou à la germination. Puis, le phénomène du mûrissement d'Oswald survient lorsque certains germes se dissolvent pour libérer des nouveaux ions qui précipiteront de nouveau à la surface des particules primaires. Ce processus se produit spontanément puisque l'énergie libre de surface se retrouve minimisée en favorisant les particules larges au détriment des plus petites [5].

Plusieurs paramètres de synthèse peuvent être contrôlés afin d'obtenir des particules de bonne composition avec une morphologie sphérique, tels que le pH, l'atmosphère, la température et la vitesse d'agitation [6-11].

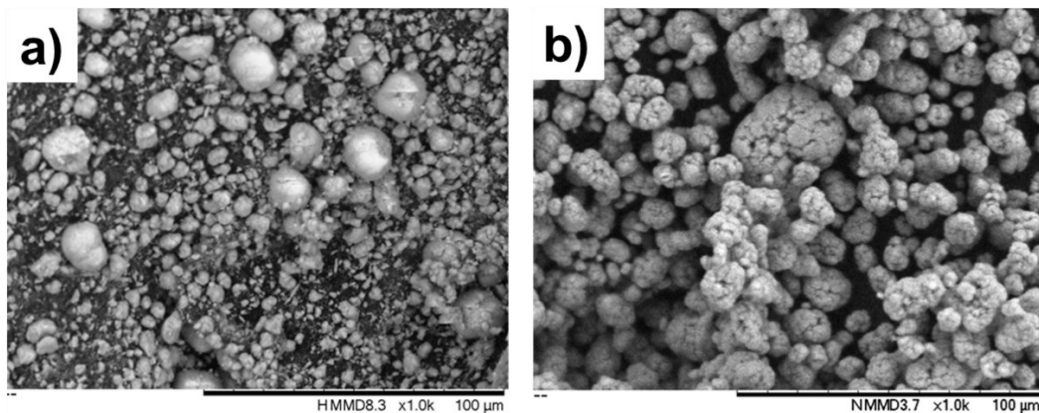
### 1.2.2. Le pH

Le pH est considéré comme le paramètre le plus important à contrôler afin d'obtenir des particules homogènes sans impuretés et avec une morphologie contrôlée. Le pH optimal pour notre synthèse est de  $11.0 \pm 0.2$  et il a permis d'obtenir des particules avec une morphologie régulière ainsi que des phases pures.

Lorsque le pH est plus élevé, l'équilibre de la réaction se retrouve fortement déplacé vers la précipitation de l'hydroxyde. L'étude menée par Lamb *et al.* a montré qu'à des pH très élevés, les particules secondaires ont des compositions, des morphologies et des tailles irrégulières, Figure 2.2.a.

La composition des particules peut diverger de celle qui était prévue au départ puisque le manganèse et le cobalt ne se coordonnent pas à l'ammoniaque à des pH très élevés, contrairement au nickel. En conséquence, ceci génère des particules secondaires de petite taille. D'autre part, la pureté des phases synthétisées se retrouve altérée. En effet, la présence des anions hydroxydes à pH élevé engendre un milieu alcalin et le manganèse est connu pour la formation d'impuretés en présence d'oxygène, l'oxyde de manganèse [3].

En revanche, lorsque le pH est faible, l'équilibre de la réaction se retrouve déplacé vers la solubilisation de l'hydroxyde. Ainsi la nucléation se retrouve supprimée et le taux de croissance des particules primaire augmente. De même, l'étude menée par Reng *et al.* a montré qu'à des pH très faibles, les particules secondaires ont des compositions et des morphologies irrégulières. Le nickel ayant plus d'affinité avec l'ammoniaque à bas pH, il retourne en solution. En conséquence, ceci génère des particules primaires irrégulières de taille plus grande, tel qu'illustré à la Figure 2.2.b, avec une distribution de métaux non-homogène [2, 3].

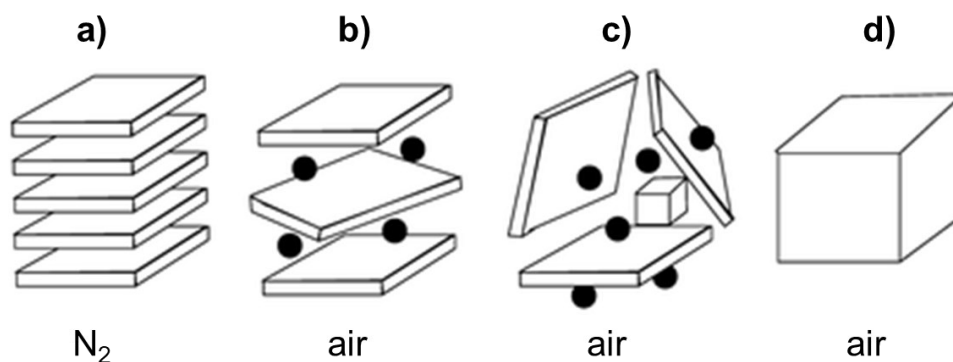


**Figure 2.2** Images de microscope optique à balayage montrant l'effet du pH sur la morphologie des particules d'hydroxyde de NMC synthétisées à (a) pH 11.4 et (b) pH 10.8.

La technique de microscopie électronique à balayage est présentée dans la partie 2.1.1.

### 1.2.3. Atmosphère

Le contrôle de l'atmosphère est un paramètre important lors de la synthèse des précurseurs des hydroxydes  $M(OH)_2$ . En effet, l'utilisation de l'azote gazeux en guise d'atmosphère inerte permet de minimiser l'oxydation des métaux de transition et plus précisément celle du manganèse  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$ . En fait, cette oxydation apporte un excès de charges positives qui peut être compensée par l'intercalation d'anions sulfates  $SO_4^{2-}$  et de molécules d'eau entre les couches de l'hydroxyde synthétisé. Ceci engendre la formation de nouvelles phases telles que la phase hydroxyde double lamellaire (LDH : *Layered Double Hydroxide*), la phase spinelle ou le mélange de ces deux phases, Figure 2.3. L'intercalation des anions/eau entre les couches mène à une augmentation de l'espacement entre les couches de l'hydroxyde, affaiblissant les interactions entre ces couches. Ceci conduit à des désalignements turbostratiques où les couches peuvent changer d'orientation par rotation aléatoire ou par translation parallèle aux couches. Par la suite, l'empilement des couches subséquentes se retrouve altéré et ceci engendre une structure modifiée [12, 13].



**Figure 2.3** Représentation schématique d'hydroxyde  $Ni_xMn_{1-x}(OH)_2$ , les  $Me(OH)_2$  sont représentés par des couches, les anions sulfates et les molécules d'eau sont représentés par des cercles et la phase spinelle est représentée par un cube (a) synthèse sous azote ou (b) formation de la phase LDH, (c), formation des phases LDH et spinelle, (d) formation de la phase spinelle [12] lors de la synthèse sous air. (Adapté de Zhou, et *al.* avec l'autorisation de ACS Publications)



#### 1.2.4. Température

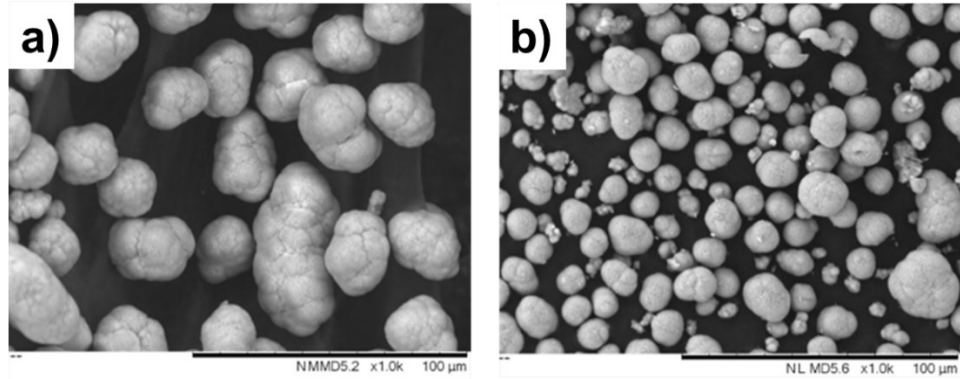
La température de la réaction est un paramètre important à tenir en compte puisqu'elle affecte la cinétique de la réaction. Plusieurs études ont montré que la température optimale pour la synthèse de particules d'hydroxyde monophasé pure peut être comprise entre 50 et 60°C [14-16].

Des températures basses entraînent une nucléation accrue des particules primaires pouvant provoquer la formation de particules irrégulières. Il a été rapporté qu'à des températures inférieures à 45°C, le précurseur résultant est moins cristallin et est constitué de petites particules poreuses.

En revanche, à des températures élevées, la nucléation se retrouve diminuée par rapport à la croissance des particules [3]. Il a été rapporté qu'à plus de 60°C, la pureté du matériau synthétisé est faible, pouvant être causée par la formation d'impuretés résultantes de l'oxydation du  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  en  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

#### 1.2.5. Vitesse d'agitation

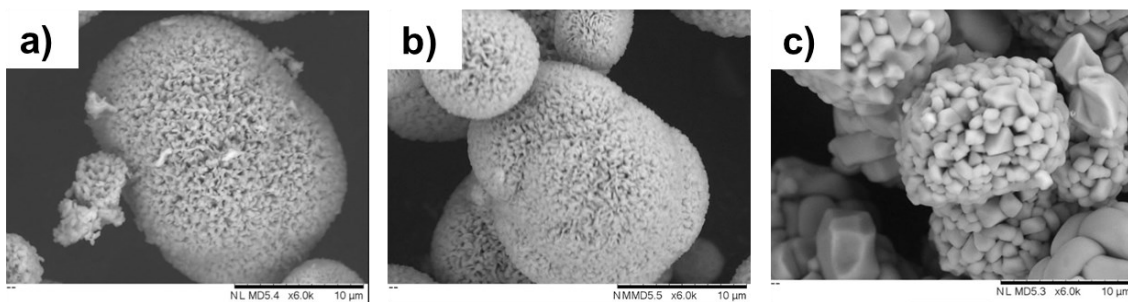
La vitesse d'agitation a un effet sur la morphologie des particules synthétisées. En effet, elle permet d'intensifier les collisions interparticulaires (entre les particules elles-mêmes) et intraparticulaires (entre les particules et les parois du réacteur). À une vitesse d'agitation de 1500 tr/min, il y a assez de collisions favorisant la formation de particules sphériques, denses, uniformes et homogènes, Figure 2.4.b. Lorsque la vitesse d'agitation est inférieure à 1500 tr/min, les collisions se retrouvent minimisées et les particules conservent une forme irrégulière et agglomérée, Figure 2.4.a. À l'opposé, lorsque la vitesse d'agitation est supérieure à 1500 tr/min, les collisions se retrouvent maximisées au point où l'intégrité physique des particules peut être affectée en causant des fissurations et des déformations des particules.



**Figure 2.4** Images de microscope optique à balayage montrant l'effet de la vitesse d'agitation sur la taille et la forme des particules d'hydroxyde de NMC non revêtu synthétisées à (a) 1000rpm et (b)1500 rpm.

### 1.2.6. Processus de calcination

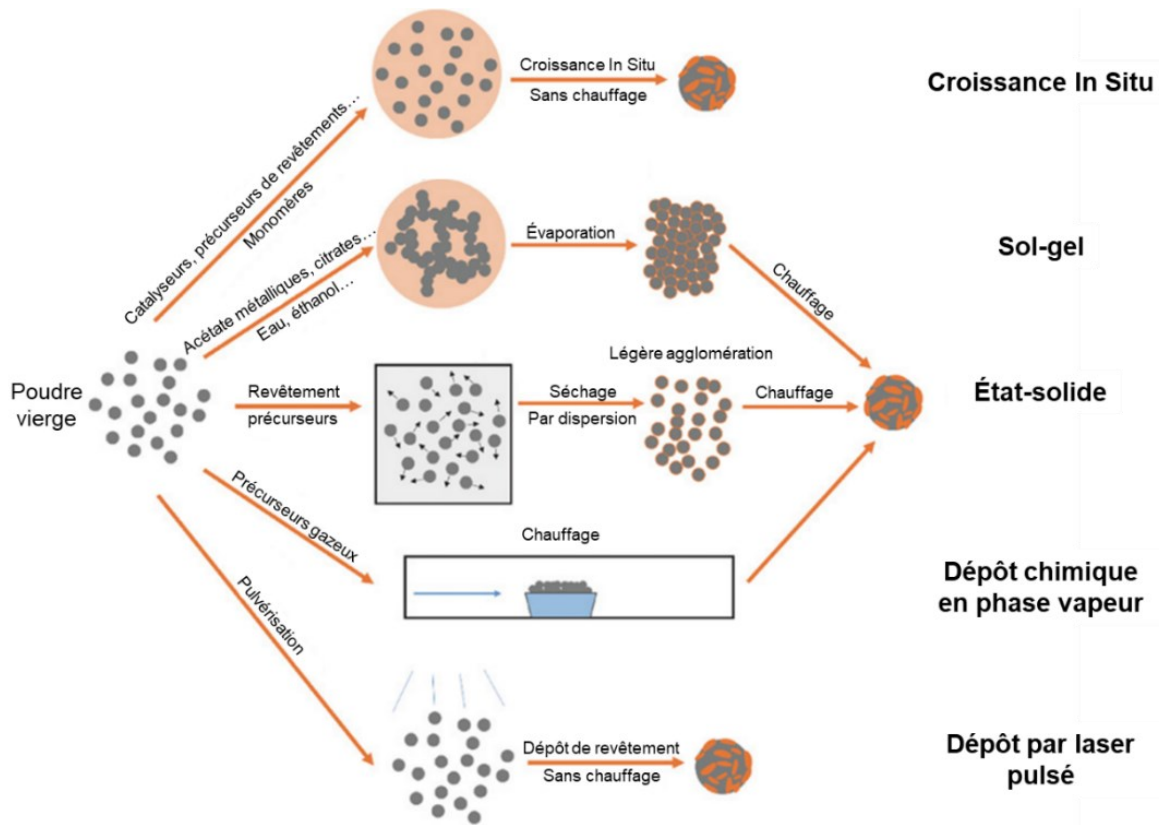
Le processus de calcination sert à synthétiser le matériau oxyde de NMC à partir du précurseur hydroxyde de NMC et il se divise généralement en deux plateaux de température. Le premier plateau est de 450°C, température de fusion du LiOH, et il sert à disperser le lithium de manière égale à travers le réseau du NMC. Par la suite, le second plateau a été optimisé à 850°C pour obtenir la taille optimale des particules primaires, tel qu'illustré à la Figure 2.5. Ce deuxième plateau permet d'aligner uniformément les atomes de lithium et les métaux de transition dans la structure en couche du NMC et il influence directement le mélange cationique et les performances électrochimiques.



**Figure 2.5** Images de microscope électronique à balayage montrant l'effet du deuxième plateau de calcination sur la taille des particules primaires des oxydes de NMC synthétisés à (a) 750°C, (b) 850°C et (c) 950°C.

### 1.3. Revêtement $\text{LiAlO}_2$

Pour la modification de surface par revêtement, il existe diverses techniques conventionnelles telles que la méthode sol-gel, le dépôt chimique en phase vapeur et le dépôt par laser pulsé. Tel que schématisé à la Figure 2.6, chacune de ces techniques nécessite l'usage de certains réactifs/solvants ainsi que des technologies, parfois, dispendieuses. D'autre part, plusieurs d'entre-elles manquent de contrôlabilité en termes d'épaisseur et d'uniformité des films de revêtement obtenus.

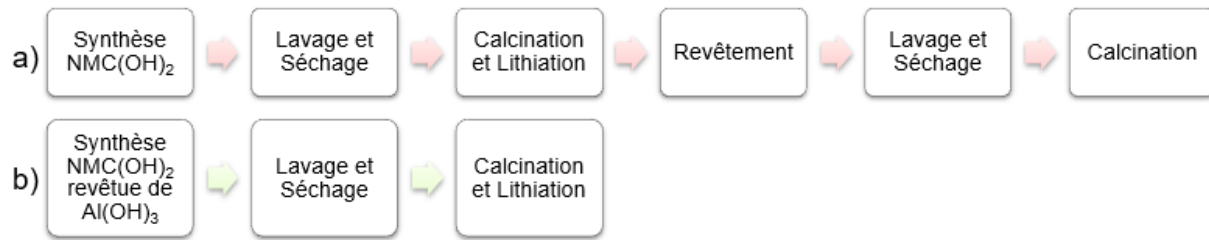


**Figure 2.6** Représentation schématisée des techniques de revêtement conventionnelles [17].

(Adapté de Xiao, et *al.* avec l'autorisation de *John Wiley and Sons*)

Généralement, ces méthodes nécessitent en premier lieu la synthèse du précurseur hydroxyde de NMC suivie d'étapes de lithiation et calcination. En deuxième lieu, les particules résultantes sont revêtues avec un des procédés précédents suivie d'étapes de lavage et de séchage, puis d'un deuxième traitement thermique.

Le travail présent permet de jumeler la synthèse du précurseur et le revêtement en une étape par l'utilisation du CSTR uniquement. Comme illustré à la Figure 2.7, cette méthode permet de minimiser plusieurs paramètres tels que le temps requis pour la synthèse/revêtement, les réactifs et les solvants, les coûts supplémentaires des technologies employées pour le revêtement ainsi que l'énergie en évitant un second traitement thermique.



**Figure 2.7** (a) Procédure générale suivie pour effectuer les revêtements à la surface du NMC, (b) Procédure de revêtement en une seule étape développée dans ce travail.

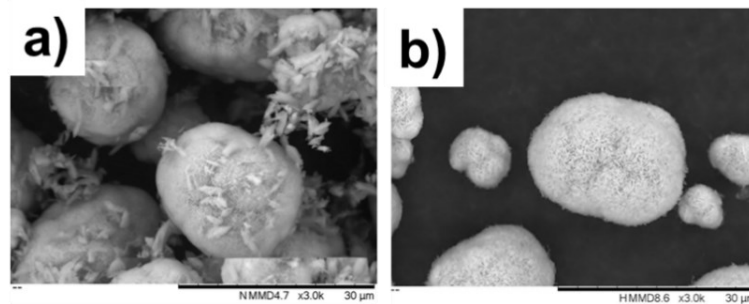
Le contrôle des paramètres de synthèse a un effet significatif sur l'uniformité et l'homogénéité revêtement désiré à la surface du NMC. Ces paramètres doivent être soigneusement contrôlés pour obtenir des performances optimales.

### 1.3.1. Introduction du précurseur d'aluminium avant ou après le vieillissement du NMC

Le revêtement des particules avec du Al(OH)<sub>3</sub> doit être effectué après l'introduction complète de la solution de sels métalliques afin d'assurer l'homogénéité des phases de la NMC. Comme nous l'avons vu précédemment, par l'intermédiaire des collisions interparticulaires et intraparticulaires, la surface des particules devient plus lisse et moins granuleuse. Le temps nécessaire pour lisser la surface des particules est appelé temps de vieillissement. Donc après 10 heures de temps de réaction, les particules vieillissent dans le réacteur maintenu sous agitation continue pour un temps de vieillissement moyen de 12 heures. Ainsi, l'introduction du précurseur d'aluminium doit avoir lieu avant ou après le vieillissement du NMC.

Avant le temps de vieillissement, la surface du NMC se retrouve granuleuse et présente plusieurs sites de nucléation pour faire croître les germes de l'hydroxyde d'aluminium. Cependant, l'hydroxyde d'aluminium continue sa croissance cristalline sur lui-même en formant des bâtonnets durant le temps de vieillissement qui s'en suit. À l'opposé, lorsque le précurseur

d'aluminium est introduit après le temps de vieillissement, les particules de NMC sont plus denses, plus sphériques et plus lisses. Alors, l'hydroxyde d'aluminium précipite sur les sites de nucléation du NMC, sans lui laisser le temps d'effectuer une croissance cristalline. À titre d'exemple, pour une concentration de 1M et une durée d'une heure, l'hydroxyde d'aluminium précipite de manière inhomogène à la surface des particules lorsque le sulfate d'aluminium est introduit avant le temps de vieillissement. À l'opposé, lorsque le sulfate d'aluminium est introduit après le temps de vieillissement, l'hydroxyde d'aluminium précipite de manière homogène autour des particules, sans montrer d'excès en forme de bâtonnets, Figure 2.8.



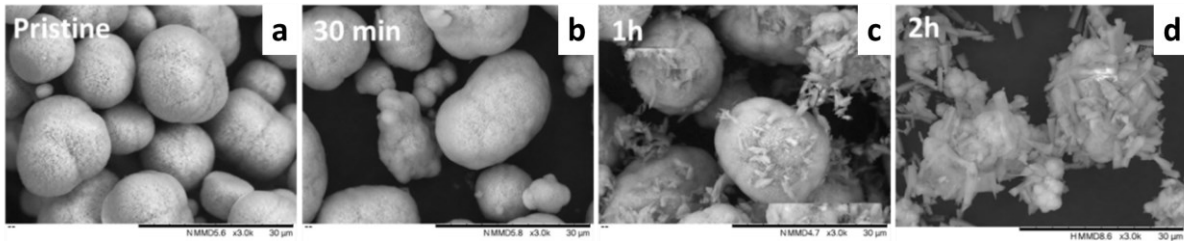
**Figure 2.8** Images de microscopie électronique à balayage de deux synthèses dont le revêtement a été effectué (a) avant, (b) après le vieillissement du NMC. Concentration du précurseur d'aluminium 2M et durée d'introduction d'une heure pour chacune des synthèses.

### 1.3.2. Concentration du précurseur et durée de son introduction dans le CSTR

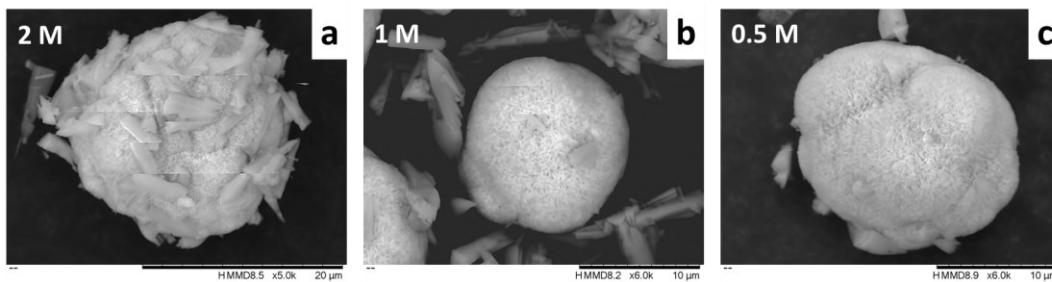
Deux autres paramètres ont été optimisés, soient la concentration du précurseur d'aluminium et la durée de l'introduction de celui-ci. Une concentration de 2M et une durée d'introduction d'une heure se sont révélées être les paramètres optimaux, conduisant à un revêtement uniforme et des meilleures performances électrochimiques.

Tel que schématisé aux Figures 2.9 et 2.10, la diminution de la concentration et/ou de la durée d'introduction de la solution de précurseur diminuent généralement le taux de précipitation autour des particules, ce qui mène à un revêtement moins homogène à la surface des particules NMC. À l'opposé, l'augmentation de la concentration et/ou de la durée d'introduction augmente

le taux de précipitation à la surface des particules et entre-elles. L'excès de ces précipitations s'est avéré nuisible pour les performances électrochimiques.



**Figure 2.9** Images de microscopie électronique à balayage de synthèses de NMC revêtu de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dont la concentration du précurseur d'aluminium est de 2M et le temps d'introduction variant entre (a) 0 min (NMC non revêtu), (b) 30 minutes, (c) 1 heure et (d) 2 heures, avant le vieillissement du NMC.



**Figure 2.10** Images de microscopie électronique à balayage de synthèses de NMC revêtu de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dont le temps d'introduction du précurseur est de 2 heures et une concentration variante entre a) 2M, b) 1M et c) 0,5M, avant le vieillissement du NMC.

L'introduction de la solution aqueuse  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est effectuée par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. Les deux autres pompes ont été maintenues activées afin d'introduire la solution d'agent chélatant, l'ammoniaque, ainsi que la solution basique d'hydroxyde de sodium. L'unité de commande a été programmée pour maintenir le même pH de la solution interne du CSTR soit  $11.0 \pm 0.2$ . La vitesse d'agitation et la température de la réaction ont été maintenues constants à 1500 rpm et  $60^\circ\text{C}$  respectivement.

### 1.3.3. Conditions de lithiation et de calcination

Après la synthèse, les précurseurs sont lavés avec de l'eau déionisée, filtrés et séchés sous vide à 80°C puis lithiés et calcinés à haute température.

D'une part, différents ratios d'hydroxyde de lithium en excès ont été évalués afin d'assurer la lithiation du  $\text{Li(NMC)O}_2$  et celle du revêtement  $\text{LiAlO}_2$ . Un excès de 5% massique d'hydroxyde de lithium s'est avéré être le ratio optimal pour la lithiation du  $\text{NMC(OH)}_2$  et celle du revêtement  $\text{Al(OH)}_3$ . D'autre part, différentes températures de calcination ont été évaluées afin de réduire le mélange cationique et d'assurer la maintenance de l'intégrité structurale du NMC.

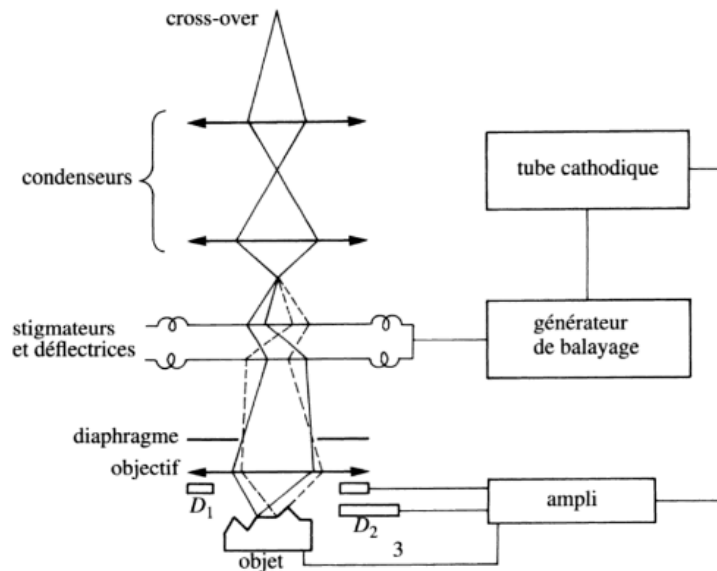
## 2. Caractérisations

### 2.1. Caractérisations structurales/microstructurales

#### 2.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée afin d'étudier la morphologie des particules synthétisées.

Le principe de la MEB est basé sur l'interaction de la matière de l'échantillon avec des électrons émis par une source, en utilisant des pistolets à émission électronique de champ froid (FEG), comme le Quattro. D'abord, un faisceau d'électrons est produit par un canon à électrons, Figure 2.11. Ensuite, ce faisceau est accéléré en appliquant une différence de potentiel allant de 5 à 30 kV. Puis, il est focalisé sur un point de l'échantillon en utilisant des lentilles électromagnétiques (condenseur et objectif). Cela étant, le faisceau d'électrons se déplace ligne par ligne pour balayer l'entièreté de la surface de l'échantillon en utilisant des bobines [18, 19]. Le signal émis sera d'intensité variable dépendant de l'angle de balayage, de la topographie de l'échantillon et de sa composition chimique.



**Figure 2.11** Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage [20].  
(Adapté de J.L Martin et al.)

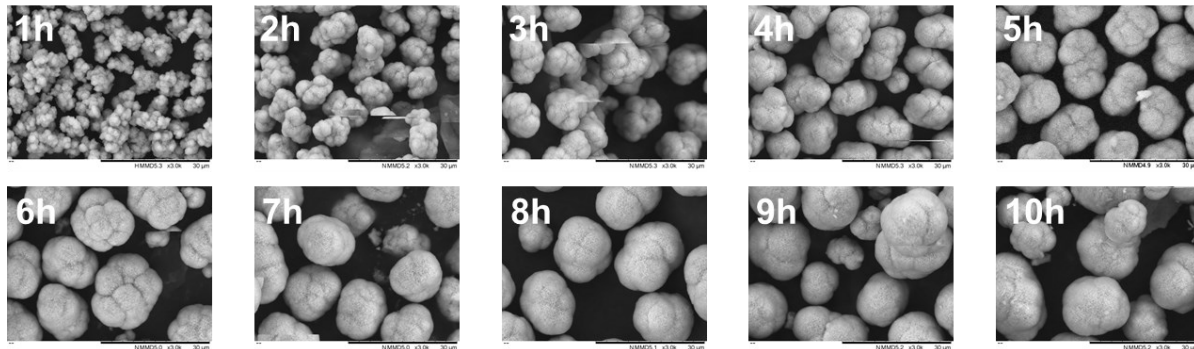
Lorsque le faisceau entre en contact avec la surface de l'échantillon, il peut s'y produire deux types de collisions : collisions inélastiques et collisions élastiques. Lorsque les collisions sont inélastiques, un électron du faisceau incident cède une partie de son énergie à un électron de valence de la surface, provoquant une ionisation en éjectant un électron dit *électron secondaire*. Un électron secondaire est un électron qui provient de la couche externe des atomes de l'échantillon et il est caractérisé par une faible énergie ( $\sim 10$  eV) qui dépend de l'angle entre le faisceau incident et la surface. Lorsque les collisions sont élastiques, un électron du faisceau incident interagit avec les noyaux d'atomes sans perte d'énergie et est ensuite réémis, il s'agit d'un *électron rétrodiffusé*. Il peut être émis à une profondeur plus importante dans l'atome et il possède une énergie plus élevée que celle d'un électron secondaire (30 keV).

La détection de ces électrons par un détecteur Everhart-Thornley (ET) permet, alors, de créer des contrastes en fonction du numéro atomique des éléments puisque les éléments plus lourds réémettent plus d'électrons que les éléments plus légers. Les contrastes topographiques de la surface peuvent être obtenus avec le détecteur des électrons secondaires, (SE, *Secondary Electrons*) et les contrastes chimiques peuvent être obtenus avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés, (BSE, *Back Scattered Electrons*). La microscopie électronique à balayage est une



méthode non destructive, elle permet de reconstituer une image en trois dimensions des matériaux conducteurs. L'analyse des imageries MEB fournit plusieurs informations caractéristiques de l'échantillon relatives à sa morphologie, sa topologie, ses dimensions, l'arrangement spatial de ses particules ainsi que ses reliefs et ses textures.

Pour chacune des synthèses des précurseurs  $\text{NMC}(\text{OH})_2$  et  $\text{NMC}(\text{OH})_2$  revêtu de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ainsi que leur oxydes respectifs,  $\text{Li}(\text{NMC})\text{O}_2$  et  $\text{Li}(\text{NMC})\text{O}_2$  revêtu de  $\text{LiAlO}_2$ , cette technique a été utilisée afin de suivre l'évolution de la croissance des particules NMC, Figure 2.12, ainsi que celle du revêtement. D'autre part, elle a servi à caractériser le revêtement sur une coupe transversale des particules revêtues.



**Figure 2.12** Suivi de l'évolution des particules du précurseur de NMC non revêtu en fonction du temps, lors de sa synthèse au CSTR.

La caractérisation par MEB a été effectuée avec un microscope MEB de table *Hitachi TM3030 Plus* et un microscope électronique à balayage environnemental *Thermo Scientific Quattro*.

### 2.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée afin de caractériser la structure des matériaux cristallins synthétisés.

Un cristal est le résultat d'un arrangement tri périodique régulier d'atomes, d'ions ou de molécules. On représente généralement ce cristal par la répétition d'une unité ayant la forme d'un parallélépipède, appelée maille. Les sommets des mailles représentent des nœuds, leurs arêtes représentent les paramètres de cette maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) faisant entre eux des angles ( $\alpha$ ,  $\beta$  et

$\gamma$ ). Afin de représenter le cristal, on utilise la notion de plans réticulaires (plan hkl), qui passe par trois nœuds non alignés du parallélépipède. Les indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  du plan réticulaire représentent les indices de Miller passant par les trois axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  comme suit :

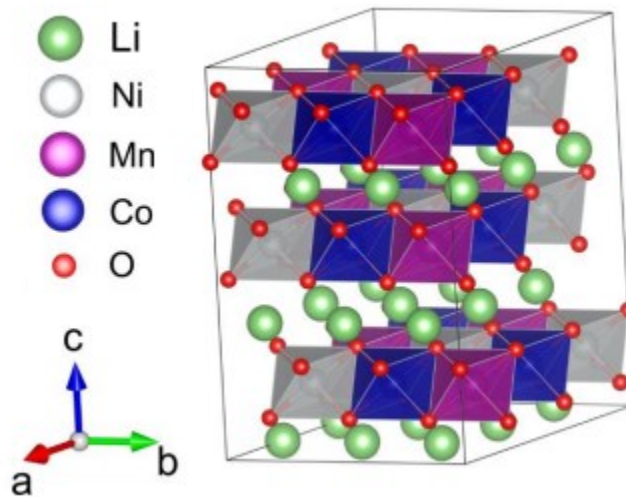
$$h = \emptyset \frac{a}{x} \quad k = \emptyset \frac{b}{y} \quad l = \emptyset \frac{c}{z} \quad (3)$$

Où  $\emptyset$  est un coefficient multiplicatif permettant de rendre les indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  des entiers.

Ainsi, on définit une famille de plans réticulaires (hkl) comme un ensemble de plans réticulaires parallèles, équidistants d'une distance  $d_{hkl}$ .

En tenant compte des symétries de rotation autour de différents axes des mailles, ces dernières peuvent être classées en sept systèmes cristallins distincts : triclinique, monoclinique, orthorhombique, rhomboédrique, hexagonale, quadratique et cubique. D'autre part, en tenant compte de la possibilité de présence d'atomes en dehors des nœuds, ces différentes mailles peuvent être : simple, à base centrée, centré ou à faces centrées. De cette manière, on peut obtenir 28 (7x4) combinaisons possibles. Cependant, certaines de ces combinaisons sont redondantes selon des opérations de symétrie (axes de rotation, centre de symétrie, plans miroir, plan de translation, etc.). Le cristallographe Auguste Bravais démontre, alors, la présence de seulement 14 mailles élémentaires distinctes.

Pour ce qui est de notre matériau de cathode, l'oxyde Li(NMC)O<sub>2</sub> cristallise dans une structure hexagonale de type  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, avec un groupe spatial de R-3m et des paramètres de réseau de  $a=b \sim 2,8 \text{ \AA}$  et  $c \sim 14 \text{ \AA}$  et  $\alpha=\beta=90^\circ$  et  $\gamma=120^\circ$ . Dans la structure du NMC, les ions d'oxygène O<sup>2-</sup> forment des octaèdres dans lesquels les ions de métaux de transition M (Ni, Mn et Co) occupent le centre, Figure 2.13. Les octaèdres MO<sub>6</sub> forment une famille de plans (0 0 1) et les ions Li<sup>+</sup> se situent entre ces plans.

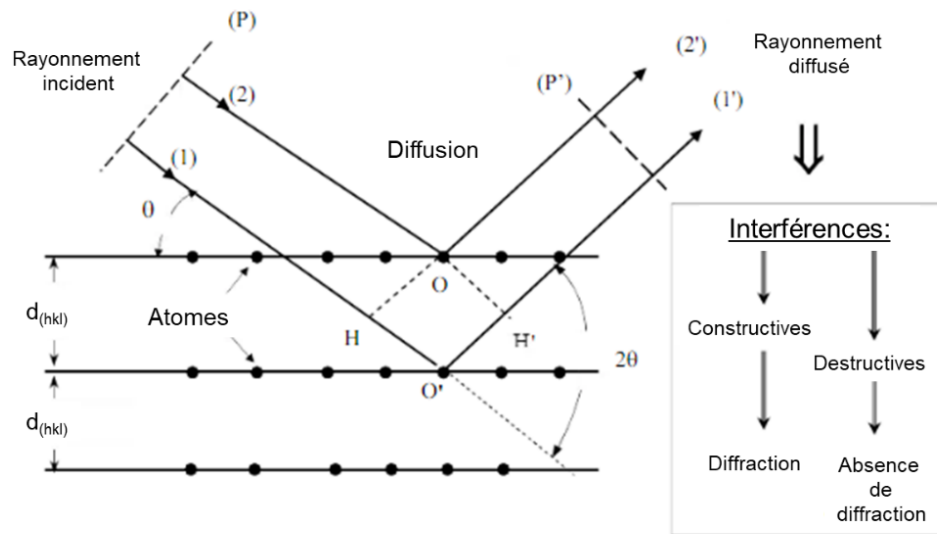


**Figure 2.13** Représentation de la géométrie hexagonale du Li(NMC)O<sub>2</sub> avec une symétrie R-3m [21]. (Adapté de Garcia et *al.* avec l'autorisation de ACS Publications)

Les atomes des matériaux cristallins sont alignés sur les plans réticulaires (hkl). Lorsque l'échantillon reçoit du rayonnement électromagnétique et que la longueur d'onde des rayons incidents est du même ordre de grandeur que la distance qui sépare ces plans réticulaires (quelques angströms), ces derniers peuvent réfléchir l'onde incidente. La DRX s'appuie sur ce même principe, soit l'irradiation d'un échantillon par un faisceau monochromatique de rayons X (ondes électromagnétiques de 10<sup>-2</sup> à 10 nm), tel que schématisé sur la Figure 2.14. L'interaction de ce faisceau avec certains de ces plans réticulaires est élastique, signifiant que certains atomes vont diffracter le rayon incident sans perte d'énergie. Lorsque la loi de Bragg suivante est vérifiée, les interférences des ondes diffractées par les atomes sont constructives et la diffraction est détectable [22].

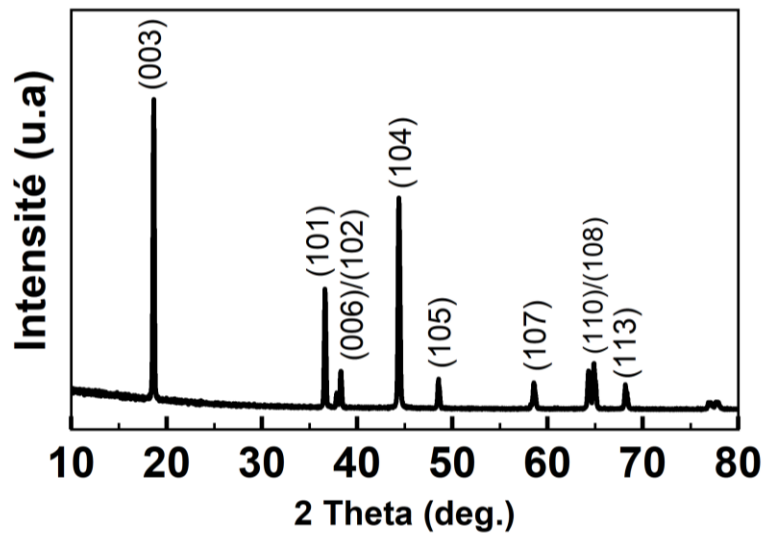
$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (4)$$

Où  $n$  : représente l'ordre de diffraction (étant un nombre entier naturel supérieur ou égal à 1),  $\lambda$  : représente la longueur d'onde du faisceau monochromatique des rayons X,  $d$  ou  $d_{hkl}$  : est la distance interréticulaire entre deux plans (hkl) et  $\theta$  : le demi-angle entre le faisceau incident et le détecteur schématisé sur la Figure 2.14.



**Figure 2.14** Représentation schématique des interférences constructives et destructives à l’origine de la loi de Bragg [23]. (Adapté de Chekour et *al.*)

Les interférences constructives des faisceaux diffractés sont collectées par le détecteur. Ce dernier enregistre les intensités détectées en fonctions de l’angle formé par les rayons incidents et émergents ( $2\theta$ ) dans un patron de diffraction, Figure 2.15. Connaissant la longueur d’onde des rayons X émis ainsi que l’angle de d’incidence de ces rayons, il est désormais possible de déterminer la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  en utilisant la loi de Bragg. Ensuite, les paramètres de maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) peuvent être extraits de la valeur  $d_{hkl}$  obtenue, en appliquant toutes les relations classiques de la géométrie et de la trigonométrie. Les valeurs  $d_{hkl}$  et l’intensité relative des signaux obtenus représentent une signature des phases cristallines présentes dans l’échantillon.



**Figure 2.15** Patron de diffraction de la poudre  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  non revêtue synthétisée, les réflexions du patron sont indexées de leurs familles de plans (hkl) correspondantes.

La caractérisation d'un monocristal par DRX permet de collecter des signaux distincts dans le patron de diffraction. Cependant, la caractérisation d'une poudre d'un échantillon polycristallin devient difficile puisque celle-ci présente des cristallites orientées de manière aléatoire. Ceci a pour conséquence le chevauchement des signaux collectés. En effet, le réseau réciproque tridimensionnel d'une structure se retrouve réduit à une seule dimension définie par la loi de Bragg, causant ainsi un recouvrement important des raies appartenant aux différentes phases de l'échantillon.

Pour résoudre cet inconvénient, Hugo Rietveld, un cristallographe, a inventé une méthode, appelée « Affinement de Rietveld ». Cette méthode considère le diagramme mesuré dans son intégralité et ajuste le diagramme expérimental par un modèle théorique calculé. Pour procéder à l'affinement, il est nécessaire d'avoir un modèle structural de départ comportant certains paramètres tels que le groupe d'espace, les dimensions de la maille élémentaire, la nature des atomes et les coordonnées relatifs des atomes dans la maille.

L'affinement de Rietveld s'effectue à l'aide de la méthode des moindres carrés. Il s'agit d'une méthode de minimisation de la différence entre le profil observé et le profil calculé. Plusieurs paramètres sont affinés sur des séries allant jusqu'à une centaine voir des milliers de cycles.

Comme il s'agit d'une optimisation non-linéaire, il est important de prendre de nombreuses précautions pour s'assurer que l'affinement est satisfaisant. Afin de valider l'affinement, il existe plusieurs facteurs d'accord qui permettent de mesurer le processus de convergence : le facteur de fiabilité pondérée (weighted reliability factor)  $R_{wp}$ ; associé au profil du poids statique, le facteur de profil attendu  $R_{exp}$  (expected factor); associé à la qualité de la mesure et le facteur de qualité de l'ajustement Goodness of fit (GoF,  $\chi$ ) généralement exprimé par  $\chi^2$  :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2}{\sum_{i=1}^N w_i y_{obs,i}^2}} \times 100\% \quad (5)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N-P+C)}{\sum_i w_i y_{obs,i}^2}} \times 100\% \quad (6)$$

$$GoF^2 = \chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = \frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2}{N-P+C} \quad (7)$$

Avec  $w_i$ : la pondération statique attribuée au point  $i$ , qui équivaut  $1/\sigma(y_{obs,i})^2$ , où  $\sigma(y_{obs,i})$  est l'incertitude expérimentale sur  $y_{obs,i}$ .  $N$ : le nombre total d'observations  $i$ ,  $P$ : le nombre de paramètres affinés,  $C$ : le nombre de contraintes appliquées.

En somme, la DRX a permis d'analyser qualitativement chaque échantillon synthétisé en permettant la détermination des phases cristallines et leur pureté, ainsi que leur groupe d'espace. Par la suite, l'affinement avec la méthode de Rietveld a été employé pour extraire certaines informations quantitatives liées à la structure cristalline du NMC ainsi qu'à celle du revêtement  $LiAlO_2$ .

D'abord, cette méthode a permis de quantifier les phases cristallines du mélange de NMC et de  $LiAlO_2$  en utilisant les données de structure cristallines de chacune des phases. Puis, il était possible d'évaluer le degré de cristallinité de l'échantillon en analysant la séparation des doublets (006) / (012) et (108) / (110) [15, 21]. En deuxième lieu, le mélange cationique avait été quantifié en utilisant le ratio d'intensité des pics (003) / (104) [14, 21]. Aussi, les paramètres de réseau ( $a$ ,  $c$  et volume de la maille) sont extraits avec exactitude, communiquant des informations sur l'intégrité structurale du matériau ainsi que la possibilité de dilatation de réseau. D'ailleurs, après calcination, l'aluminium contenu dans le revêtement pourrait s'insérer dans le réseau cristallin

du NMC, se manifestant par une variation des paramètres de maille. Par la suite, le ratio des paramètres  $c/3a$  peut être employé comme un indicateur sur l'ordre de la structure en couche des oxydes NMC [15].

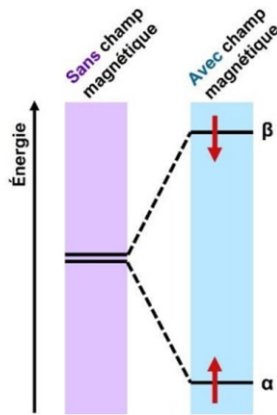
L'affinement de Rietveld permet d'affiner les taux d'occupation des atomes dans la maille de la structure cristalline. En fait, ces taux d'occupation sont toujours égaux à 1 lorsque les atomes occupent leur place dans la maille de la structure cristalline. Cependant, lorsque les ions  $Al^{3+}$  remplacent des métaux de transition du NMC, les taux d'occupations de ces atomes peuvent varier donnant des valeurs inférieures à 1.

La DRX sur poudre a été réalisée avec un appareil *PanAlytical Empyrean 3* équipé d'un tube de rayons X à source de Cuivre, ( $CuK\alpha \lambda=1.54178 \text{ \AA}$ ). Les patrons de diffraction ont été affinés par Rietveld avec le logiciel *HighScore v.4.9*. en utilisant la base de données PDF-4+ du centre ICDD, *International Centre for Diffraction Data*.

### 2.1.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

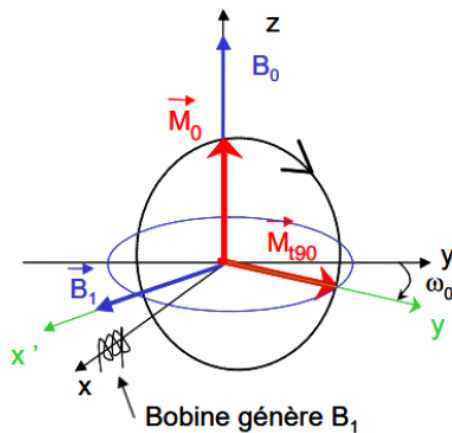
La résonance magnétique nucléaire de l'aluminium (RMN) avec une rotation à l'angle magique a été utilisée afin d'observer la signature spectroscopique de l'aluminium pour en sonder l'environnement chimique local.

Le spectromètre RMN est constitué d'aimants supraconducteurs plongés dans de l'hélium liquide. Les aimants génèrent un champ magnétique externe fort et permanent  $B_0$ . De plus, il génère une levée de dégénérescence des états de spins nucléaires par effet Zeeman, Figure 2.16. Pour un noyau de spin  $\frac{1}{2}$ , l'effet Zeeman se manifeste par la dégénérescence des niveaux d'énergie en faisant apparaître un niveau énergétiquement favorable  $\alpha$  ( $m_I = +1/2$ ) et un niveau énergétiquement défavorable  $\beta$  ( $m_I = -1/2$ ). Pour un noyau de spin  $I$ , l'effet Zeeman se manifeste par l'apparition de  $2I+1$  niveaux dégénérés [24].



**Figure 2.16** Représentation schématique de la levée de dégénérescence des états de spins nucléaires après l’application d’un champ magnétique [25]. (Adapté de Savignac et *al.*)

Selon la répartition de Boltzmann, la densité de population des niveaux dégénérés fait apparaître un excès de spins orienté parallèlement à  $B_0$ , ce qui engendre l’apparition d’une aimantation nucléaire macroscopique  $M_0$ , parallèle avec  $B_0$ . Le phénomène de résonance est réalisé en appliquant des impulsions de radiofréquences qui se propagent à travers une bobine pour générer un champ magnétique,  $B_1$ , orienté perpendiculairement à  $B_0$ . Celui-ci permettra de perturber l’équilibre du système en provoquant une transition énergétique d’état des spins, ce qui modifie la direction du vecteur de l’aimantation  $M_0$  de sa position d’équilibre, Figure 2.17.

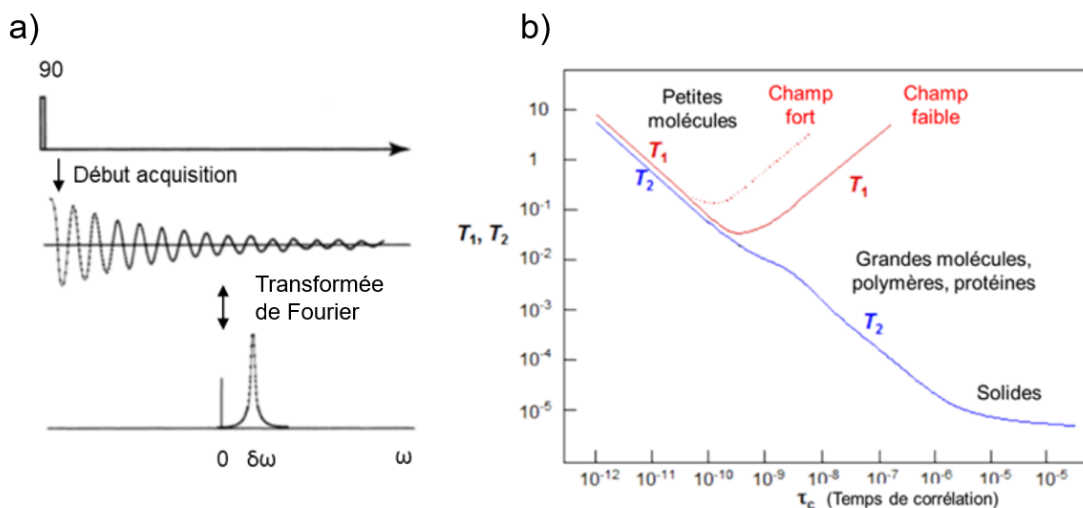


**Figure 2.17** Représentation schématique de la modification de direction du vecteur aimantation  $M_0$ , suite à la perturbation  $B_1$  [26]. (Adapté de Chazel et *al.*)



Lorsque la perturbation  $B_1$  s'arrête, les spins tentent de retrouver leur état d'équilibre et le signal décroît selon deux mécanismes de relaxation :  $T_1$  et  $T_2$ . La relaxation de type  $T_1$ , dite spin-réseau, correspond au temps nécessaire à la réorientation de  $M$  autour de  $B_0$ . Quant à la relaxation de type  $T_2$ , dite spin-spin, elle correspond au temps nécessaire à la perte de magnétisation dans le plan transverse [27]. Ensuite, un récepteur perçoit le signal électrique du circuit résonnant. Puis, une transformée de Fourier est appliquée sur les signaux obtenus afin d'en extraire les fréquences caractéristiques, Figure 2.18.a. L'expérience est répétée un certain nombre de fois jusqu'à l'obtention d'un signal RMN amplifié avec un rapport signal sur bruit satisfaisant.

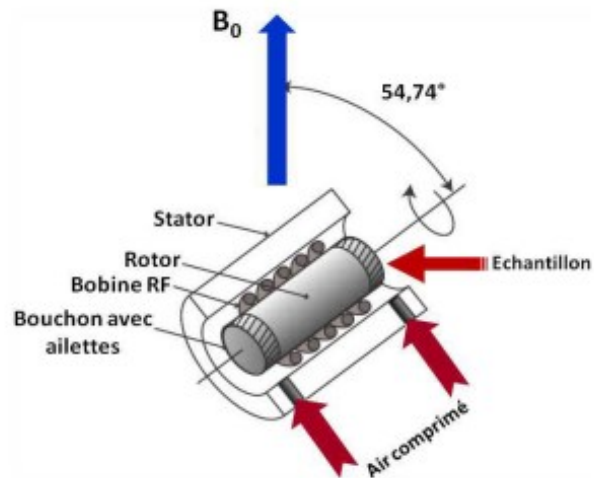
Dans les liquides, les interactions dipolaires et l'anisotropie sont moyennées et font en sorte que la relaxation  $T_1$  soit égale à  $T_2$ . Comme il n'y a pas de mouvement dans les échantillons solides, les interactions dipolaires et l'anisotropie entre les noyaux sont conservées et la relaxation  $T_2$  se retrouve inférieure à  $T_1$ , Figure 2.18.b. Ainsi, l'absence de mouvement limite la résolution spectrale et accroît les élargissements inhomogènes du spectre.



**Figure 2.18** (a) Application d'une impulsion de radiofréquence suivie de l'acquisition du signal de précession libre et obtention du spectre RMN par la transformation de Fourier [28]. (b) Temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  en fonction de la taille des particules étudiées [29]. (Adapté de Alloul et Pagès et *al.*)

En guise de solution, on utilise la rotation à l'angle magique ( $^{27}\text{Al}$  NMR MAS, MAS : Magic Angle Spinning), dont le concept est schématisé à la Figure 2.19. Elle consiste à placer l'échantillon dans

un rotor et à le faire tourner rapidement autour d'un axe dont l'orientation fait un angle de  $54,74^\circ$  par rapport à  $B_0$ . De cette manière, la partie anisotrope des interactions se retrouve moyennée et leur contribution à l'élargissement des pics devient nulle. Des spectres isotropes sont ensuite obtenus permettant d'obtenir des raies plus étroites et une mesure précise des déplacements chimiques [30-32].



**Figure 2.19** Représentation schématique de la rotation à l'angle magique [33]. (Adapté de Dabachi et *al.*)

La  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS est une technique très utile qui a permis de confirmer l'identité des phases du revêtement ( $\alpha\text{-LiAlO}_2$  et  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ) présents à la surface des particules NMC. Aussi, les expériences réalisées ont permis de confirmer la diffusion d'ions  $\text{Al}^{3+}$  de la surface vers le cœur du NMC.

D'une part, la caractérisation du revêtement a été effectuée en examinant la réponse des espèces diamagnétiques de l'aluminium par leur interaction avec les centres métalliques paramagnétiques du NMC. Des signaux RMN seront observables en raison des interactions électron-dipolaires entre l'aluminium du revêtement et les centres métalliques paramagnétiques du NMC. Lorsque l'aluminium est coordonné 6 fois, un signal apparaît à 15 ppm confirmant la présence de la phase  $\alpha\text{-LiAlO}_2$ . De même, lorsque l'aluminium est coordonné 4 fois, le signal apparaît à 69 ppm, confirmant la présence de la phase  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  [34].

D'autre part, la RMN a été utilisée pour étudier la diffusion de l'aluminium dans le réseau du NMC et la détermination de sa coordination avec les métaux de transition du NMC. Des signaux RMN

sont observables pour l'aluminium paramagnétique coordonné avec les métaux de transition du NMC, dépendamment de son environnement local. Lorsque l'aluminium se retrouve dans les réseaux Al-1Ni-5Co, Al-2Ni-4Co, Al-3Ni-3Co et Al-5Ni-1Co, les signaux apparaissent à -200, -400, -600 et -1000 ppm respectivement [35].

Les expériences de  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS ont été réalisées avec un spectromètre *Bruker Avance*.

## 2.2. Caractérisations chimiques

### 2.2.1. Spectrométrie d'émission atomique à plasma micro-onde (MP-AES)

La spectrométrie d'émission atomique à plasma micro-ondes (MP-AES) a été utilisée afin de quantifier les éléments présents dans les oxydes NMC et NMC revêtus synthétisés.

Le spectromètre MP-AES est composé d'un système d'introduction de l'échantillon, d'un système d'atomisation et d'ionisation, d'un système optique et d'un système de détection.

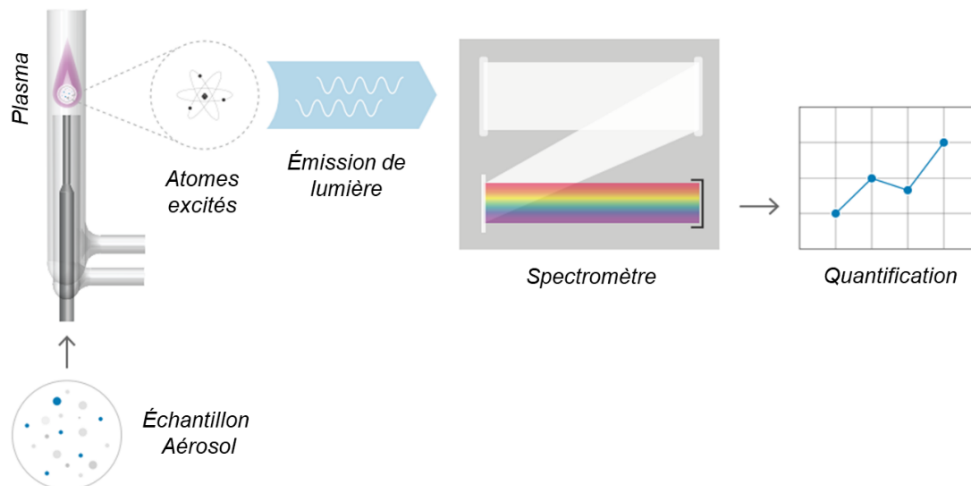
Avant de procéder à l'analyse en MP-AES, une étape de préparation doit être effectuée sur les échantillons solides à analyser. En utilisant l'échantillon de l'oxyde de NMC ou de NMC revêtu, on procède à l'extraction de leurs métaux par digestion acide à 80°C pour une durée de deux heures. Le milieu acide est une eau régale composée d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique (ratio 3 :1 molaire). Suivant la digestion, la solution résultante est diluée avec une solution d'acide nitrique 2% v/v.

Le système d'introduction consiste à prélever un volume de la solution à analyser par l'utilisation d'une pompe péristaltique. La solution arrive vers le nébuliseur et est nébulisée sous forme d'aérosol, soit un nuage de très fines gouttelettes de la solution. Ensuite, le nébulisât est atomisé et ionisé à l'intérieur d'une torche en quartz, en utilisant une source d'excitation. L'atomisation et l'ionisation sont des processus dans lesquels l'échantillon est volatilisé et décomposé pour former des atomes et des ions en phase gazeuse. La source d'excitation de la MP-AES est un plasma micro-onde d'azote (à  $\approx 6000\text{K}$ ) créé en utilisant un champ magnétique, est amorcé par une étincelle électrique à travers une petite impulsion d'argon sous induction par micro-ondes. Ce plasma d'azote est maintenu par l'introduction continue de l'azote gazeux dans la torche [36, 37].

Le principe de la MP-AES est basé sur la spectroscopie d'émission. L'énergie thermique fournie par le plasma d'azote amène les électrons de valence périphériques des atomes/ions d'un état fondamental à un état excité. Après quelques nanosecondes, les atomes excités relaxent et libèrent leur énergie sous forme de radiation visible ou ultraviolette [38].

Le système optique se compose d'un monochromateur de conception Czerny-Turner, Figure 2.20 [39]. La radiation émise par les atomes excités est focalisée sur une fente d'entrée puis collimatée et diffractée par un ensemble de miroirs. Par la suite, le faisceau est dispersé en spectre discontinu avec différentes raies d'émissions individuelles, recentrées sur une fente de sortie. Les raies d'émission obtenues sont une empreinte digitale caractéristique pour chaque élément de l'échantillon et l'intensité de la raie est proportionnelle à la concentration de l'élément. Par la suite, la concentration de l'élément est quantifiée en comparant son émission à celle obtenue par les solutions étalons, provenant d'un étalonnage externe [40, 41].

Le système de détection est un dispositif à couplage de charge à semi-conducteurs [39]. Il se compose d'une plaque en silicium dopé composée de pixels photosensibles disposés en barrette. Celle-ci permet la conversion des photons incidents en électrons. Un capteur photographique à base de transfert de charge de type CCD (Charge Coupled Device) est employé pour permettre la lecture de l'ensemble des pixels en fin d'acquisition.



**Figure 2.20** Représentation schématique du spectromètre MP-AES [40]. (Adapté de la brochure de *Agilent*)

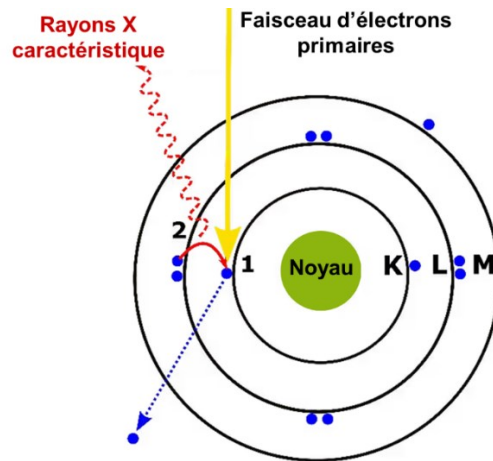
Pour les échantillons oxydes de NMC non revêtu, cette technique a permis de confirmer la synthèse de matériaux avec les proportions molaires désirées soient 60%, 20% et 20% pour le Ni, le Mn et le Co respectivement, ainsi que leur teneur en lithium. Par la suite, pour les échantillons oxyde de NMC revêtus, cette technique a été utilisé afin de déterminer leur teneur en aluminium en plus de celle du Ni, Mn, Co et Li.

Les expériences de MP-AES ont été réalisées avec un spectromètre *4210 MP-AES Agilent*.

### 2.2.2. Spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX)

La spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX) a été utilisée afin de cartographier la distribution des éléments dans les particules synthétisées.

Cette technique repose sur le même principe de la MEB, soit l'interaction d'électrons avec le matériau. Elle consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons pour engendrer l'émission des rayons X. Lors de la collision, les électrons du faisceau incident atteignent les niveaux énergétiques internes de l'atome en question pour en éjecter un électron de cœur. Celui-ci sera remplacé par un électron provenant d'un niveau énergétique supérieur, libérant une énergie sous forme de rayon X, Figure 2.21. Une cascade de transitions électroniques se produit d'un niveau énergétique supérieur vers un niveau inférieur, libérant des rayons X spécifiques pour chaque transition. Ainsi, l'émission des rayons X est caractéristique à chaque élément et à chaque transition spécifique [42].



**Figure 2.21** Représentation schématique du processus de génération des rayons X en EDX [43]. (Adapté de Olszak-Humienik et *al.* avec l'autorisation de Elsevier)

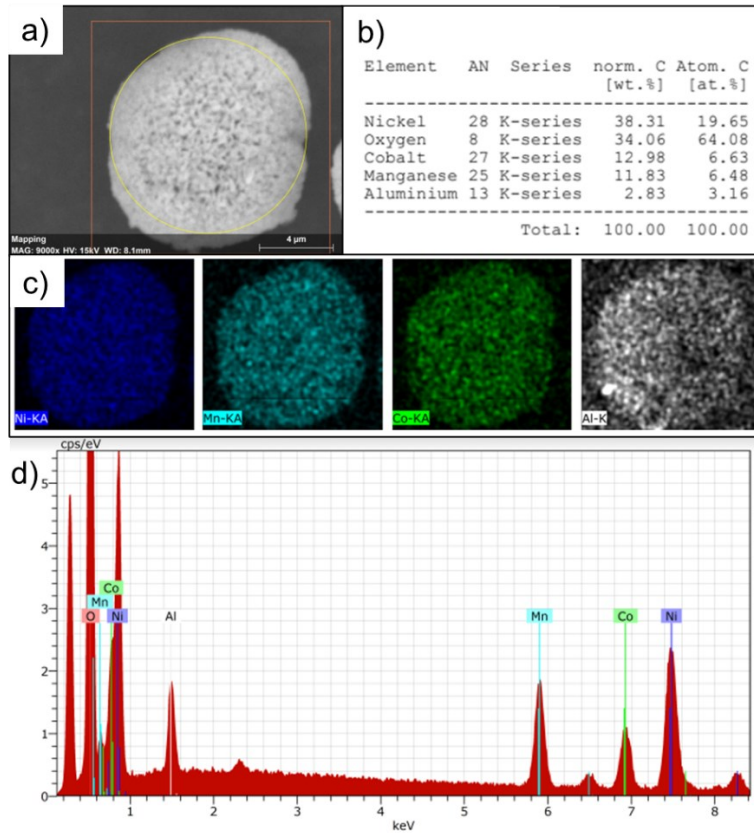
L'appareil EDX utilisé est couplé à la MEB puisqu'ils emploient la même source d'excitation, cependant le détecteur EDX est différent. Le système de détection de l'EDX est composé d'un photomultiplicateur, d'un analyseur et d'un semi-conducteur de silicium dopé au lithium. Le photomultiplicateur est utilisé afin d'amplifier le signal des photons émis. Puis, l'analyseur de hauteur d'impulsion multicanal permettra de compter le nombre de ces photons. Ensuite, un détecteur composé d'un cristal de silicium dopé au lithium, Si(Li) (lithium-drifted silicon), absorbe cette radiation et la convertie en une tension d'impulsion, soit un voltage associé à chaque rayons X de l'élément.

Subséquentement, un spectre du nombre de photons en fonction de l'énergie des rayons X est généré pour mettre en évidence les éléments présents dans la section analysée, Figure 2.22. Par la combinaison de la MEB avec l'EDX, un logiciel permet d'imager la surface et d'évaluer qualitativement et quasi-quantitativement la distribution des différents éléments du matériau [44-46]. La concentration des éléments détectés est normalisée par la surface totale de la zone analysée, d'où la quasi-quantification de la technique.

L'EDX a été employée pour la caractérisation de tous les échantillons synthétisés, oxyde et hydroxyde de NMC non revêtu et NMC revêtu. L'objectif principal consistait à évaluer la distribution des métaux Ni, Co, Mn et Al dans les particules synthétisées. Par la suite, l'EDX a

permis d'avoir des premières approximations sur la teneur de l'aluminium dans le revêtement des particules, Figure 2.22.

Les expériences EDX ont été réalisées avec un spectromètre *Bruker QUANTAX-EDS*.



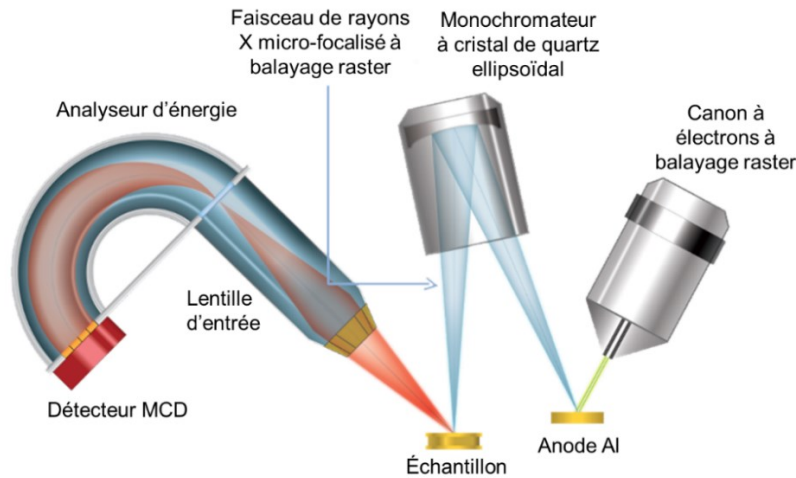
**Figure 2.22** (a) Imagerie MEB d'un oxyde de NMC revêtu, provenant d'une synthèse où 2M de précurseur d'aluminium sont introduit pendant 1h avant le vieillissement du NMC, le cercle en jaune correspond à la zone analysée par EDX. (b) Résultats quantitatifs des éléments détectés dans la zone analysée. (c) Imagerie EDX montrant la distribution du Ni, Mn, Co et Al. (d) Spectre EDX.

### 2.2.3. Spectrométrie des photoélectrons par rayons X (XPS)

La spectrométrie des photoélectrons X (XPS) a été utilisée afin d'analyser les composés surfaciques des oxydes de NMC revêtus, sur une profondeur de 1 à 10 nm.

Le principe de la XPS est basé sur la photoémission induite par l'interaction de la matière avec des rayons X (photons) et la mesure de l'énergie cinétique des électrons éjectés.

D'abord, un faisceau incident de rayons X de basse énergie (1-2 keV) bombarde la surface de l'échantillon,  $E_{\text{photon}}$ , tel que schématisé à la Figure 2.23. La collision du rayon X avec la matière éjecte des électrons de cœur des éléments avec une certaine énergie cinétique discrète, notée  $E_c$ .



**Figure 2.23** Représentation schématique d'un spectromètre de photoélectrons par rayons X [47]. (Adapté d'une brochure du *SRC Spectra Research Corporation*)

En respectant la loi de conservation de l'énergie, tel que schématisé sur la Figure 2.24, l'énergie du photon incident est essentiellement égale à la somme de l'énergie de liaison ( $E_L$ ) et l'énergie cinétique du photoélectron émis.

$$E_{\text{photon}} = h \cdot \nu = E_L + E_c + \phi_{\text{éch}} \quad (8)$$

Avec  $h$  : la constante de Planck,  $\nu$  : la fréquence du photon incident (Hz) et  $\phi_{\text{éch}}$  : le travail de sortie de l'échantillon.

Ensuite, un analyseur d'énergie électronique attire ces électrons par l'intermédiaire de lentilles. Deux plaques demi-sphériques concentriques permettent de fixer une différence de potentiel. Les photoélectrons entrants seront alors soumis à un champ électrique qui les fera disperser en fonction de leur énergie cinétique.

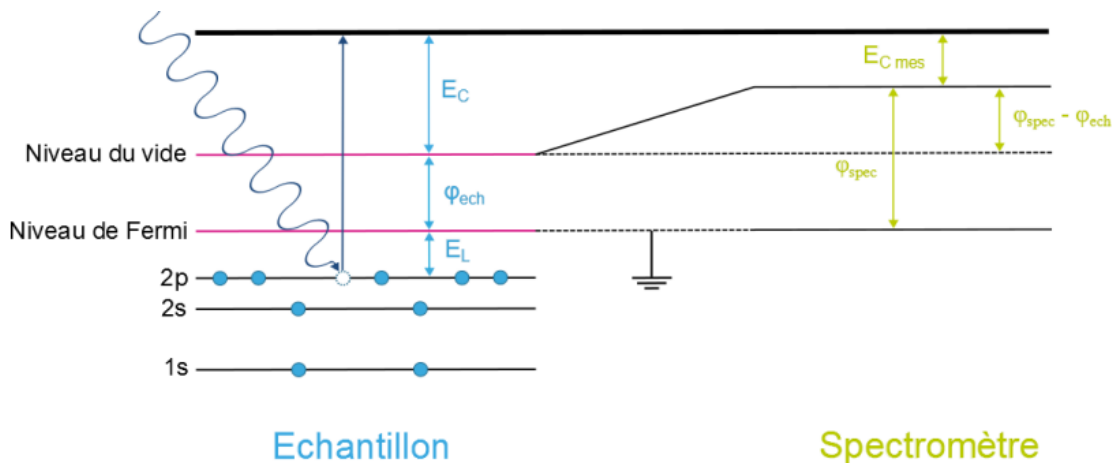


Puis, le détecteur du spectromètre permet de compter le nombre de photoélectrons ayant une énergie cinétique donnée. Par la suite, l'énergie de liaison est déterminée comme suit :

$$E_L = h \cdot \nu - E_{c,mes} - \phi_{spec} \quad (9)$$

Avec  $\phi_{spec}$  : le travail de sortie du spectromètre et  $E_{c,mes}$  : l'énergie cinétique du photoélectron mesurée.

Cette énergie de liaison est caractéristique des niveaux d'énergie des couches électroniques des éléments. Elle permet de déterminer le degré d'oxydation des éléments puisqu'elle dépend de la structure chimique de l'échantillon et des éléments qui le composent [48].



**Figure 2.24** Représentation schématique du phénomène de photoémission [49]. (Adapté de Fauquier et *al.*)

Subséquentement, un logiciel permet de tracer un spectre du nombre de photons détectés en fonction de l'énergie de liaison. La déconvolution des signaux permet d'identifier les espèces élémentaires présentes en surface. Ensuite, les proportions de ces éléments peuvent être obtenues par la mesure de l'intensité des signaux ou de l'aire sous les courbes des signaux déconvolués [50].

En somme, la XPS est une technique d'analyse qui a permis de confirmer la présence du revêtement  $\text{LiAlO}_2$  à la surface par l'étude des liaisons chimiques et de la structure électronique de l'aluminium présent à la surface des particules revêtues. En effet, elle a permis d'extraire des

informations qualitatives et quantitatives sur la nature et la composition chimique des éléments surfaciques, spécifiquement celles de l'aluminium.

Un spectromètre *VG Escalab 220i XL* a été utilisé. La source des rayons X utilisée était un rayonnement Al K $\alpha$  achromatique (1486,6 eV). La déconvolution des signaux a été effectuée avec le logiciel *Thermo Advantage*.

## 2.3. Caractérisations électrochimiques

### 2.3.1. Assemblage des batteries

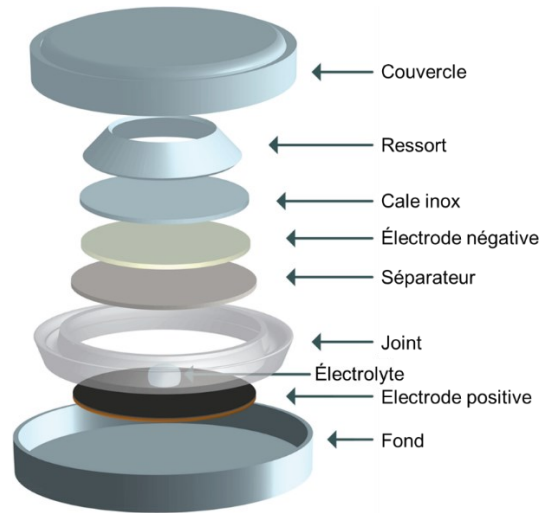
Pour toutes les formulations d'électrode positive, le NMC non revêtu ou le NMC revêtu de LiAlO<sub>2</sub> est utilisé comme la matière active (MA). Du noir de carbone (*Carbon Black*, CB) est utilisé comme additif carboné permettant d'améliorer la conductivité électronique globale de l'électrode. Après un broyage manuel du mélange, on rajoute du polyfluorure de vinylidène (PVDF) comme liant polymère et du N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) comme solvant.

La suspension est préparée avec les proportions suivantes : 90 :05 :05 %<sub>wt</sub> de MA : CB : PVDF/NMP à 3.5% w.t. Afin d'obtenir une encre homogène, la suspension est mélangée en utilisant un mélangeur centrifuge planétaire sans bulles, soit un *Thinky Mixer*. Par la suite, l'encre est étalée sur un collecteur de courant en aluminium en utilisant une table d'enduction, soit un *Doctor Blade*.

L'épaisseur du film est contrôlée par l'utilisation d'un rouleau strié à hauteur de 30  $\mu\text{m}$ , donnant un résidu sec de  $20 \pm 7 \mu\text{m}$ . Ensuite, ce film est séché à 80°C sous vide pour évaporer le NMP pendant 12 h. Des disques de 14 mm de diamètre sont découpés du film pour former l'électrode positive des batteries à assembler.

L'assemblage des batteries s'effectue dans une boîte à gants, sous atmosphère d'argon, puisque l'électrode négative utilisée est le lithium métallique qui est très réactif à l'air. L'électrolyte est composé de 1M de sel LiPF<sub>6</sub> dans un mélange de solvant EC: EMC avec un rapport volumique de 3 :7 auquel on a rajouté 5% v/v d'un additif, le carbonate de vinylène, VC. Le séparateur est un disque *Celgard* de 18 mm de diamètre.

Les cyclages galvanostatiques ont été effectués en utilisant des cellules de type pile bouton CR2032 comme schématisé à la Figure 2.25. Une fois toutes les composantes sont mises en place, une sertisseuse permet d'appliquer une pression pour que le couvercle recouvre le fond de la pile et le joint utilisé permet d'assurer l'étanchéité de la pile.

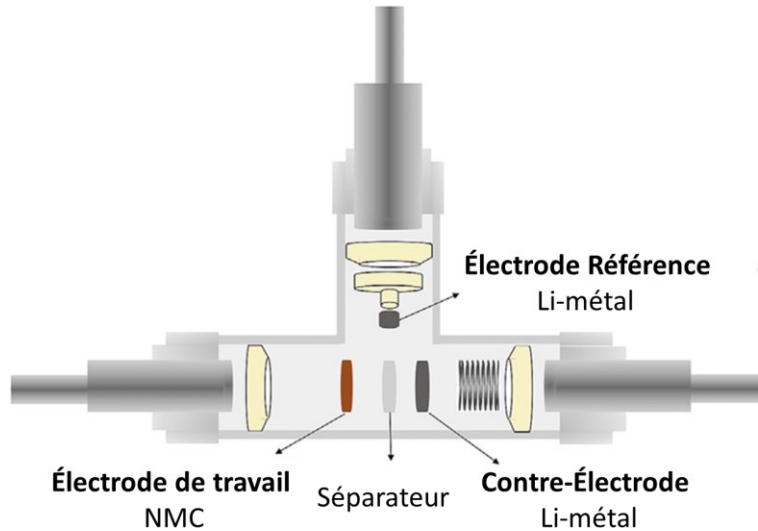


**Figure 2.25** Représentation schématique de l'assemblage d'une pile bouton [51]. (Adapté de Skare et *al.*)

Les mesures d'impédance électrochimiques ont été effectuées en utilisant des cellules de type *Swagelok* à trois électrodes : électrode de travail, électrode référence et contre-électrode, Figure 2.26. Ce type de conception permet de représenter la contribution de la cathode uniquement.

Afin d'assembler la cellule, un fil de cuivre recouvert d'une gaine isolante de polyimide a été découpé. La gaine isolante a été retirée à environ 3 mm des deux extrémités du fil. Une extrémité a été insérée dans la poignée de l'électrode en acier inoxydable. L'autre extrémité a été mise en contact avec un morceau de lithium métal servant d'électrode référence. À l'intérieur du corps de la *Swagelok*, un tube isolant en téflon y a été inséré. Ensuite, le montage a été effectué en insérant l'électrode de travail (NMC), deux séparateurs Celgard, l'électrolyte et la contre-électrode (Li-métal). L'électrode référence a été insérée entre les deux séparateurs. Une calle et un ressort ont été placés après l'électrode négative. Les poignets ont été serrés en apportant

une pression manuelle afin d'assurer un bon contact entre les composantes de la cellule Swagelok.

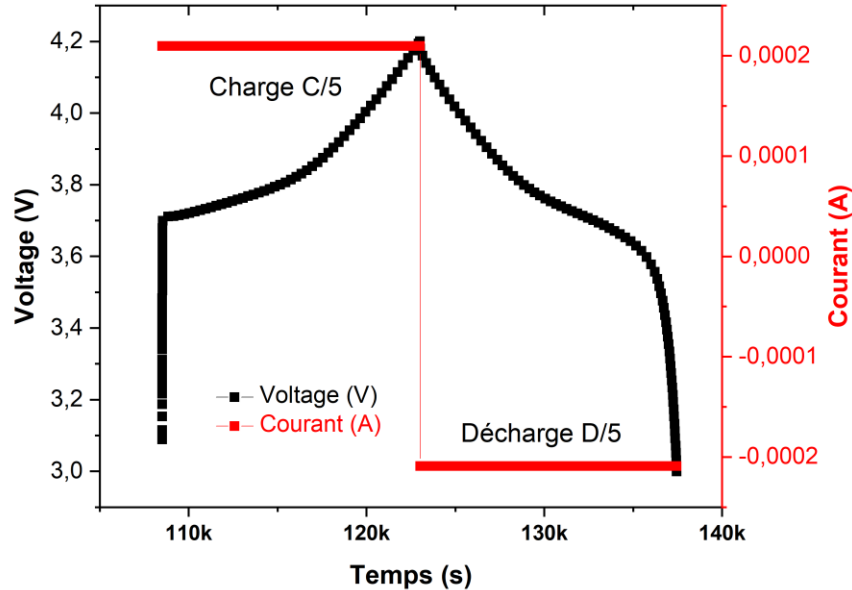


**Figure 2.26** Représentation schématique de l'assemblage d'une Swagelok à trois électrodes [52]. (Adapté de Xu Liu et *al.* avec l'autorisation de Elsevier)

### 2.3.2. Cyclages galvanostatiques

Le cyclage galvanostatique est une technique d'analyse qui consiste à appliquer un courant constant à la cellule électrochimique et d'analyser l'évolution du potentiel en fonction du temps. Les cyclages galvanostatiques ont été effectués avec un cycleur *Arbin BT2000*.

Un courant fixe a été imposé aux cellules étudiées, dans une fenêtre de potentiel prédéfinie et une température fixe. Le courant est déterminé à partir de la masse de matière active contenue dans l'électrode et du régime de cyclage (*C-rate*). La valeur positive du courant est utilisée afin d'effectuer la charge de la batterie soit l'oxydation de la matière active à l'électrode positive (NMC). Le courant en valeur négative permettra à la batterie d'effectuer une décharge soit la réduction du NMC, Figure 2.27.



**Figure 2.27** Cyclage galvanostatique d’une électrode de NMC622 non revêtu dans une plage de potentiel allant de 3,0 à 4,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li.

Le profil du potentiel en fonction de la capacité est souvent utilisé pour visualiser les courbes de charge et de décharge lors du cyclage. Le potentiel de la courbe représentant la charge est toujours supérieur à celui de la décharge et cette différence peut provenir d’une origine thermodynamique qu’on appelle *hystérésis* ou d’une origine cinétique qu’on appelle *polarisation* [53]. L’hystérésis de potentiel est attribuée à la résistance interne de l’électrode qui est corrélée à la nature chimique et électronique du matériau [54]. La *polarisation* peut être causée par la chute ohmique et/ou la polarisation d’activation [55]. La chute ohmique est une chute de potentiel causée par la résistance de l’électrolyte, le mauvais contact entre les composants de la cellule et/ou la diffusion finie du lithium dans la masse du matériau. La polarisation d’activation, quant à elle, représente une surtension, soit une différence de potentiel entre le potentiel d’équilibre de la réaction et le potentiel imposé. Cette surtension reflète le passage des ions à travers l’interface métal-solution, aussi appelée résistance de transfert de charge,  $R_{CT}$  [56].

Différentes conditions de cyclage sont utilisées lors de cette étude. Le premier test a été effectué à température ambiante et une fenêtre de potentiel allant de 3.0 à 4.2 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Le deuxième

test a été effectué à une température de cyclage de 45 ° C en maintenant la même fenêtre de potentiel (3.0 à 4.2 V vs Li<sup>+</sup>/Li). Le troisième test a été effectué à une fenêtre de potentiel allant de 3.0 à 4.4 V vs Li<sup>+</sup>/Li à température ambiante.

L'augmentation de la température ou de la fenêtre de potentiel pendant le cyclage peut causer l'accélération des réactions secondaires indésirables qui se produisent à l'interface NMC/électrolyte. Dans ces conditions, les métaux de transitions du NMC peuvent s'oxyder et se dissoudre dans l'électrolyte. D'autre part, l'électrolyte peut s'oxyder à l'électrode positive, provoquant l'épuisement de l'inventaire des ions lithium de l'électrolyte. Dans ces deux situations, les performances électrochimiques de la cellule étudiée sont affectées par un évanouissement de capacité.

Afin d'évaluer les performances d'une cellule électrochimique, on a utilisé certaines grandeurs caractéristiques tels que : la cyclabilité, la capacité et l'efficacité coulombique.

*La cyclabilité* d'une cellule correspond au nombre de cycles de charge et de décharge accessibles. Le courant imposé à la cellule permet d'oxyder ou de réduire les matériaux actifs. Par la suite, un profil de potentiel peut être tracé en fonction du temps, ce dernier peut être converti en capacité, pour chaque cycle accessible.

*La capacité (Q)* correspond à la quantité d'électrons que peut échanger un matériau actif lors des réactions électrochimiques. Elle dépend des caractéristiques intrinsèques du matériau d'électrode et s'exprime en ampère-heure (Ah) selon l'équation qui suit [56] :

$$Q = \int_0^{\Delta t} I. dt \quad (10)$$

Avec *I* : la quantité de courant pouvant être fournie pendant un laps de temps (*dt*).

Lorsque la capacité est rapportée à la masse ou le volume de matière active, on parle d'une capacité spécifique massique ou volumique et s'exprime en Ah/kg ou en Ah/cm<sup>3</sup> respectivement. La valeur théorique de la capacité spécifique (*Q<sub>th</sub>*) suppose que le matériau permet d'échanger la totalité des ions lithium qu'il lui est possible de céder et elle est calculée selon l'équation suivante :

$$Q_{th} = \frac{n.F}{M} \quad (11)$$

Avec  $n$  : le nombre de charges Li échangées,  $M$  : la masse molaire du matériau actif.

Cependant, la capacité spécifique réelle du même matériau est inférieure à sa valeur théorique. Comme discuté au premier chapitre, le NMC622 a une capacité spécifique théorique de 277 mAh/g et une capacité spécifique réelle de 187 mAh/g. En pratique, certains facteurs externes influencent l'extraction de la totalité des ions lithium tels que la plage de stabilité de l'électrolyte ainsi que la stabilité mécanique du matériau.

La vitesse de cyclage, également nommée régime de (dé)charge, est liée au courant imposé selon l'équation suivante :

$$I = \frac{Q_{th}}{t} . m \quad (12)$$

Avec  $I$  : le courant imposé,  $Q_{th}$  : la capacité théorique du matériau actif,  $m$  : la masse de matériau actif et  $t$  : le temps.

Cette vitesse de cyclage est généralement exprimée comme un multiple de  $C$  ou  $D$ , soit  $C/t$  pour la charge et  $D/t$  pour la décharge. Par exemple, un régime de  $C/10$  correspond à une charge en  $t=10$  heures. Tandis qu'un régime de  $10D$ , lui correspond à une décharge en  $t=0,1$  heure, donc en 6 minutes. De manière générale, on obtient des capacités spécifiques élevées lorsque la cellule électrochimique est étudiée à des régimes faibles. Les capacités spécifiques sont, toutefois, faibles à des régimes élevés, à cause de limitations cinétiques.

L'*efficacité coulombique* ou rendement faradique ( $R_f$ ) représente l'efficacité de la batterie à restituer des électrons injectés sur un cycle, donc lors d'une décharge complète à la suite d'une charge complète. Elle correspond au rapport entre les capacités de décharge et de charge selon l'équation suivante :

$$R_f (\%) = \frac{Q_{décharge}}{Q_{charge}} . 100\% \quad (13)$$

### 2.3.3. Spectroscopie d'Impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique qui permet d'étudier les phénomènes physico-chimiques qui se déroulent à l'interface électrode de travail/électrolyte.

Le principe de la SIE repose sur l'application d'un signal de potentiel sinusoïdal, de l'ordre de 10 à 20 mV, à un système électrochimique, suivie de l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant en réponse, en fonction de la fréquence et du temps [57].

D'abord, un potentiostat est utilisé afin d'appliquer un potentiel sinusoïdal  $V(\omega)$  sous la forme indiquée dans l'équation suivante :

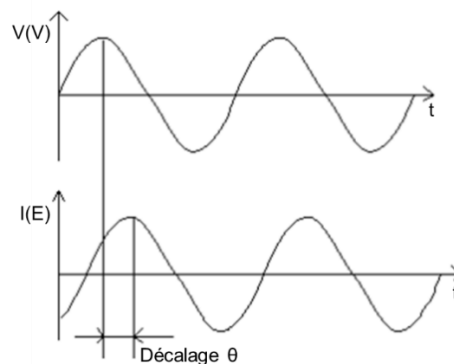
$$V(\omega, t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (14)$$

Avec  $V_0$  : l'amplitude du potentiel,  $t$  : le temps et  $\omega$  : la fréquence angulaire, avec  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$

La réponse obtenue est un courant sinusoïdal et il peut être en phase ou hors phase avec la fonction sinusoïdale du potentiel appliqué, dépendamment des éléments électriques présents dans le système :

$$I(\omega, t) = I_0 \sin(\omega t - \theta) \quad (15)$$

Avec  $I_0$  : l'amplitude du courant et  $\theta$  : l'angle de la phase entre le potentiel et le courant, Figure 2.28.



**Figure 2.28** Représentation schématique du déphasage du courant en réponse à l'application d'un potentiel [58]. (Adapté d'une brochure de *Gamry Instruments*)



Comme décrit par la loi d'Ohm, le rapport des fonctions de tension et de courant définit l'impédance et le rapport des amplitudes de tension et de courant définit le module de l'impédance. En utilisant la trigonométrie, l'impédance peut être réécrite avec la notation des nombres complexes comme suit :

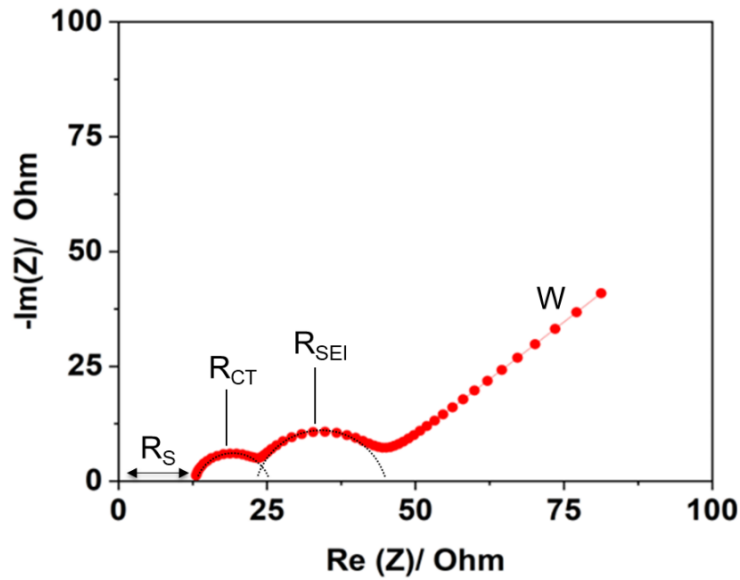
$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{i\theta} = |Z(\omega)| e^{i\theta} \quad (16)$$

La relation d'Euler permet d'exprimer l'impédance en coordonnées polaires selon deux parties : une réelle ( $Z'$ ) et une autre imaginaire ( $Z''$ ) comme suit :

$$Z(\omega, t) = |Z(\omega)| (\cos\theta + j \sin\theta) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (17)$$

Parmi les diverses représentations qui permettent de tracer les résultats d'impédance, le diagramme de Nyquist est le plus répandu. Il exprime les valeurs imaginaires  $-Z''$  en fonction des valeurs réelles  $Z'$  dans un plan cartésien orthonormal. Ainsi, chaque point de ce plan représente l'impédance mesurée à une fréquence donnée. À partir du diagramme de Nyquist, il est possible d'extraire certaines informations sur le système électrochimique étudié en le modélisant avec un circuit équivalent traduisant le caractère résistif/capacitif des phénomènes physico-chimiques étudiés.

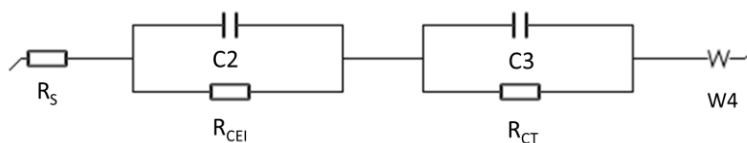
Les diagrammes de Nyquist analysés montrent deux demi-cercles distincts, Figure 2.29. Le premier demi-cercle est attribué à la résistance de l'interphase électrolyte-cathode, CEI, qui est un phénomène plus rapide (plus hautes fréquences) advenant à l'interface. Le second demi-cercle est attribué à la résistance de transfert de charge qui est un phénomène plus lent (plus basses fréquences) advenant dans le cœur du matériau.



**Figure 2.29** Diagramme Nyquist d'une électrode de NMC revêtu de  $\text{LiAlO}_2$  (NMC-A) après 100 cycles.

Afin de modéliser les phénomènes du système électrochimique étudié, une série de composantes électriques ont été utilisées pour la construction du circuit équivalent, Figure 2.30.

D'abord, la résistance de l'électrolyte liquide apparaissant aux hautes fréquences est représentée par une résistance ( $R_S$ ). Ensuite, la résistance de la couche CEI apparaissant aux fréquences hautes-moyennes est représentée par une résistance  $R_{CEI}$ . Un élément à phase constante  $C2$  est utilisé afin de tenir compte de la surface d'électrode non-homogène. Puis, le transfert de charge lié à la migration des ions lithium à la surface du matériau apparaissant à des fréquences moyennes-basses est représenté par une résistance ( $R_{CT}$ ). La capacité non idéale à double couche électrochimique à l'interface est représentée par un élément à phase constante  $C3$ . Finalement, une résistance apparaît aux basses fréquences représentant le transfert de masse, appelé impédance de Warburg ( $W$ ).



**Figure 2.30** Modèle du circuit équivalent.

### 3. Références

1. Malik, M., K.H. Chan, and G. Azimi, *Review on the synthesis of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  (NMC) cathodes for lithium-ion batteries*. *Materials Today Energy*, 2022. **28**: p. 101066.
2. Ren, D., et al., *Systematic Optimization of Battery Materials: Key Parameter Optimization for the Scalable Synthesis of Uniform, High-Energy, and High Stability  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  Cathode Material for Lithium-Ion Batteries*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017. **9**(41): p. 35811-35819.
3. Lamb, J. and A. Manthiram, *Synthesis Control of Layered Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries: A Necessary Step Toward Practicality*. *Chemistry of Materials*, 2020. **32**(19): p. 8431-8441.
4. Bommel, A.v. and J.R. Dahn, *Analysis of the Growth Mechanism of Coprecipitated Spherical and Dense Nickel, Manganese, and Cobalt-Containing Hydroxides in the Presence of Aqueous Ammonia*. *Chemistry of Materials*, 2009. **21**: p. 1500-1503.
5. Dembski, S., et al., *5 - Core-shell nanoparticles and their use for in vitro and in vivo diagnostics*, in *Core-Shell Nanostructures for Drug Delivery and Theranostics*, M.L. Focarete and A. Tampieri, Editors. 2018, Woodhead Publishing. p. 119-141.
6. Lee, M.H., et al., *Synthetic optimization of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  via co-precipitation*. *Electrochimica Acta*, 2004. **50**(4): p. 939-948.
7. Entwistle, T., et al., *Co-precipitation synthesis of nickel-rich cathodes for Li-ion batteries*. *Energy Reports*, 2022. **8**: p. 67-73.
8. Shen, Y., et al., *Insight into the Coprecipitation-Controlled Crystallization Reaction for Preparing Lithium-Layered Oxide Cathodes*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021. **13**(1): p. 717-726.
9. Hu, K.-H., et al., *Insight into the evolution of precursor and electrochemical performance of Ni-rich cathode modulated by ammonia during hydroxide precipitation*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. **803**: p. 538-545.
10. Feng, Z., et al., *In Situ Monitoring of the Growth of Nickel, Manganese, and Cobalt Hydroxide Precursors during Co-Precipitation Synthesis of Li-Ion Cathode Materials*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018. **165**(13): p. A3077.

11. van Bommel, A. and J.R. Dahn, *Synthesis of Spherical and Dense Particles of the Pure Hydroxide Phase  $Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}(OH)_2$* . Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**(5): p. A362.
12. Zhou, F., et al., *Coprecipitation Synthesis of  $Ni_xMn_{1-x}(OH)_2$  Mixed Hydroxides*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(3): p. 1015-1021.
13. Luo, W. and J.R. Dahn, *Preparation of  $Co_{1-z}Al_z(OH)_2(NO_3)_z$  Layered Double Hydroxides and  $Li(Co_{1-z}Al_z)O_2$* . Chemistry of Materials, 2009. **21**(1): p. 56-62.
14. Liang, L., et al., *Co-precipitation synthesis of  $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)_2$  precursor and characterization of  $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$  cathode material for secondary lithium batteries*. Electrochimica Acta, 2014. **130**: p. 82-89.
15. Vu, D.-L. and J.-w. Lee, *Properties of  $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$  as a high energy cathode material for lithium-ion batteries*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016. **33**(2): p. 514-526.
16. Zhu, Q., et al., *Effect of impeller type on preparing spherical and dense  $Ni_{1-x-y}Co_xMn_y(OH)_2$  precursor via continuous co-precipitation in pilot scale: A case of  $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)_2$* . Electrochimica Acta, 2019. **318**: p. 1-13.
17. Xiao, B. and X. Sun, *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): p. 1802057.
18. Faerber, J., *Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique*, I.d.p.e.c.d. Strasbourg, Editor. 2004.
19. Ltd., J., *Scanning Electron Microscope A To Z Basic knowledge for using SEM*.
20. Martin, J.L. and A. George, *Caractérisation expérimentale des matériaux*. 1998: Presses polytechniques et universitaires romandes.
21. Garcia, J.C., et al., *Surface Structure, Morphology, and Stability of  $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$  Cathode Material*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(15): p. 8290-8299.
22. Simon Lévesque, N.P.e.M.G., *Chapitre 5 Optique géométrique*. 2013.
23. Chekour, L., *Elements de diffraction des rayons X et Travaux pratiques*, Faculté des Sciences Département de Physique. Université Mentouri de Constantine.
24. Keeler, J., *Understanding NMR Spectroscopy*. 2011: Wiley.

25. Savignac, L., Développement et analyse de systèmes à transition de phase en tant que composantes cathodiques appliquées aux piles lithium-ion. Université du Québec à Montréal.
26. Chazel, C., *Etude par RMN de matériaux d'électrode pour batteries lithium-ion*, in *Physico-chimie de la matière condensée 2006*, Université 1 Bordeaux.
27. Lambert, J.B., E.P. Mazzola, and C.D. Ridge, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods*. 2019: Wiley.
28. Alloul, H., *Physique des électrons dans les solides: Structure de bandes, supraconductivité et magnétisme. I*. 2007: Les Éd. de l'École polytechnique.
29. Pagès, G., *Cours L3 Pro de Chimie analytique à l'UCA: Relaxométrie; RMN du solide et d'échantillons mous; instrumentation & IRM*. 2021, France.
30. Japan, T.N.M.R.S., *Experimental Approaches of NMR Spectroscopy: Methodology and Application to Life Science and Materials Science*. 2017: Springer Singapore.
31. Andrew, E.R., A. Bradbury, and R.G. Eades, *Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation*. *Nature*, 1959. **183**(4678): p. 1802-1803.
32. Andrew, E.R., R.E. Richards, and K.J. Packer, *Magic angle spinning in solid state n.m.r. spectroscopy*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1981. **299**(1452): p. 505-520.
33. Dabachi, J., *Etude par RMN du solide multi-noyaux et modélisation des paramètres RMN de fluorures et d'oxyfluorures inorganiques*, in *Physique de la matière condensée*. 2017, Université Bretagne Loire.
34. Han, B., et al., *Understanding the Role of Temperature and Cathode Composition on Interface and Bulk: Optimizing Aluminum Oxide Coatings for Li-Ion Cathodes*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017. **9**(17): p. 14769-14778.
35. Han, B., et al., *From Coating to Dopant: How the Transition Metal Composition Affects Alumina Coatings on Ni-Rich Cathodes*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017. **9**(47): p. 41291-41302.

36. Karlsson, S., V. Sjöberg, and A. Ogar, *Comparison of MP AES and ICP-MS for analysis of principal and selected trace elements in nitric acid digests of sunflower (Helianthus annuus)*. *Talanta*, 2015. **135**: p. 124-132.
37. Rouessac, F., et al., *Analyse chimique - 9e éd.: Méthodes et techniques instrumentales*. 2019: Dunod.
38. Skoog, D.A., et al., *Chimie analytique*. 2015: De Boeck.
39. Balaram, V., *Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – A critical review*. *Microchemical Journal*, 2020. **159**: p. 105483.
40. Technologies, A., *Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MP-AES)*. 2021.
41. Rebstein, M. and C. Soerensen, *Chimie: préparation au bac et à la maturité*. 2007: Presses polytechniques et universitaires romandes.
42. Bell, D. and A. Garratt-Reed, *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope*. 2003: Taylor & Francis.
43. Olszak-Humienik, M. and J. Mozejko, *Thermochim. Acta*, 2000. **344**: p. 73.
44. Nasrazadani, S. and S. Hassani, *Chapter 2 - Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries*, in *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry*, A.S.H. Makhlof and M. Aliofkhazraei, Editors. 2016, Butterworth-Heinemann. p. 39-54.
45. Wolfgong, W.J., *Chapter 14 - Chemical analysis techniques for failure analysis: Part 1, common instrumental methods*, in *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries*, A.S.H. Makhlof and M. Aliofkhazraei, Editors. 2016, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 279-307.
46. Harada, Y. and Y. Ikuhara, *Chapter 1.1.1 - The Latest Analytical Electron Microscope and its Application to Ceramics*, in *Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition)*, S. Somiya, Editor. 2013, Academic Press: Oxford. p. 3-21.
47. *XPS/ ESCA*, in *SRC Spectra Research Corporation*.
48. Paynter, R., *XPS Theory*, ed. M.e.T. INRS-Énergie.

49. FAUQUIER, L., *Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées in Nano électronique nano technologies*. UNIVERSITE GRENOBLE ALPES.
50. CasaXPS, *Basic Quantification of XPS Spectra*
51. Skare, M., *Project thesis - Coated Silicon Nanoparticles as Anode in Lithium Ion Batteries*. 2016.
52. Xu Liu, G.A.E., Stefano Passerini,, *Evaluation of counter and reference electrodes for the investigation of Ca battery materials*., *Journal of Power Sources Advances*,, 2020. **2**(100008).
53. Khatib, R., *Les origines de l'hystérésis de potentiel dans les batteries Li-ion*. 2013.
54. Liu, C., Z.G. Neale, and G. Cao, *Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries*. *Materials Today*, 2016. **19**(2): p. 109-123.
55. Ivan Lucas, A.G., *Le stockage de l'énergie électrochimique en technologie Lithium-ion*. *CultureSciences-Chimie*, 2021. **4**.
56. Bagotsky, V.S., *Fundamentals of Electrochemistry*, ed. n.E. The Electrochemical Society Series. November 2005, Moscow, Russia: Russian Academy of Sciences.
57. Orazem, M.E. and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2011: Wiley.
58. *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*.

# Chapitre 3 – Revêtement en une seule étape de $\text{LiAlO}_2$ sur des particules d'un matériau d'électrode positive

## $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ pour batterie aux ions lithium

### 1. Résumé

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, la co-précipitation des métaux de transition est la méthode de synthèse du NMC la plus utilisée pour la production industrielle en masse puisqu'elle est économique et efficace. Ainsi, cette méthode a été utilisée pour la synthèse de notre matériau NMC non revêtu. De plus, nous avons compris l'intérêt de la modification de surface par un revêtement en  $\text{LiAlO}_2$  sur les particules de NMC. Les techniques conventionnelles qui existent pour effectuer ce revêtement nécessitent l'usage de réactifs/solvants ainsi que des technologies, parfois, dispendieuses.

Ainsi, nous nous sommes demandé s'il était possible de jumeler la synthèse du NMC et du revêtement en une seule étape par l'utilisation du réacteur CSTR uniquement. Nous nous sommes alors basés sur la même procédure de synthèse du NMC non revêtu et nous avons rajouté une étape d'introduction d'un précurseur de notre revêtement lors de la synthèse. Deux méthodes ont été développées, l'introduction du précurseur avant ou après la période de vieillissement du NMC pour la synthèse des matériaux NMC-A et NMC-B respectivement.

Les deux matériaux revêtus synthétisés ont été comparés au matériau NMC non revêtu. D'abord, nous avons utilisé la DRX afin de confirmer le maintien de l'intégrité structurale du NMC revêtu et non revêtu. Les structures trouvées pour tous les échantillons sont en accord avec la structure en couche hexagonale  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . L'affinement de Rietveld a permis de confirmer l'obtention de matériaux ordonnés avec un mélange cationique négligeable.

De plus, nous avons utilisé les techniques EDX, DRX, XPS et  $^{27}\text{Al}$  RMN afin de confirmer la présence d'une couche de revêtement à la surface des particules sur les deux échantillons revêtus. L'échantillon NMC-A a montré la présence de deux phases du revêtement,  $\alpha\text{-LiAlO}_2$  et  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ , tandis que seule la phase  $\alpha\text{-LiAlO}_2$  a été observée pour l'échantillon NMC-B. Le revêtement du



NMC-A a montré la présence d'agglomérats d'oxyde d'aluminium en surface. Tandis que le revêtement du NMC-B présente une répartition homogène de l'oxyde d'aluminium d'une épaisseur allant de 20 à 150 um à la surface du NMC. Aussi, l'échantillon NMC-B a montré une légère diffusion d'Al<sup>3+</sup> du revêtement de surface au réseau du NMC, causée par le recuit à haute température.

Enfin, nous avons étudié le comportement électrochimique des batteries respectives de ces trois matériaux. Le matériau NMC-B a montré un meilleur résultat de cyclage galvanostatique sous différentes conditions. Ensuite, la spectroscopie d'impédance a montré que le revêtement du NMC-B empêche les réactions secondaires, ce qui réduit la formation d'une couche de passivation à l'électrode positive ainsi que la résistance au transfert de charge.

Ma contribution à cet article repose sur l'élaboration de toutes les expériences présentées, la synthèse des échantillons, la caractérisation expérimentale de ceux-ci ainsi que la rédaction complète de l'article. Les résultats présentés ont été obtenus avec la participation de Mathieu Charbonneau et Gael Coquil qui m'ont appris à utiliser le réacteur CSTR pour la synthèse du NMC non revêtu, Amrita Ghosh qui m'a aidé avec l'affinement de Rietveld, Gabrielle Foran qui a réalisé les expériences de <sup>27</sup>Al MAS NMR, Denis Mankovsky qui m'a aidé avec les expériences EDX, MEB ainsi que la rédaction de l'article puis Mickael Dollé (chercheur principal), qui a supervisé le travail en laboratoire et la rédaction de l'article.

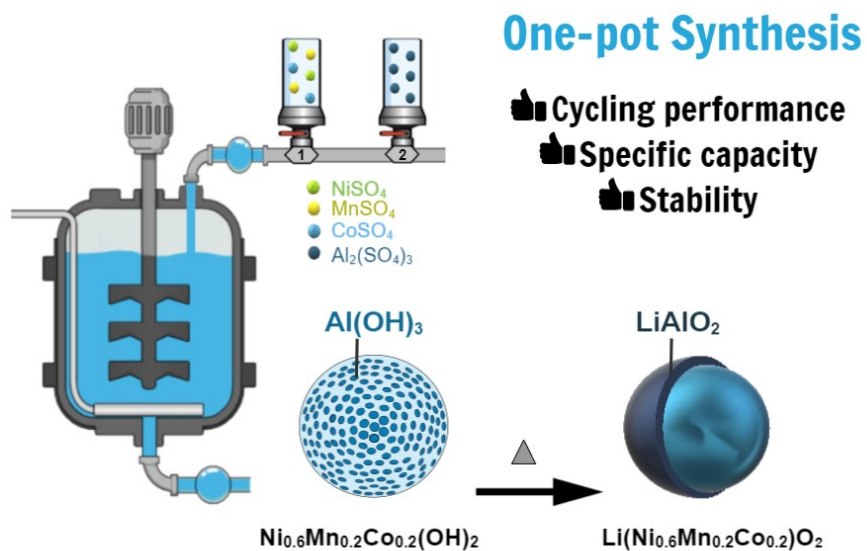
Ce papier a été publié dans le journal *Energy Advances- Royal Society of Chemistry*, DOI: 10.1039/D3YA00061C, *Energy Adv.*, 2023, 2, 701-711.

# One-pot synthesis of $\text{LiAlO}_2$ -coated $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material

Ouardia Touag<sup>a</sup>, Gaël Coquil<sup>a</sup>, Mathieu Charbonneau<sup>a</sup>, Gabrielle Foran<sup>a</sup>, Amrita Ghosh<sup>a</sup>, Denis Mankovsky<sup>a</sup>, Mickaël Dollé<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Chemistry and Electrochemistry of Solids, Département de Chimie, Université de Montréal, 1375 Avenue Thérèse-Lavoie-Roux, Montreal, Quebec, Canada H2V 0B3.

\*Corresponding author's e-mail: [mickael.dolle@umontreal.ca](mailto:mickael.dolle@umontreal.ca)



**Figure 3.1** Graphical abstract

## 2. Abstract

For the first time, a one-pot synthesis of LiAlO<sub>2</sub>-coated LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> particles, using a continuous stirred-tank reactor, is reported. Two methods of surface coating were compared with the pristine sample. The composition and morphology of the coated and uncoated cathode materials were characterised by MP-AES, XPS, SEM, and EDX. <sup>27</sup>Al MAS NMR coupled with structural characterisations of the materials confirm the presence of a coating layer of LiAlO<sub>2</sub> on the surface of the NMC particle with partial diffusion of Al<sup>3+</sup> from the surface coating to the NMC structure. By comparing electrochemical performances and thermal stabilities of the coated and uncoated NMC particles at high temperature (45°C) and at high cut-off voltage (3.0-4.4V vs Li<sup>+</sup>/Li), the coated samples indicate a significant improvement in cycling performance (specific capacity, capacity retention, and rate capability). EIS confirms that the LiAlO<sub>2</sub> coating layer prevents side reactions resulting in reduced cathode electrolyte interphase formation and charge-transfer resistance.

## 3. Introduction

Lithium-ion batteries (LIB) have developed rapidly and are considered as the technology of choice in the market of batteries for electric vehicles (EV). The success of LIBs is mostly due to their high energy density, long cycling life and power characteristics [1] [2]. Likewise, EVs are a green replacement to internal combustion engine vehicles, and their success is mostly due to their higher energy efficiency, low operating cost, and eco-friendliness compared to gasoline powered vehicles [3].

For EV batteries, a wide range of cathode materials have been developed such as LiFePO<sub>4</sub> (LFP), LiCoO<sub>2</sub> (LCO), LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO), LiNiO<sub>2</sub> (LNO) and Li[Ni<sub>1-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>]O<sub>2</sub> (NMC). Among them, Ni- rich NMC offers lower cost than LCO and higher thermal stability than LNO [2]. On one hand, there is a drive to reduce the amount of cobalt in LIBs due to its high cost and unethical production (child labor and poor working conditions in the Democratic Republic of Congo) [4]. On the other hand, the high nickel content provides superior battery specifications through higher energy density and enhanced safety [2, 5].

However, Ni-rich NMC exhibits several limitations, which lead to decreased cell performance over time. One reason for that is its undesired interfacial side reactions with the electrolyte. It has been reported that when charging the battery to 4.3V vs Li<sup>+</sup>/Li, the oxidation of Ni<sup>+3</sup> to Ni<sup>+4</sup> is accompanied by a release of oxygen that causes the degradation of the electrolyte and the production of heat [6]. Another reason can be attributed to Li<sup>+</sup>/Ni<sup>2+</sup> cation mixing which manifests as Ni<sup>2+</sup> ion occupying 3b Li sites in the Li slab because of their similar radii (0.076nm for Li<sup>+</sup> and 0.069nm for Ni<sup>2+</sup>) [7]. This cation mixing leads to a higher activation energy barrier for Li<sup>+</sup> diffusion and causes mechanical stress in the secondary particle structure, which reduces the specific capacity of the battery.

To address these pitfalls, different strategies have been developed such as elemental doping [8], core-shell structure [9], and surface coating. Surface modification via coating is an effective method to prevent several degradation processes including transition metal dissolution and side reactions between the cathode surface and the electrolyte. Additionally, the coating layer can prevent phase transformation from layered to spinel/rock-salt phase during cycling. Indeed, a plethora of compounds have been investigated as cathode treatments such as metal oxides (e.g., ZrO<sub>2</sub> [10], ZnO [11], TiO<sub>2</sub> [12], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12, 13], SiO<sub>2</sub> [14]), metal fluorides (e.g., LiF [15], LiAlF<sub>4</sub> [16], AlF<sub>3</sub> [17]), metal phosphates (e.g., AlPO<sub>4</sub> [18], FePO<sub>4</sub> [19], Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [20]), carbon [21], and polymers [22]. They all act as a physical barrier between the electrolyte and the cathode material to suppress side reactions [23].

With respect to the coating of LiAlO<sub>2</sub>, the most common methods used are wet-chemical deposition [24], sol-gel deposition [25], atomic layer-deposition [26], and dry powder coating [27]. Hence, in the present study, we aim to develop a simple, scalable, cost-effective and one-pot LiAlO<sub>2</sub> coating by using only a continuous stirred-tank reactor (CSTR).

In this article, we present the preparation and the surface and structural modification of Li[Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub> (NMC622) through a one-pot synthesis followed by the annealing process which successfully coats the material with LiAlO<sub>2</sub>. Notably, the significant effect of the coating is underlined by an improvement of the cycling performance at high temperature (45°C) and at high cut-off voltage (3.0-4.4V vs Li<sup>+</sup>/Li). The results also reveal an enhancement in terms of specific

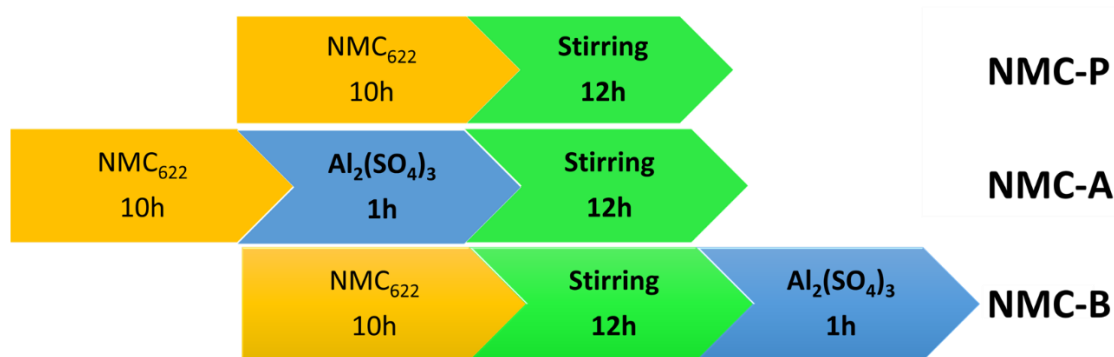
capacity, capacity retention, rate capability as well as the polarisation behaviour. Two synthesis methods have been compared and one of the two reveals that an excess of aluminium can harm the cycling performance of a battery.

## 4. Experimental

### 4.1 Synthesis of cathode materials

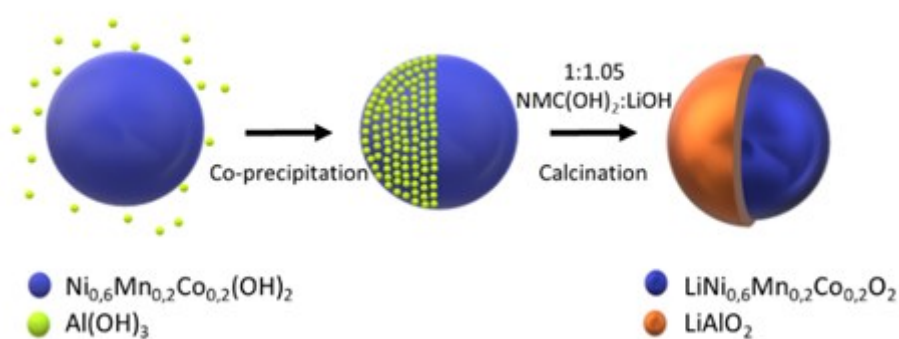
The reagents used for the synthesis of the  $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$  include nickel (II) sulfate hexahydrate ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98%, Strem Chem.), manganese sulfate monohydrate ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich), cobalt sulfate heptahydrate ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich), sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ ,  $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich), and ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 32%, Merck).

The  $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$  precursors were prepared via co-precipitation in a CSTR (Radleys Reactor-Ready™ Lab Reactor, 1L capacity). The details of the synthesis of similar precursors was described by Van Bommel et al. [28]. Briefly, an aqueous solution of NMC sulfate (2M) and  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2.6M), used as a chelating agent, are pumped into the CSTR using peristaltic pump systems. Simultaneously, an aqueous solution of  $\text{NaOH}$  (3M) is pumped into the CSTR as necessary to maintain a pH of 11 required for optimal precipitation. Nitrogen gas is bubbled into the CSTR at 4 L/min. The vessel is kept at 60°C and the contents are stirred using an overhead stirrer at 1500 rpm. The pumping rates are set to achieve approximately 10h of residence time. After this time, the peristaltic pumps are stopped and the contents of the CSTR remain at the same temperature with stirring for a duration of 12h. The coating is applied to the material remaining in the CSTR by pumping 2M of aluminium sulfate hydrate ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 98%, Sigma Aldrich) for 1h. As shown in Figure 3.2, two ways of adding Al precursor were performed. The sample NMC-P stands for the pristine sample, which follows the preparation procedure described previously. The sample NMC-A represents the synthesis where aluminium precursor is pumped just before the 12h-stirring. The sample NMC-B represents the synthesis where aluminium sulfate is pumped right after the 12h-stirring.



**Figure 3.2** Synthesis process for different Al(OH)<sub>3</sub>-coated Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> precursor samples

Following the synthesis, the precursors are washed with DI water, filtered, and dried under vacuum at 80°C. They are then mixed with ground lithium hydroxide monohydrate (LiOH·H<sub>2</sub>O, 98%, Strem Chem). LiOH was added in excess, with a molar ratio of (1:1.05), to ensure the lithiation of NMC as well as the coating precursors. The mixture is then annealed in air at 450°C and 850°C for 4h and 12h, respectively, as schematised in Figure 3.3.



**Figure 3.3** Synthesis process for LiAlO<sub>2</sub>-coated Li[Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub>

## 4.2 Characterisation techniques

Powder X-Ray diffraction (XRD) was carried out in a PanAlytical Empyrean 3 equipped with a Cu target X-Ray tube, CuK $\alpha$ ,  $\lambda=1.54178$  Å operated at 45 kV and 40mA. Diffraction patterns were collected in the scattering angle ( $2\theta$ ) range of 10-80 at 0.0131° step size for 1h measurement. XRD patterns were collected and sequentially Rietveld-refined by HighScore v.4.9.

A Hitachi Tabletop microscope TM3030 Plus scanning electron microscope (SEM) and a Quattro environmental scanning electron microscope (ESEM) in high vacuum mode (10-15kV) were used to study the morphology of precursors and sintered samples. The SEM is equipped with a Bruker QUANTAX EDS for SEM energy-dispersive X-Ray spectrometer (EDX) that was used to confirm the composition of the coating.

A VG Escalab 220i XL X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was used to study the chemical bonds and the electronic structure of the surface coating. The X-ray source used was an achromatic Al K $\alpha$  radiation (1486.6eV), under a pressure of 1 to 3x10<sup>-9</sup> mbar. Survey spectra were recorded with a pass energy of 100 eV and, for high-resolution spectra, a pass energy of 20eV was used. For the deconvolution of the spectra, the *Thermo Advantage software* was used.

A 4210 MP-AES Agilent Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometer was used to quantify elements of interest: Al, Ni, Mn, Co, and Li. The samples were digested in an aqua regia solution at 80°C for 1h. As shown in Table 3.1, two wavelengths were used for the detection of each of the elements, with 5 read replicates per wavelength.

**Table 3.1** Wavelengths used for the analysis of elements of interest with MP-AES

	<b>Al</b>	<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>Co</b>
<b><math>\lambda_1</math>(nm)</b>	394.401	310.155	279.482	340.512
<b><math>\lambda_2</math>(nm)</b>	396.152	361.939	403.076	350.631

<sup>27</sup>Al Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (<sup>27</sup>Al MAS NMR) Experiments were performed at a field of 9.4 T, Larmor frequency of 104 MHz, and a rotor-synchronised echo pulse sequence with a pulse width of 3.6  $\mu$ s. Diamagnetic species were determined at a pulse delay of 10 s while paramagnetic species were identified with 0.0002 s. A spinning speed of 5 KHz was used at 298 K with a 4 mm probe.

Electrochemical measurements were carried out via galvanostatic charge/discharge cycling using standard CR2032 coin cells with lithium metal (99.9%, Alfa Aesar) as the anode. Electrodes were

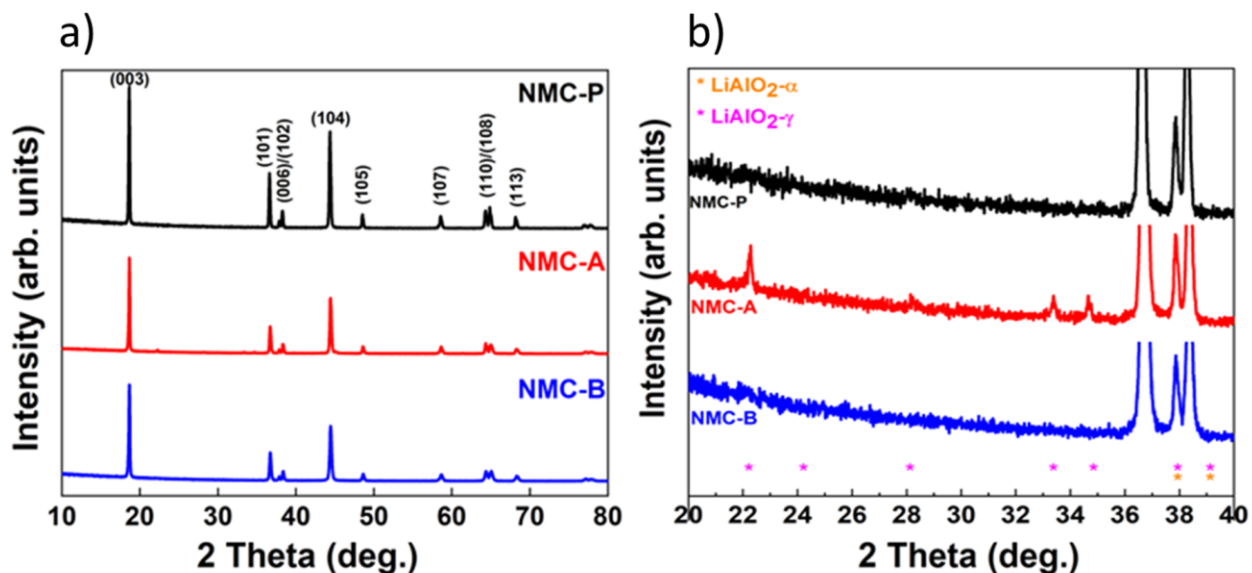
formulated with a ratio of 90 w.t % Active Material to 5 w.t % super C-65 conductive carbon black (TIMCAL) to 5 w.t% PVDF binder (Polyvinylidene fluoride, Sigma Alrich) with NMP (1-Methyl-2-pyrrolidone, Sigma Aldrich) as the solvent. The cathodes were made by casting the slurries on aluminium foil and drying them in a vacuum oven at 120°C overnight. The loading of the cathodes was about 4.3 mg/cm<sup>2</sup>. The electrolyte contained 1M LiPF<sub>6</sub> dissolved in ethylene carbonate: ethyl methyl carbonate (3EC:7EMC), with 5% v/v of vinylene carbonate (VC), purchased from Sigma Aldrich. The coin cells were assembled in an argon-filled glove box, with lithium foil as the counter electrode and a Celgard separator. The cells were cycled at two different voltage ranges (3.0-4.2V and 3.0-4.4V vs Li/Li<sup>+</sup>) at the desired C rate (1C=160mA g<sup>-1</sup>), at room temperature and at high temperature (25 and 45°C) with an Arbin BT2000 Cycler. For the rate performance tests, the cells were charged and discharged at a voltage range of 3.0-4.2V vs Li<sup>+</sup>/Li with current densities ranging from 0.1 to 10C. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed on VMP potentiostat with a frequency range of 200 kHz to 100 mHz with an AC voltage of 10 mV amplitude. EIS measurements were taken at room temperature on cells that were fully discharged. The setup was composed of three electrodes, using NMC as the working electrode and Li as the reference and the counter electrodes.

## 5. Results and discussion

The XRD diagrams of pristine and coated NMC-A and NMC-B powders are presented in Figure 3.4 (a). The structures found for all samples are in good agreement with the hexagonal  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> layered structure, belonging to the R-3m space group.

The NMC peaks are present in all three XRD spectra. In addition, coated samples exhibited new diffraction peaks corresponding to the LiAlO<sub>2</sub> structure, Figure 3.4 (b).





**Figure 3.4** XRD Patterns of NMC-P, NMC-A and NMC-B (a) and, the zoom plot of the region showing the main LiAlO<sub>2</sub> peaks (b)

Sample NMC-A shows the presence of two LiAlO<sub>2</sub> phases ( $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>), while only the  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> phase is found in NMC-B. The distinct splitting of the (006)/(102) and (108)/(110) doublets of all samples indicate good crystallinity and a well developed layered structure [25]. To investigate the structural properties of the different samples, Rietveld refinement was performed in this regard, and the results are reported in Table 3.2. The parameters  $c/3a$  and the  $I_{003}/I_{104}$  ratios of coated samples are all larger than 1.6333 and 1.2, respectively. This indicates that the structures are well ordered, and the cation mixing between Li<sup>+</sup> and Ni<sup>2+</sup> is almost negligible [29].

**Table 3.2** Summary of the Rietveld refinement results for coated samples in comparison to pristine sample

	<b>NMC-P</b>	<b>NMC-A</b>	<b>NMC-B</b>
<b>a (Å)</b>	2.8719(6)	2.8674(7)	2.8670(1)
<b>c (Å)</b>	14.2354(4)	14.2362(4)	14.2377(7)
<b>c/3a</b>	1.6522	1.6549	1.6554
<b>I(003)/I(104)</b>	1.07	1.23	1.31
<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	101.7	101.4	101.3
<b>R</b>	0.475	0.479	0.434
<b>T<sub>TM</sub></b>	2.159	2.19	2.154
<b>T<sub>Li</sub></b>	2.586	2.555	2.592
<b>R (expected)/ %</b>	9.7763	7.1949	7.3662
<b>R (profile)/ %</b>	7.9338	7.1602	6.8918
<b>R (weighted profile) / %</b>	10.6542	9.4677	9.1462
<b>GOF</b>	1.0898	1.3159	1.2416
<b>d-statistic</b>	0.4908	0.4057	0.2891
<b>Occupancy Factor</b>			
<b>Li</b>	0.938	0.924	0.928
<b>Ni</b>	0.636	0.636	0.56
<b>Mn</b>	0.21	0.21	0.239
<b>Co</b>	0.214	0.21	0.238
<b>Al</b>	0	0	0.021

The other indicator generally used to confirm the hexagonal structure is the R factor ( $R=(I_{006}+I_{102})/I_{101}$ ). The lower the R factor, the better the hexagonal ordering, and it would suggest better electrochemical performance [30].

As shown in Table 5, sample NMC-B has a lower R, which stipulates better hexagonal ordering of its lattice than that of NMC-A, which in turn is better than that of NMC-P.

The cell parameters show that  $a$  decreases by 0.15% and 0.17% in NMC-A and NMC-B respectively compared to that of the pristine sample. On the contrary,  $c$  increases by 0.0056% and 0.016% in NMC-A and NMC-B respectively compared to the reference sample.

As mentioned previously, NMC-A displays the presence of two phases of  $\text{LiAlO}_2$ . These two phases have been quantified, and the results obtained after refinement are 7.8 % of  $\alpha\text{-LiAlO}_2$  and 2.2% of  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ . While only the  $\alpha\text{-LiAlO}_2$  is found at 1.8% in NMC-B. The formation of this coating requires the consumption of lithium from the NMC lattice, referred to as lithium loss. Hence, lithium loss is slightly more pronounced in NMC-A than in NMC-B. This is confirmed, notably in Table 5, by the occupancy factor of lithium which is lower in NMC-A compared to that of NMC-B. To shed light on the obtained lattice parameters, we will use the concept of charge compensation as well as the radii of the ions in the lattice [31-33]. Thereby, the decrease in lattice parameter  $a$  can be explained by the oxidation of  $\text{Ni}^{2+}$  (0.69 Å) to  $\text{Ni}^{3+}$  (0.56 Å). This oxidation may be due to a charge transfer that can be induced by the charged  $\text{Al}^{3+}$  of the  $\text{LiAlO}_2$  coating. Another possible explanation is the non-Faradaic migration of  $\text{Li}^+$  from NMC lattice to the  $\text{LiAlO}_2$  coating[34]. Meanwhile, the TM slabs become positively charged and repel each other along the  $c$ -axis causing the lattice parameter  $c$  to increase, justifying the variation in cell parameters [35].

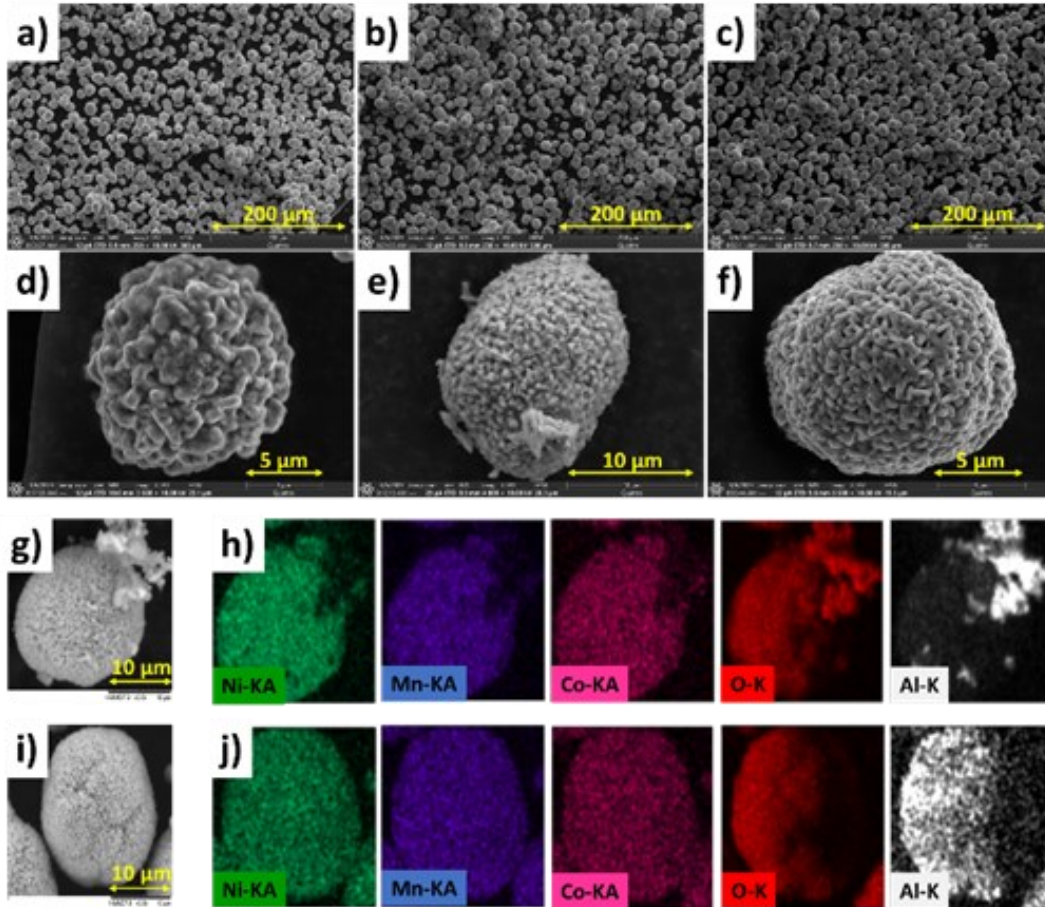
To better comprehend these variations, another variable must be considered, namely the possibility of substitution of TM ions by  $\text{Al}^{3+}$  ions in the TM slab.

The Rietveld refinement of the diffracted patterns was carried out considering the possible occupancy of  $\text{Al}^{3+}$  in the TM planes of the lattice structure of NMC. It is known that dopant ions would be inserted on sites that minimise the cost in Coulombic energy, meaning that  $\text{Al}^{3+}$  can substitute trivalent ions. It is therefore possible that  $\text{Al}^{3+}$  substitutes  $\text{Ni}^{3+}$  and  $\text{Co}^{3+}$ . Also, since the ionic radii of  $\text{Ni}^{3+}$  (0.56 Å),  $\text{Co}^{3+}$  (0.545 Å), and  $\text{Mn}^{4+}$  (0.54 Å) are close to that of  $\text{Al}^{3+}$  (0.53 Å), substitution may occur [36, 37]. Due to a large difference in ionic radii between  $\text{Al}^{3+}$  (0.53 Å),  $\text{Li}^+$  (0.76 Å, 3a) and  $\text{Ni}^{2+}$  (0.69 Å), the substitution in these cases cannot occur. Refinement of the occupancy factor also confirms this hypothesis since the occupation of Co, Mn, and Ni is reduced, which means that they have been substituted by another element, in this case  $\text{Al}^{3+}$ . As the radius of the latter is the smallest among the elements it can substitute, its introduction into the lattice

structure induces a small shrinking in the cell volume of NMC. Essentially, the variation observed in the cell parameter of NMC-A could be explained by a loss of lithium for the formation of two phases of  $\text{LiAlO}_2$ . Regarding the NMC-B sample, the variation is slightly more pronounced due to both lithium loss for the formation of the  $\alpha\text{-LiAlO}_2$  phase and the  $\text{Al}^{3+}$  diffusion.

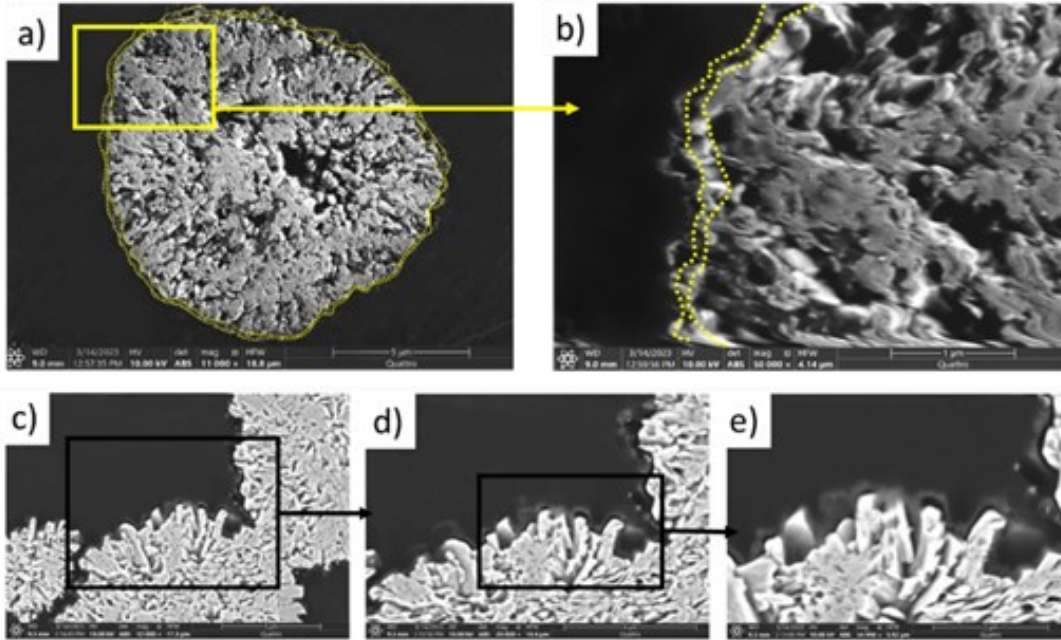
Additional information was extracted from the Rietveld refinement such as the thickness of the TM-O<sub>2</sub> planes ( $T_{\text{TM}}$ ) and the inter-slab space ( $T_{\text{Li}}$ ). In the case of NMC-A, the  $T_{\text{TM}}$  increased, whereas the  $T_{\text{Li}}$  decreased compared to that of NMC-P. In contrast, in NMC-B, the  $T_{\text{TM}}$  decreased, whereas  $T_{\text{Li}}$  increased compared to that of NMC-P. It has been reported that an increased  $T_{\text{Li}}$  could enable  $\text{Li}^+$  intercalation/deintercalation kinetics [37]. This property is obviously beneficial for the electrochemical behaviour observed in NMC-B, leading to expected better performances in NMC-B compared to NMC-A and NMC-P.

The morphology of the coated and uncoated samples was investigated via SEM. As shown in Figure 3.5, the synthesized samples present a homogeneous particles' morphology for each material. Moreover, the appearances of all three NMC samples are similar, and they exhibit spherical secondary particles that are 10-14  $\mu\text{m}$  in diameter, which is the standard particle size found in literature [38].



**Figure 3.5** SEM micrographs of NMC-P (a, d), NMC-A (b, e) and NMC-B (c, f) at 10kV. SEM/EDX mapping of NMC-A (g, h) and NMC-B (i, j).

Correspondingly, Figure 3.5 (h, j) shows the EDX mapping of a single particle for both coated samples presenting the elemental distribution. The elements Ni, Mn, Co, and O are uniformly distributed all over the particles. In both cases, the presence of aluminium on the surface is evidenced. The cross-section of NMC-B, Figure 3.6 demonstrates the coating layer on secondary particles. The coating is distinguishable from the NMC particle by the difference in chemical contrast observed using a backscattered electron detector. The coating is probably inhomogeneous in thickness (20-150 nm), but is well distributed across the NMC secondary particle surface.



**Figure 3.6** SEM of a cross-sectioned NMC-B particle (a), the dotted lines represent the LiAlO<sub>2</sub> coating layer. The framed region shows a zoom on the LiAlO<sub>2</sub> coating layer (b). Cross-section of another NMC-B particle (c). The framed region shows a zoom on the LiAlO<sub>2</sub> coating layer (d and e).

However, NMC-A shows the presence of Al agglomerates on the surface, unlike the NMC-B sample which presents a homogeneous distribution of Al over the entirety of the surface. Aluminium sulfate was pumped into the reaction mixture during a period of one hour in both cases, meaning that we expected to find the same percentage of aluminium in both samples. However, the amount of aluminium found in the two samples varied. Table 3.3 represents the concentrations of the elements of interest in all three samples analysed by MP-AES. The concentrations of Ni, Mn and Co agree with the desired composition of NMC622. However, the amount of Al found in NMC-A is higher than that of NMC-B.

**Table 3.3** Elemental composition of the cathode active materials resulting from MP- AES analysis per mol of coated material.

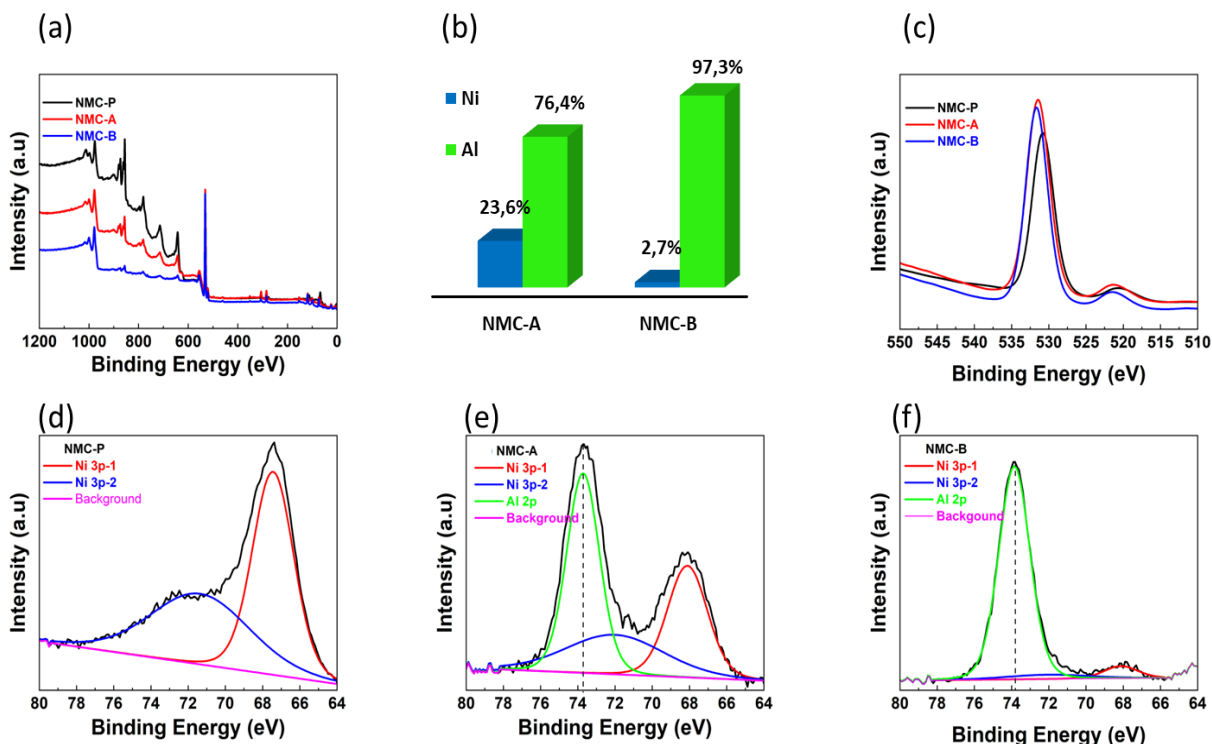
	<b>Al (mol)</b>	<b>Ni (mol)</b>	<b>Mn (mol)</b>	<b>Co (mol)</b>	<b>x(mol) LiAlO<sub>2</sub></b>	<b>y(mol) Li(NMC)O<sub>2</sub></b>
<b>NMC-P</b>	0.00	0.61	0.21	0.21	0.00	1.00
<b>NMC-A</b>	0.13	0.6	0.2	0.20	0.13	0.87
<b>NMC-B</b>	0.05	0.56	0.24	0.24	0.05	0.95

The method used for the preparation of the NMC-A sample initiates a complex mechanism of precipitation/dissolution of aluminium on the surface of the particles. The pH of the solution, being very high (pH 11), induces dissolution of aluminium sulfate in the CSTR [39]. In parallel, continuous stirring for a period of 12 hours causes precipitation of aluminium hydroxide nanoparticles on the germination sites formed at the surface of NMC particles [39, 40]. In addition to forming a thin coating layer, aluminium hydroxide also heterogeneously agglomerates on the surface of NMC-A particles as shown in Figure 3.5.

In contrast, the NMC-B method yields smoother particle surface due to increased collisions during the stirring period, after which, the dissolved aluminium precipitates on the germination sites of secondary particles' surface. Firstly, the  $\text{Al(OH)}_3$  precipitates by filling the pores between the primary particles, then by precipitating on the surface of primary particles, it covers the entirety of the secondary particles homogeneously. The precursor thus synthesised is recovered directly after the injection of aluminium, which prevents agglomeration. Then, by reacting  $\text{Al(OH)}_3$  with  $\text{LiOH}$  during the precursor heat treatment, the produced  $\text{LiAlO}_2$  forms a crystalline dense layer [41].

XPS surface analysis was conducted to study the electronic state of Al in the coating on the synthesised cathode material. The survey spectrum of NMC-P shown in Figure 3.7 (a) displays the main electronic state of d-ions in the surface layer of particles corresponding to Ni, Co, Mn, and O. No impurity other than the carbon used for XPS spectrum calibration (284.6 eV) was detected. The survey spectrum of coated NMC displayed peaks ascribed to Al 2p, which proves the presence

of Al species on the surface of NMC-A and NMC-B. A detailed spectrum in the region between 80 and 65 eV is shown in Figure 3.7 (d, e, f). Further deconvolution reveals that this region includes the Al 2p core levels and the Ni 3p peaks. The contribution of the peak's Ni 3p was fit into 2 components, one at binding energy of 67.48 eV (Ni 3p<sub>3/2</sub>) and the other at 71.58 eV (Ni 3p<sub>1/2</sub>).



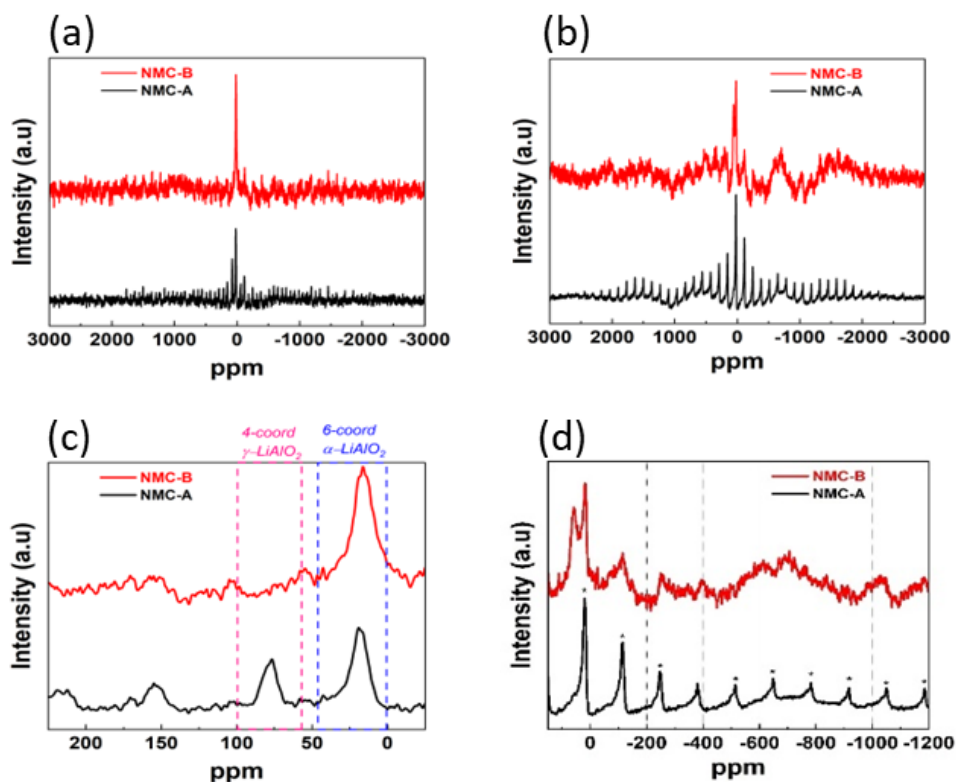
**Figure 3.7** XPS Survey spectra (a). Contribution of Ni and Al found on the surface of coated samples (b). O 1s spectra (c). Ni 3p and Al 2p XPS spectra of NMC-P (d), NMC-A (e) and NMC-B (f).

Coated samples indicate the presence of Al<sup>3+</sup> at 73.7 eV and 73.8 eV for NMC-A and NMC-B respectively [42, 43]. The area under the deconvoluted curves was used to quantify the coating on the particle's surface by comparing signals of Nickel versus that of Aluminium, Figure 3.7 (b). Nickel was found in lower concentration on the surface of NMC-B, indicating that the surface has been well coated. Also, according to the survey spectra, the relative intensity of O 1s peak, Figure 3.7 (c), at around 530 eV was higher for the coated samples. This supports the claim that the LiAlO<sub>2</sub> coating layer is present on the particles' surface[44].



To get deeper insight into the chemical structure of the coating and the possible aluminium insertion from the surface to the bulk,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectroscopy measurements were performed.

The first analysis was conducted to study the diamagnetic Aluminium species at the particle surface by using a delay time of 10 s, as shown in Figure 3.8 (a,c). According to Han et al., 4- coordinate  $^{27}\text{Al}$  peaks at  $\sim 69$  ppm represents the formation of  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ , and 6-coordinate  $^{27}\text{Al}$  peaks at  $\sim 15$  ppm can be assigned to the presence of  $\alpha\text{-LiAlO}_2$  [45]. Both coated samples NMC-A and NMC-B show the presence of a broad and distorted peak at  $\sim 15$  ppm which can be assigned to the presence of  $\alpha\text{-LiAlO}_2$  coating. Nevertheless, only NMC-A showed a peak at  $\sim 69$  ppm which can be attributed to the formation of  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ . These results corroborate the XRD analyses discussed further.

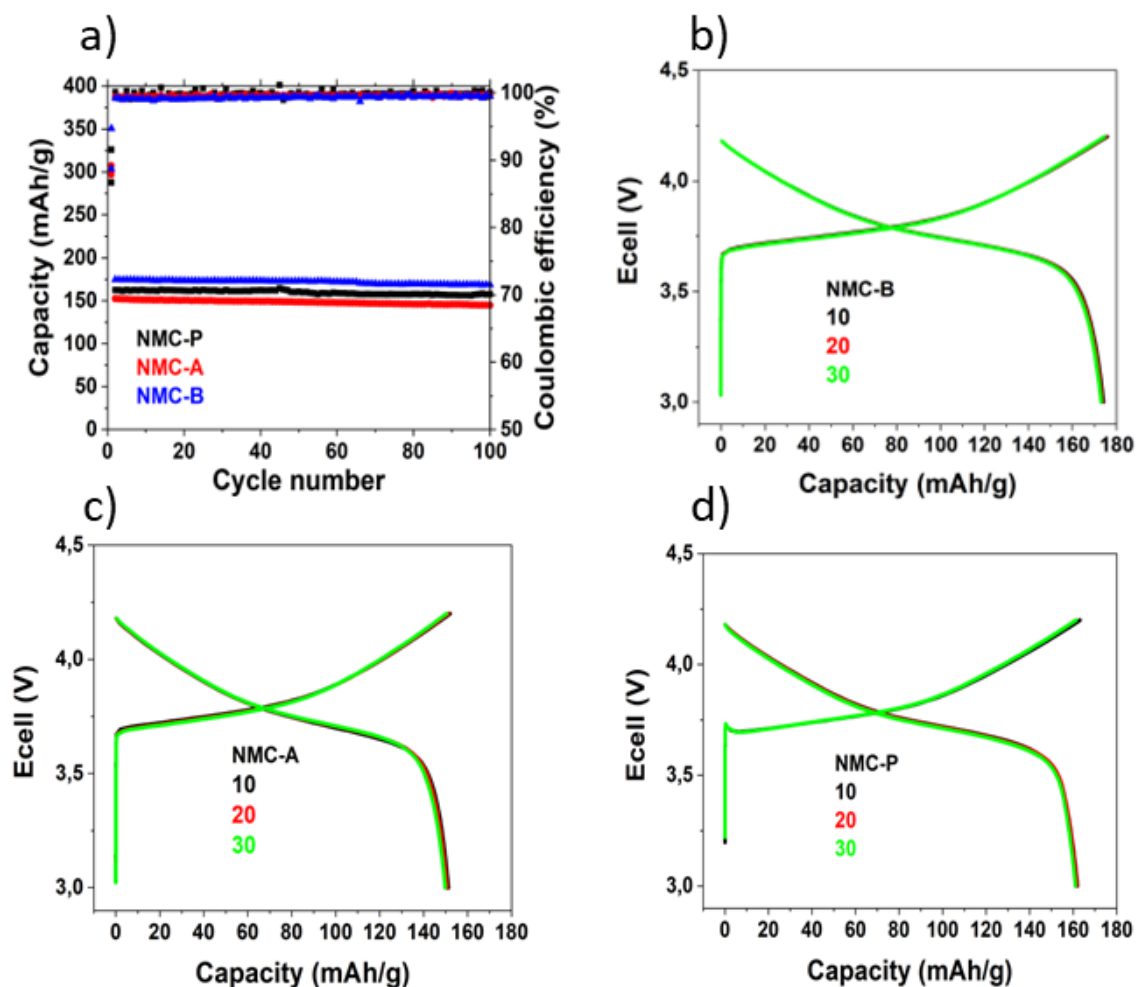


**Figure 3.8**  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of coated samples. Diamagnetic Al species at the particle's surface (a). Paramagnetic  $\text{Al}^{3+}$  diffused from the surface to the lattice core (b). The zoom-in plot of the diamagnetic region (c) and the paramagnetic region (d).

Additionally, the study of the paramagnetic species on the  $\text{Al}^{3+}$  was performed to evaluate the possibility of Al diffusion from the surface to the lattice core, Figure 3.8 (b). The signature of  $\text{Al}^{3+}$  diffusion into the bulk is detected at -200, -400, -600 and - 1000 ppm which correspond to a lattice composed of Al- 1Ni- 5Co, Al- 2Ni-4Co, Al-3Ni-3Co and Al-5Ni-1Co respectively [46].

Figure 3.8 (d) shows that there is no peak related to the diffusion of  $\text{Al}^{3+}$  into the lattice of NMC-A, or that it is below the limit of detection. Nevertheless, the NMC-B spectrum shows broad peaks centered around -600 ppm, revealing the presence of an Al lattice within the transition metal layers. This is due to the insertion of  $\text{Al}^{3+}$  from the coating surface into the core of the NMC particle during high temperature annealing.

Electrochemical testing of all samples is carried out to elucidate the influence of the coating on the cyclability. Long-term cycling experiment was carried out at 3.0-4.2V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  at room temperature, Figure 3.9 (a).



**Figure 3.9** Electrochemical performances of various samples at room temperature from 3.0 V to 4.2V vs Li<sup>+</sup>/Li (a). Charge/discharge curves for NMC-P (b), NMC-A (c) and NMC- B (d)

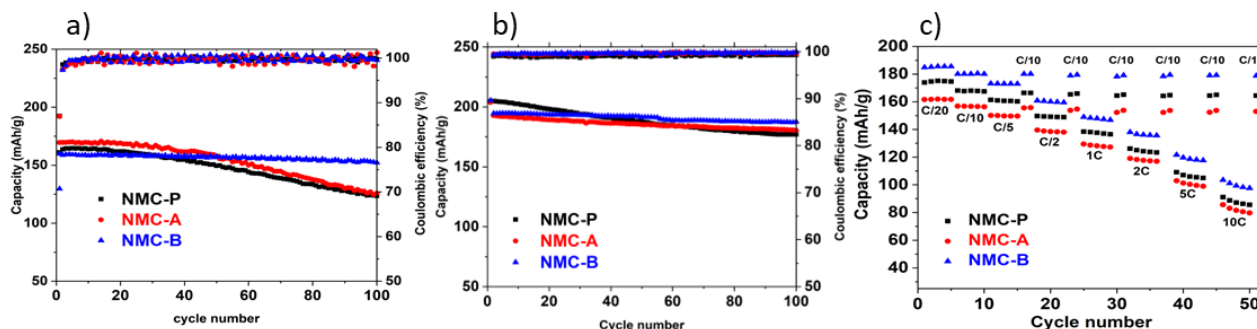
The cells were initially cycled at C/20 for one cycle. Thereafter, the long-term cycling stability was evaluated at C/5 in the same potential range. Figure 3.9 (b, c, d) shows the galvanostatic charge/discharge profiles of pristine, NMC-A and NMC-B materials after the 10<sup>th</sup>, 20<sup>th</sup> and 30<sup>th</sup> cycle. All three electrodes display similar curves, with a typical plateau at 3.75 V, which indicate that LiAlO<sub>2</sub> coating layer does not affect the electrochemical behaviour of NMC.

Pristine NMC shows initial discharge specific capacity of 162.4 mAh g<sup>-1</sup> and the corresponding coulombic efficiency is 99.5%. While the initial discharge capacity of NMC-A and NMC- B are 152.4 mAh g<sup>-1</sup> (99.4%), and 174.6 mAh g<sup>-1</sup> (99.2 %) respectively, the coated NMC-B sample shows a higher initial discharge capacity when compared to the pristine sample. This may be the result of

the  $\text{Al}^{3+}$  diffusion observed for the NMC-B sample, which increased the thickness of the inter-slab space,  $T_{\text{Li}}$ , and allowed a higher delivered specific capacity. NMC-A electrode shows a lower specific capacity when compared to the pristine sample. This may be the result of the dense agglomerate particles of the coating, which isolate some of the primary particles. This also explains the lower capacity for NMC-A in comparison with NMC- P.

Increasing temperature and cut-off voltage during cycling accelerate undesirable side reactions that occur at the NMC interface. Under these conditions, on one hand, transition metals in the positive electrode can be oxidized and dissolve into the electrolyte. On the other hand, the electrolyte can be oxidized at the positive electrode causing the depletion of the electrolyte's lithium-ion inventory. In both cases, the electrochemical performance of the cell is affected by the loss of its capacity [47]. In order to evaluate the effect of  $\text{LiAlO}_2$  coating on NMC electrodes, cells were cycled under these conditions.

To evaluate the thermal stability of the different cathodes, long- term cycling was carried out at a higher temperature of  $45^\circ\text{C}$ , at 3.0-4.2V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , as shown in Figure 3.10 (a).



**Figure 3.10** Electrochemical performance at high temperature  $45^\circ\text{C}$  from 3.0V to 4.2V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (a), at room temperature and high potential window from 3.0 to 4.4V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (b). Rate capability (c).

High temperature cycling shows very clearly the fading capacity of the pristine sample due to the acceleration of undesirable side reactions and demonstrates the need to improve the thermal stability of NMC. Among the two coated samples, NMC- B shows the best cycling properties with great cell polarisation.

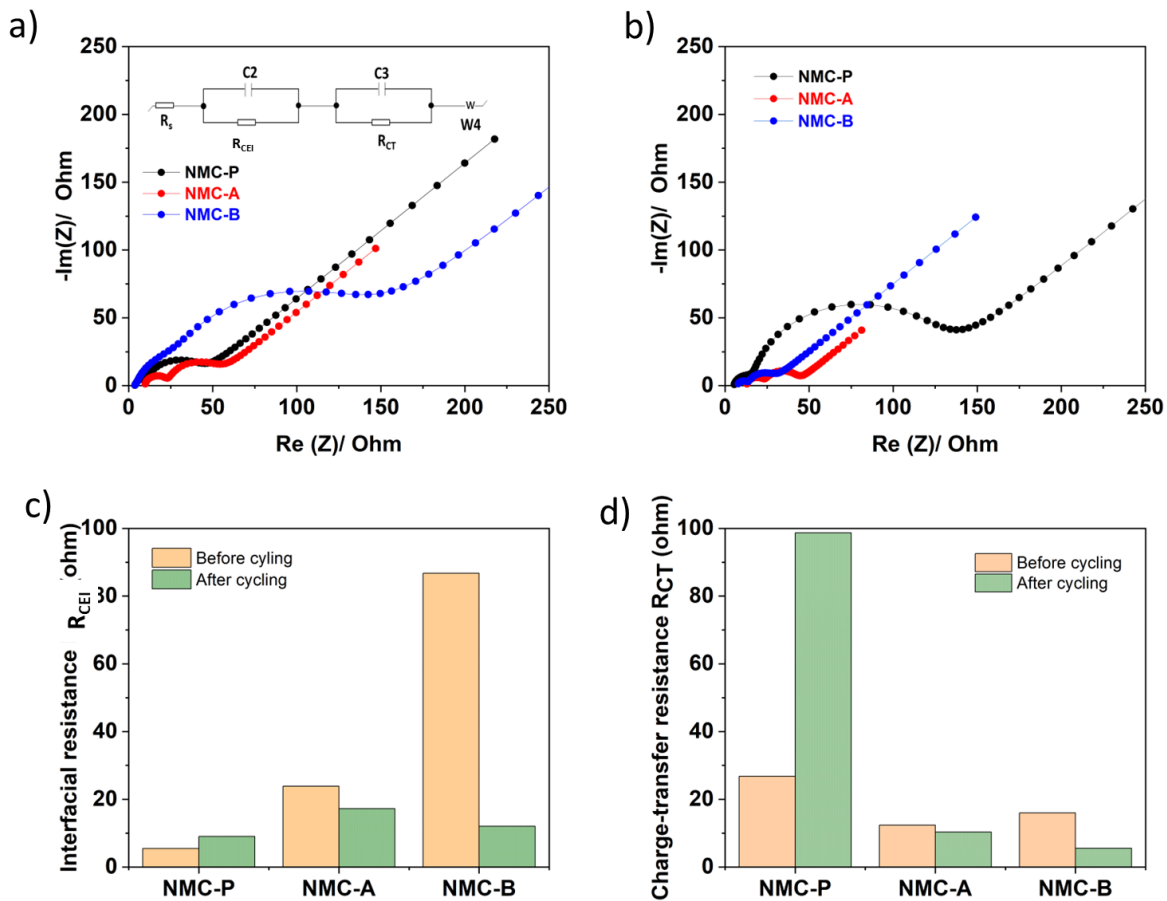
The capacity retention obtained by the NMC-B (96.3%) is higher than that of the NMC-A (70.1%) and the pristine (70.2%) samples. The crucial role of the  $\text{LiAlO}_2$  coating layer is highlighted by the better capacity retention exhibited by NMC-B. In fact, it may be due to the prevention of side reactions between the cathode material surface and the electrolyte. On the other hand, we hypothesized that the high-capacity retention may be explained by the mechanical toughness of the well-coated secondary particles, which improves the cycling performance. Using a chemical approach, the structural stability between the layers may have been improved by the presence of an Al-O bond bringing a higher energy to the Metal-Oxygen bonds [48]. When compared to the performance of NMC-P, NMC-A shows a slight loss in capacity retention demonstrating the importance of a uniform coating.

Figure 3.10 (b) shows a cycling experiment at a higher potential window, 3.0-4.4V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  at room temperature. Both coated samples showed a better capacity retention. The calculated capacity retention after 100 cycles equals 86.4% for NMC-P, 93.5% for NMC-A and 96.4% for NMC-B. These results are mainly due to the protection of the cathode surface and demonstrate the important role of the  $\text{LiAlO}_2$  coating layer, which consists in stabilising the interface structure when charged to higher cut-off voltage.

Figure 3.10 (c) shows a comparison of the rate capability plot of all electrodes from 0.1 to 10C in the voltage window of 3.0 to 4.2V versus  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . The NMC-B coated material shows a higher specific capacity than the pristine and the NMC-A electrodes for each discharge rate. Moreover, the NMC-B electrode showed faster discharge performance than the pristine electrode. Indeed, according to the initial capacity delivered at 0.05C discharge rate, NMC-P delivers capacities equal to 97, 93, 86, 80, 73, 63 and 52% at 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2, 5, and 10C discharge rate, respectively. Meanwhile, NMC-B electrode delivers capacities equal to 97, 94, 87, 81, 75, 66 and 56% at corresponding discharge current densities, respectively. This demonstrates that the coating on the NMC-B affects the kinetic positively by providing a much more stable interface for charge transfer. This could be attributed to the improved  $\text{Li}^+$  ion conductivity due to the presence of Li ion sites inside the coating layer thus allowing the  $\text{Li}^+$  intercalation/de-intercalation. Nonetheless, the coating method used on NMC-A showed lower specific capacities than the pristine electrode for each discharge rate. However, the NMC-A electrode showed a slight improvement in discharge

performance compared to the pristine electrode. Indeed, according to the initial capacity delivered at 0.05 discharge rate, NMC-A delivers capacities equal to 97, 93, 86, 80, 74, 64 and 53% at corresponding discharge current densities, respectively. This may have stemmed from the agglomerates of  $\text{LiAlO}_2$  found on the surface of the particles. Since the cells were programmed to go back to C/10 rate after each test, the results showed that full capacities were recovered for all 3 cells, indicating their excellent rate performance and a great restorability.

To better understand the effect of  $\text{LiAlO}_2$  coating on NMC, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed. As shown in Figure 3.11.



**Figure 3.11** Nyquist plot of NMC-P, NMC-A and NMC-B electrodes before cycling (a), and after 100 cycles (b). Column graph for the cathode electrolyte interphase resistance (c) and the charge-transfer resistance (d), before and after cycling.

The first impedance measurements were taken after 5 hours of OCV, before cycling. The second impedance measurement was taken after cycling, 100 cycles. The cells were compared at the same fully discharged state, before and after 100 cycles. The setup was composed of three electrodes, using NMC as the working electrode and Li as the reference and the counter electrodes.

Figure 3.11 (a,b) shows the Nyquist plot of all three electrodes before and after cycling. All spectra show two distinct semicircles attributed to the cathode electrolyte interphase resistance (CEI), and the charge-transfer resistance.

The equivalent circuit used is composed of four resistance components: ohmic resistance of liquid electrolyte ( $R_s$ ), high-mid frequency related to the interfacial resistance from the CEI layer ( $R_{CEI}$ ), a mid-low frequency charge-transfer resistance which represents Li-ion migration at the surface of material ( $R_{CT}$ ) and a low-frequency mass transfer resistance ( $W$ ). The  $R_{CEI}$  and  $R_{CT}$  resistance values according to the fitting results from the equivalent circuits are shown in a column graph in Figure 3.11 (c,d).

The values obtained for  $R_s$  resistance are almost similar, before and after cycling for all three electrodes. This is reasonable since the same electrolyte was used in all cells.

The  $R_{CEI}$  of the pristine electrode before cycling is 5.45 ohm and it increases to 9.03 ohm after 100 cycles. This increase can be interpreted as the oxidative decomposition of the electrolyte and the formation of the ion conductive CEI layer. In contrast, the  $R_{CEI}$  values for both coated electrodes decrease from 23.85 and 86.75 ohm before cycling to 17.24 and 12.05 ohm after cycling, for NMC-A and NMC-B respectively. These values are relatively higher than those obtained with the pristine electrode due to the presence of a coating layer on their surface and the activation of the material. However, the  $R_{CEI}$  increased with the pristine electrode and decreased with both coated electrodes, after cycling. This may be related to a decrease of the oxidative decomposition of the electrolyte, less passivation of the NMC surface and therefore better surface protection by the  $LiAlO_2$  coating.

On the other hand, the decrease of  $R_{CEI}$  is more considerable in NMC-B compared to that of NMC-A. Before cycling, NMC-B shows a higher  $R_{CEI}$  than NMC-A due to higher thickness of its coating

layer. After cycling, NMC-B shows a lower  $R_{CEI}$  than NMC-A due to better protection of the interface while forming a more stable and conductive CEI layer.

The same trend was observed with the charge transfer resistance,  $R_{CT}$ . The  $R_{CT}$  of the pristine electrode before cycling is 26.81ohm and it increases to 98.66 ohm after 100 cycles. This could be interpreted as the formation of the CEI layer, as confirmed by the  $R_{CEI}$  obtained. In contrast, the  $R_{CT}$  values for both coated electrodes decrease from 12.36 and 15.99 ohm before cycling to 10.31 and 5.51 ohm after cycling, for NMC-A and NMC-B respectively. The lower charge-transfer resistance of both  $LiAlO_2$  coated samples, compared to NMC-P, after cycling, shows that the coating enhances the charge-transfer kinetics upon prolonged cycling. The NMC-B electrode shows better results for  $R_{CEI}$  and  $R_{CT}$  over the cycle life of the electrode, demonstrating the effectiveness of the method used to perform the  $LiAlO_2$  coating on NMC. However, the chemistry, morphology and growth mechanism intricacies of the CEI formation is far from being completely understood so far. Thus, to have a better fundamental understanding of the effect of the  $LiAlO_2$  coating layer and  $Al^{3+}$  ions on the CEI formation, it is important to devote a complete separate study to it in the future.

To summarize, the method used for the synthesis of NMC-A sample, where the aluminium sulfate solution is pumped before the stirring period of 12 hours, causes the formation of an uncontrollable excess of  $LiAlO_2$  on the surface of the NMC. It appears that such excess can harm the electrochemical performance of the batteries. This effect was noted more particularly during long-term cycling at high temperature.

The method used for the synthesis of the coated NMC-B material, where the aluminium sulfate solution is pumped right after the stirring period of 12 hours, gives better electrochemical results reflected by greater specific and retention capacities at higher potential window and higher temperature.



## 6. Conclusions

One-pot LiAlO<sub>2</sub>-coated Li[Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub> material with excellent cycling performance was successfully synthesized. In this study, two synthesis methods have been investigated to determine the one that allows better electrochemical properties of the cathode material.

The NMC-A sample was synthesized following the same process as that adopted for the pristine sample, adding a step of pumping an aluminium sulfate solution into the CSTR before the stirring period of 12 hours. This method causes the formation of an excess of LiAlO<sub>2</sub> agglomerates on the surface, and this can harm the electrochemical cycling of the battery.

The NMC-B sample was synthesized following the same process as that adopted for the pristine sample, adding a step of pumping an aluminium sulfate solution into the CSTR right after the stirring period of 12 hours. The best method allowing the synthesis of a homogeneous LiAlO<sub>2</sub> coating layer on NMC622 is that used for the NMC-B sample.

Various techniques were used to study the surface and structural modification of NMC622 by the LiAlO<sub>2</sub> coating layer. EDX, XPS, and <sup>27</sup>Al MAS NMR results confirmed the presence of a coating layer on the surface of the particles on both coated samples. XRD results confirmed the maintenance of the structural integrity of the NMC. A slight Al<sup>3+</sup> diffusion from the surface coating to the lattice core of NMC-B was observed using <sup>27</sup>Al MAS NMR and this led to a positive effect on the cycling properties.

Coating improved the material's long-term cycling performance at high temperature (45°C) and at high cut-off voltage (3.0-4.4V vs Li<sup>+</sup>/Li) reflected by both better specific and retention capacities. EIS confirmed that LiAlO<sub>2</sub> coating layer prevents side reactions, resulting in reduced cathode electrolyte interface formation and charge-transfer resistance during cycling.

LiAlO<sub>2</sub> coating layer enables the formation of a physical barrier between the cathode active material and the electrolyte. This acts as an efficient protection against the electrolyte decomposition and the degradation of the oxide structure.

This one-pot synthesis method is a useful methodology to adopt not only for modification of the cathode surface, but also as a simple and cost-effective way for large-scale production.

Considering the excellent results obtained with our one pot coating on NMC particles, this method can be simply transposed to other types of coatings for cathode materials using a CSTR.

## 7. Author Contributions

**Ouardia Touag:** Conceptualisation, Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology, Software, Writing-review & editing, writing-original draft. **Gaël Coquil:** Investigation, Methodology, Software. **Mathieu Charbonneau:** Investigation, Methodology, Software. **Gabrielle Foran:** Software. **Amrita Ghosh:** Software. **Denis Mankovsky:** Investigation, Software, Writing-review & editing. **Mickaël Dollé:** Visualisation, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Writing-review & editing

## 8. Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## 9. Acknowledgements

For this study, the authors gratefully acknowledge the financial support provided by a grant from the National Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC- RDCPJ 537262- 18) and from Ministère de l'Économie, de l'Innovation et de l'Énergie, through the organization InnovÉÉ. We are also grateful to Steeve Rousselot from Université de Montréal for his knowledges and help regarding the impedance measurements. We acknowledge Thierry Marris and Daniel Chartrand from Université de Montréal for the help with the XRD measurements. We acknowledge Christophe Chabanier from Institut National de la Recherche Scientifique (INRS) for the help with the XPS measurements.

## 10. Notes and references

1. Dixit, M., et al., *Origin of Structural Degradation During Cycling and Low Thermal Stability of Ni-Rich Layered Transition Metal-Based Electrode Materials*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(41): p. 22628-22636.
2. Chakraborty, A., et al., *Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Review of Computational Studies on  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$* . Chemistry of Materials, 2020. **32**(3): p. 915-952.
3. Wang, Q., et al., *Green technology innovation development in China in 1990–2015*. Science of The Total Environment, 2019. **696**: p. 134008.
4. Banza Lubaba Nkulu, C., et al., *Sustainability of artisanal mining of cobalt in DR Congo*. Nat Sustain, 2018. **1**(9): p. 495-504.
5. Lipson, A.L., et al., *Stabilizing NMC 811 Li-Ion Battery Cathode through a Rapid Coprecipitation Process*. ACS Applied Energy Materials, 2021. **4**(2): p. 1972-1977.
6. Li, T., et al., *Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries*. Electrochemical Energy Reviews, 2020. **3**(1): p. 43-80.
7. Sun, G., et al., *The effect of cation mixing controlled by thermal treatment duration on the electrochemical stability of lithium transition-metal oxides*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(44): p. 29886-29894.
8. Lipson, A.L., et al., *Improving the Thermal Stability of NMC 622 Li-Ion Battery Cathodes through Doping During Coprecipitation*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020. **12**(16): p. 18512-18518.
9. Hou, P., et al., *Core-shell and concentration-gradient cathodes prepared via coprecipitation reaction for advanced lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(9): p. 4254-4279.
10. Ahn, J., et al., *Ultrathin  $\text{ZrO}_2$  on  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  electrode surface via atomic layer deposition for high-voltage operation in lithium-ion batteries*. Applied Surface Science, 2019.

11. Kong, J.-Z., et al., *Ultrathin ZnO coating for improved electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode material*. Journal of Power Sources, 2014. **266**: p. 433-439.
12. Herzog, M.J., D. Esken, and J. Janek, *Improved Cycling Performance of High-Nickel NMC by Dry Powder Coating with Nanostructured Fumed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{ZrO}_2$ : A Comparison*. Batteries & Supercaps, 2021. **4**(6): p. 1003-1017.
13. Cho, J., Y.J. Kim, and B. Park, *Novel  $\text{LiCoO}_2$  Cathode Material with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Coating for a Li Ion Cell*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(12): p. 3788-3791.
14. Chiu, K.-L., *Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium Ion Batteries (LIBs) Using Physical Pretreatment and a Hydrometallurgy Process*. Advances in Materials, 2019. **8**(1): p. 12.
15. Xiong, X., et al., *A modified LiF coating process to enhance the electrochemical performance characteristics of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  cathode materials*. Materials Letters, 2013. **110**: p. 4-9.
16. Xie, J., et al., *Atomic Layer Deposition of Stable  $\text{LiAlF}_4$  Lithium Ion Conductive Interfacial Layer for Stable Cathode Cycling*. ACS Nano, 2017. **11**(7): p. 7019-7027.
17. Kim, H.B., et al., *Electrochemical and thermal characterization of  $\text{AlF}_3$ -coated  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$  cathode in lithium-ion cells*. Journal of Power Sources, 2008. **179**(1): p. 347-350.
18. Li, W., et al., *Ultra-Thin  $\text{AlPO}_4$  Layer Coated  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$  Cathodes With Enhanced High-Voltage and High-Temperature Performance for Lithium-Ion Half/Full Batteries*. Frontiers in Chemistry, 2020. **8**.
19. Li, G., Z. Yang, and W. Yang, *Effect of  $\text{FePO}_4$  coating on electrochemical and safety performance of  $\text{LiCoO}_2$  as cathode material for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2008. **183**(2): p. 741-748.
20. Zou, P., et al., *Facile and efficient fabrication of  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -coated Ni-rich cathode for high-performance lithium-ion battery*. Applied Surface Science, 2020. **504**: p. 144506.

21. Sim, S.-J., et al., *Use of carbon coating on  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  cathode material for enhanced performances of lithium-ion batteries*. Scientific Reports, 2020. **10**(1): p. 11114.
22. Cao, Y., et al., *Conductive Polymers Encapsulation To Enhance Electrochemical Performance of Ni-Rich Cathode Materials for Li-Ion Batteries*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018. **10**(21): p. 18270-18280.
23. Zhang, L.L.Z.C.Q.Z.M.X.X.Z.H.Z.K., *A hydrolysis-hydrothermal route for the synthesis of ultrathin  $\text{LiAlO}_2$ -inlaid  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  as a high-performance cathode material for lithium ion batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(2): p. 894–904.
24. Chen, C., et al., *Tunable  $\text{LiAlO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  Coating through a Wet-Chemical Method To Improve Cycle Stability of Nano- $\text{LiCoO}_2$* . ACS Applied Energy Materials, 2019. **2**(5): p. 3098-3113.
25. Liu, W., et al., *Significantly improving cycling performance of cathodes in lithium ion batteries: The effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{LiAlO}_2$  coatings on  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$* . Nano Energy, 2018. **44**: p. 111-120.
26. Park, J.S., et al., *Ultrathin Lithium-Ion Conducting Coatings for Increased Interfacial Stability in High Voltage Lithium-Ion Batteries*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(10): p. 3128-3134.
27. Herzog, M.J., et al., *Increased Performance Improvement of Lithium-Ion Batteries by Dry Powder Coating of High-Nickel NMC with Nanostructured Fumed Ternary Lithium Metal Oxides*. ACS Applied Energy Materials, 2021. **4**(9): p. 8832-8848.
28. Bommel, A.v. and J.R. Dahn, *Analysis of the Growth Mechanism of Coprecipitated Spherical and Dense Nickel, Manganese, and Cobalt-Containing Hydroxides in the Presence of Aqueous Ammonia*. Chemistry of Materials, 2009. **21**: p. 1500-1503.
29. Wei, Y., et al., *Enhanced electrochemical performance and safety of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  by  $\text{LiFePO}_4$  modification*. Chemical Physics Letters, 2020. **751**: p. 137480.

30. Li, L., et al., *Co-modification by LiAlO<sub>2</sub>-coating and Al-doping for LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> as a high-performance cathode material for lithium-ion batteries with a high cutoff voltage*. Journal of Alloys and Compounds, 2018. **768**: p. 582-590.
31. Shannon, R.D. and C.T. Prewitt, *Revised values of effective ionic radii*. Acta Crystallographica Section B, 1970. **26**(7): p. 1046-1048.
32. Zhao, W.a.Z., Lianfeng and Jia, Haiping and Zheng, Jianming and Wang, Donghao and Song, Junhua and Hong, Chaoyu and Liu, Rui and Xu, Wu and Yang, Yong and Xiao, Jie and Wang, Chongmin and Zhang, Ji-Guang,, *Optimized Al Doping Improves Both Interphase Stability and Bulk Structural Integrity of Ni-Rich NMC Cathode Materials*. ACS Applied Energy Materials, 2020. **3**(4): p. 3369-3377.
33. Dianat, A.a.S., Nicola and Bobeth, Manfred and Cuniberti, Gianaurelio, *Effects of Al-doping on the properties of Li–Mn–Ni–O cathode materials for Li-ion batteries: an ab initio study*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(32): p. 9273-9280.
34. White, J.L., et al., *Nickel and Cobalt Oxidation State Evolution at Ni-Rich NMC Cathode Surfaces during Treatment*. The Journal of Physical Chemistry C, 2020. **124**(30): p. 16508-16514.
35. Wang, X.-L., et al., *Visualizing the chemistry and structure dynamics in lithium-ion batteries by in-situ neutron diffraction*. Scientific Reports, 2012. **2**(1): p. 747.
36. Hashem, A.M., et al., *Doped Nanoscale NMC333 as Cathode Materials for Li-Ion Batteries*. Materials, 2019. **12**(18): p. 2899.
37. Jeong, S., et al., *Effect of Residual Trace Amounts of Fe and Al in Li[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> Cathode Active Material for the Sustainable Recycling of Lithium-Ion Batteries*. Materials, 2021. **14**(9): p. 2464.
38. Mylavarapu, S.K., et al., *Effect of TiOx Surface Modification on the Electrochemical Performances of Ni-Rich (NMC-622) Cathode Material for Lithium-Ion Batteries*. ACS Applied Energy Materials, 2021. **4**(10): p. 10493-10504.

39. Sang, Y., et al., *Chemical composition evolution of YAG co-precipitate determined by pH during aging period and its effect on precursor properties*. *Ceramics International*, 2012. **38**(2): p. 1635-1641.
40. Rahmani, M., et al., *The effects of pH and excess Al<sup>3+</sup> content on the microstructure and phase evolution of YAG polycrystals*. *Ceramics International*, 2017. **43**(15): p. 12563-12571.
41. Han, B., et al., *Understanding the Role of Temperature and Cathode Composition on Interface and Bulk: Optimizing Aluminum Oxide Coatings for Li-Ion Cathodes*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017. **9**(17): p. 14769-14778.
42. Song, X., et al., *A lattice-matched interface between in situ/artificial SEIs inhibiting SEI decomposition for enhanced lithium storage*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020. **8**(22): p. 11165-11176.
43. Andreu, N., et al., *XPS Investigation of Surface Reactivity of Electrode Materials: Effect of the Transition Metal*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015. **7**(12): p. 6629-6636.
44. Tang, W., et al., *An effective etching-induced coating strategy to shield LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> electrode materials by LiAlO<sub>2</sub>*. *Journal of Power Sources*, 2019. **412**: p. 246-254.
45. Han, B., et al., *From Coating to Dopant: How the Transition Metal Composition Affects Alumina Coatings on Ni-Rich Cathodes*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017. **9**(47): p. 41291-41302.
46. Dogan, F., et al., *Direct Observation of Lattice Aluminum Environments in Li Ion Cathodes LiNi<sub>1-y-z</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>2</sub> and Al-Doped LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub> via <sup>27</sup>Al MAS NMR Spectroscopy*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016. **8**(26): p. 16708-16717.
47. Smith, A.J., et al., *Interpreting High Precision Coulometry Results on Li-ion Cells*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011. **158**(10): p. A1136.
48. Cao, H., et al., *LiAlO<sub>2</sub>-coated LiCoO<sub>2</sub> as cathode material for lithium ion batteries*. *Solid State Ionics*, 2005. **176**(9): p. 911-914.

## Chapitre 4 – Conclusion Générale

La conclusion de ce mémoire récapitulera les outils développés pour la synthèse du NMC non revêtu et revêtu de  $\text{LiAlO}_2$ . Fortement inspiré du concept "cœur-coquille", cette méthode de synthèse du revêtement en une seule étape ne faisait l'objet d'aucune littérature. Cette nouvelle méthode permet de répondre aux besoins environnementaux et énergétiques et est une méthodologie utile à adopter non seulement pour la modification de la surface de la cathode, mais aussi comme un moyen simple et rentable pour la production à grande échelle.

Tout d'abord, le projet a commencé par la synthèse de particules de NMC non revêtu par la méthode de coprécipitation d'hydroxydes en utilisant un CSTR. Plusieurs essais de synthèses ont été effectués en faisant varier certains paramètres afin de les optimiser tels que le pH, l'atmosphère, la température, la vitesse d'agitation ainsi que le processus de calcination. L'objectif était d'obtenir des particules sphériques, régulières, denses, lisses avec des phases pures.

Ensuite, deux méthodes de synthèse du revêtement ont été étudiées pour déterminer celle qui permet de mieux revêtir les particules de NMC622 avec du  $\text{LiAlO}_2$  en une seule étape. Ces deux méthodes suivent presque exactement la même procédure que celle adoptée pour l'échantillon non revêtu, à la différence qu'une étape d'injection d'un précurseur d'aluminium (sulfate d'aluminium) au réacteur est rajoutée. Certains paramètres ont été optimisés tels que l'introduction du précurseur d'aluminium avant ou après le vieillissement du NMC, la concentration du précurseur et la durée de son introduction ainsi que les conditions de lithiation et de calcination.

La première de ces deux méthodes consistait à introduire une solution de sulfate d'aluminium à 2M pendant une heure, avant la période de vieillissement. Celle-ci provoquait un excès de précipitation à la surface du NMC qui s'est révélé nuisible aux performances de cyclage. La seconde méthode permet de mieux revêtir les particules de NMC avec l'introduction de cette solution à 2M pendant une heure, après la période de vieillissement du NMC. La structure du second matériau est en accord avec la structure en couche hexagonale  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ ,



appartenant au groupe d'espace  $R-3m$ . Le diffractogramme du matériau a confirmé la présence du revêtement avec des pics appartenant à la phase  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>. L'affinement de Rietveld ainsi que la <sup>27</sup>Al RMN ont confirmé la présence d'ions Al<sup>3+</sup> dans le réseau du NMC, causée par leur diffusion du revêtement vers le cœur de la particule lors du traitement thermique à haute température. Les résultats du MEB, du EDX ainsi que du XPS ont confirmé la présence d'une couche de revêtement en LiAlO<sub>2</sub> recouvrant l'entièreté de la particule NMC avec une épaisseur variante entre 20 et 150 nm.

Par suite des caractérisations structurale/microstructurales et chimiques, des cellules électrochimiques ont été assemblées afin d'étudier le comportement électrochimique des matériaux synthétisés. Le matériau revêtu a présenté de meilleures performances par rapport au matériau non revêtu sous différentes conditions de cyclage. Le rôle crucial de la couche de revêtement est mis en évidence par les résultats de cyclage à haute température (45°C) et à haute fenêtre de potentiel (3,0 à 4,4V vs Li<sup>+</sup>/Li). En effet, ces résultats ont montré de meilleures capacités spécifiques et de rétention de capacité illustrant la protection de la surface cathodique par le revêtement en LiAlO<sub>2</sub>.

D'autre part, des cellules avec une configuration à trois électrodes ont été assemblées pour les tests de SIE. Les mesures étaient prises au même état de charge, avant et après le cyclage. Les résultats obtenus pour le matériau revêtu confirment la diminution de la décomposition oxydative de l'électrolyte, ainsi qu'une amélioration de la cinétique de transfert de charge lors d'un cyclage prolongé.

En résumé, plusieurs techniques de caractérisation ont confirmé la présence d'une couche de revêtement en LiAlO<sub>2</sub> à la surface des particules du NMC. Ensuite, la caractérisation électrochimique a permis de mettre en évidence l'efficacité du revêtement en agissant comme une barrière physique entre le matériau actif cathodique et l'électrolyte et en assurant une protection contre la décomposition de l'électrolyte et la dégradation de la structure de l'oxyde. Cependant, une évaluation plus approfondie du matériau synthétisé pourrait constituer une piste de recherche intéressante pour l'avenir.

Compte tenu des résultats prometteurs obtenus suite au développement d'une nouvelle méthode de revêtement du NMC622 avec du  $\text{LiAlO}_2$ , il serait intéressant d'évaluer cette même méthodologie avec des compositions de NMC plus riches en nickel tel que le NMC811. Aussi, la portée de la méthodologie développée et les connaissances acquises dans ce projet sont considérables pour un éventail de matériaux de cathode pouvant être synthétisé avec un CSTR, ainsi que des matériaux de revêtement tels que les précurseurs à base de zinc, de fer ou de silicium.