

# Thèse de Doctorat

Alexandre PRADON

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de l'Université de Nantes  
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : 3MPL

Discipline : Sciences des matériaux  
Spécialité : Physico-chimie du solide  
Unité de recherche : Institut des Matériaux Jean ROUXEL (IMN)

Soutenue le 22 octobre 2015  
Thèse N° : 79730

## Le rôle du manganèse dans les oxydes lamellaires surlithiés lors de leur utilisation comme électrode d'accumulateurs au lithium

### JURY

Rapporteurs :	<b>Maria Rosa PALACIN</b> , Directrice de recherche, ICMAB-CSIC, Université de Barcelone <b>Laure MONCONDUIT</b> , Directrice de recherche, ICGM, Université de Montpellier
Examineurs :	<b>Dominique GUYOMARD</b> , Directeur de recherche, IMN, Université de Nantes <b>Rémi DEDRYVERE</b> , Professeur, IPREM, Université de Pau <b>Cécile TESSIER</b> , Ingénieur-Docteur – Chef de groupe, SAFT <b>Stéphane LEVASSEUR</b> , Ingénieur-Docteur – Chef de groupe, UMICORE <b>Guy OUVRARD</b> , Professeur, IMN, Université de Nantes <b>Maria-Teresa CALDES</b> , Chargée de recherche, IMN, Université de Nantes
Directeur de Thèse :	<b>Guy OUVRARD</b> , Professeur, IMN, Université de Nantes
Co-encadrant de Thèse :	<b>Maria-Teresa CALDES</b> , Chargée de recherche, IMN, Université de Nantes







## Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel et je tiens tout d'abord à remercier son directeur, le professeur Guy Ouvrard qui m'a accepté dans son établissement.

J'adresse ensuite mes remerciements à monsieur Rémi Dedryvère, professeur à l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux à Pau, qui a accepté d'être le président du jury de ma thèse.

Je remercie également mes deux rapporteurs, madame Maria Rosa Palacin, directrice de recherche à l'Institut de Ciencia de Materials de Barcelona et madame Laure Monconduit, directrice de recherche à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier pour avoir pris le temps de juger mon travail et d'avoir porté un regard critique sur mes résultats.

J'exprime ma gratitude envers le chef du groupe de Stockage et Transformation Electrochimiques de l'Energie, monsieur Dominique Guyomard, directeur de recherche à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, pour m'avoir accepté dans son équipe et pour avoir également examiné mes travaux.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR, ALiSé, en collaboration avec deux laboratoires académiques et deux industries. Je remercie madame Cécile Teissier, chef de groupe en recherche à la SAFT et monsieur Stéphane Levasseur, chef de groupe à UMICORE, pour avoir suivi mes travaux ainsi que pour m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent ensuite à mon directeur de thèse, monsieur Guy Ouvrard, professeur à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, qui a su trouver du temps pour diriger ces travaux malgré ses responsabilités en tant que directeur du laboratoire. Je tiens également à le remercier pour sa rigueur et son esprit critique qui m'ont toujours poussé plus loin dans mes études.

Je tiens également à remercier madame Maria Teresa Caldes, chargée de recherche à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel et qui a encadré cette thèse avec toujours beaucoup de disponibilité, de soutien et de bonne humeur ! Elle a toujours su trouver les mots justes (notamment avec l'*operando*). Je la remercie également pour m'avoir fait partager son expérience et de m'avoir guidé tout au long de ce parcours.

Je remercie ensuite toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler, je pense notamment aux personnes basées au synchrotron SOLEIL, Camille La Fontaine, Stéphanie Belin et Erik Elkaim, avec qui j'ai passé quelques journées/nuits assez intenses. Pierre-Emmanuel Petit a également partagé ses moments avec nous, merci pour son aide.

Il y a également les microscopistes de l'IMN, avec Luc Lajaunie pour la perte d'énergie et la dream team Nicolas Gautier, Eric Gautron. Pour toutes les frayeurs que j'ai pu vous faire avec les micros, merci d'avoir été indulgent ! Je profite de ce passage au CMC pour remercier Nicolas Stephant pour son aide sur les études au MEB/EDX.

Un grand merci à monsieur Philippe Moreau, maître de conférences à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel pour son aide sur l'interprétation des spectres EELS. Nos discussions étaient toujours très enrichissantes.

Je tiens également à remercier monsieur Florent Boucher, professeur à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel pour m'avoir fait découvrir un nouveau monde, celui des calculs DFT des structures de bandes. Finalement dans les solides, ce n'est pas si simple !

Erwan Dumont, ingénieur à la SAFT, a eu droit à « quelques » mails de ma part. Je le remercie pour sa patience et pour toute l'aide qu'il a su m'apporter à chaque fois que je l'ai sollicité.

Je remercie également toutes les personnes de l'IMN avec qui j'ai partagé ces trois années de thèse. Comme d'habitude, je vais sûrement oublier du monde, je m'en excuse par avance... il y a tout d'abord la Tarot team avec Nathalie, Magalie, Lenaïc, Henry le découpeur, Nicos (senior et junior), Gaëtan, Stéphanie, Elise et Christophe. Comme dit l'adage : « un esprit sain dans un corps sain », je remercie P-E, Léonard, Jean-Marie et Djamel le volleyeur, pour les midis en mode course ! Sympa les « petits » tours ! Merci également à Pablo, mon collègue de bureau, sans qui Bilbao n'aurait pas été si sympathique ! Une petite dédicace à mes deux acolytes de Perth, Djamel et Lucille. Que de bons souvenirs partagés ensemble (une autre petite assiette Djamel ?) ! Je tiens à remercier aussi toutes les personnes que j'ai connues au labo et avec qui j'ai passé de bons moments : Zouina, Aurélie, Carole, Rémi, Gael, Margaux, Pascaline, Angelina, Solène, Julien, Romain, Madec, Alexandre, ...

Enfin, mes derniers remerciements vont à ma famille qui a toujours cru en moi et qui a toujours été là pour moi ! Et un grand merci à toi, Barbara, pour me supporter malgré mon caractère ☺

## Table des matières

Introduction .....	1
Chapitre 1: Pourquoi s'intéresse-t-on aux matériaux lamellaires surlithiés ?.....	5
I. a. Les batteries Li-ion .....	6
I. b. Les grandeurs caractéristiques d'une batterie .....	7
I. c. Nouveaux matériaux d'électrode positive pour batterie Li-ion .....	10
I. d. Les matériaux lamellaires surlithiés en tant qu'électrode positive .....	13
I. d. 1. $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ : un matériau prometteur .....	13
I. d. 2. Un matériau composite $\text{LiMO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ .....	16
I. d. 3. Des controverses toujours d'actualité.....	19
I. d. 4. Des limitations toujours présentes.....	21
Chapitre 2: Quelles techniques pour répondre aux problématiques de ces matériaux ? .....	25
II. a. L'étude des propriétés électrochimiques .....	27
II. b. Caractérisation des processus redox .....	28
II. c. La DFT : un lien entre les structures cristallines et électroniques .....	30
II. d. Caractérisation structurale des matériaux.....	32

## Chapitre 3: Quels sont les mécanismes structuraux et électroniques durant le cycle d'activation et pendant le cyclage ? ..... 37

III. a. Etude du premier cycle à haut potentiel : le cycle d'activation du matériau.....	38
III. a. 1. Caractérisation fine du matériau de départ .....	38
III. a. 2. Comment la structure cristalline évolue-t-elle durant la charge ? .....	44
III. a. 3. Quels processus redox durant l'activation ? .....	55
III. a. 4. Quels changements pour la décharge ? .....	73
III. b. Etude du 2 <sup>nd</sup> cycle .....	92
III. b. 1. Comment évolue le matériau durant la deuxième charge ? .....	93
III. b. 2. Quelles modifications durant la deuxième décharge ? .....	101
III. c. Que se passe-t-il lors du vieillissement du matériau ? .....	107
III. d. Conclusion pour ce chapitre.....	121

## Chapitre 4: Influence de la température d'activation et de la microstructure/revêtement du matériau de départ ..... 123

IV. a. Quelle est l'influence de la température lors du cycle d'activation sur les mécanismes structuraux et électroniques? .....	124
IV. a. 1. Modification des propriétés électrochimiques.....	125
IV. a. 2. Quelle est l'influence de la température sur les mécanismes structuraux ?....	129
IV. a. 3. Etude des processus redox .....	134
IV. a. 4. Conclusions pour cette partie.....	137
IV. b. Influence de la microstructure et d'un revêtement sur les propriétés d'un matériau surlithié.....	139
IV. b. 1. Caractérisation structurale des deux matériaux de départ .....	139
IV. b. 2. Les performances électrochimiques .....	142
IV. b. 3. Analyse de l'évolution structurale.....	145

IV. b. 4. Les processus redox sont-ils influencés par la microstructure et le revêtement du matériau ?.....	150
IV. b. 5. Conclusion pour cette partie .....	154
IV. c. Conclusion pour ce chapitre .....	154
<b>Chapitre 5: Des pistes d'améliorations .....</b>	<b>157</b>
V. a. Conditions de cyclage : quel paramètre peut améliorer les performances électrochimiques?.....	158
V. a. 1. Le choix de la formulation de l'électrode .....	158
V. a. 2. Influence des conditions de cyclage sur les performances électrochimiques ..	160
V. b. Synthèse de nouveaux matériaux .....	164
V. c. Conclusion .....	172
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>175</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>179</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>185</b>



## Table des illustrations

Figure i-1: Diagramme de Ragone présentant les différentes technologies de batteries <sup>[2]</sup> .....	3
Figure I-1: Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion durant la décharge <sup>[3]</sup> .....	7
Figure I-2 : représentation des différentes grandeurs sur un cycle électrochimique d'un matériau standard $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ .....	9
Figure I-3 : Réseau tridimensionnel de la spinelle $\text{LiM}_2\text{O}_4$ .....	11
Figure I-4 : Le lithium est dans un environnement tétraédrique.....	11
Figure I-5 : Structure bidimensionnelle du composé $\text{LiMO}_2$ .....	11
Figure I-6 : Empilement de deux types de feuillets pour le matériau $\text{LiMO}_2$ .....	11
Figure I-7 : Structure lamellaire du matériau $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .....	14
Figure I-8: premier cycle électrochimique d'un composé $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ suivant la capacité spécifique de coupure en fin de charge <sup>[38]</sup> .....	15
Figure I-9 : Ordre cationique au sein du feuillet $[\text{MO}_6]$ dans le composé $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .....	17
Figure I-10 : Evolution de la structure avec l'ajout de lithium dans le composé lors de la synthèse.....	17
Figure I-11 : Courbe électrochimique du premier cycle d'un matériau lamellaire surlithié .....	18
Figure II-1 : Cellule Swagelok <sup>®</sup> utilisée pour les études électrochimiques.....	27
Figure II-2 : Cellule in-situ utilisée pour les expériences à SOLEIL en mode operando <sup>[96]</sup> .....	27
Figure II-3 : Spectre obtenu au seuil K du manganèse .....	29
Figure II-4 : Structure $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ monoclinique.....	31
Figure II-5 : structure $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ lamellaire .....	31
Figure II-6 : structure $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 3D .....	31
Figure II-7 : Représentation de la maille unitaire dans le groupe d'espace $R-3m$ d'un matériau lamellaire surlithié .....	33
Figure II-8 : Diagramme DRX obtenu en mode operando .....	35
Figure III-1 : Diagramme DRX du composé de départ avec les réflexions du composé lamellaire indexées dans le groupe d'espace $R-3m$ . Les réflexions de l'ordre de type $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , visibles dans l'insert, sont indexées dans le groupe d'espace $C2/m$ .....	39

Figure III-2 : Résultats de l'affinement Rietveld du composé $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,09}\text{O}_2$ (FullProf).....	40
Figure III-3 : (a) Cristal bien ordonné sans défaut et (b) un cristal bien ordonné avec des défauts .....	41
Figure III-4 : Cristal présentant des domaines maclés avec le cliché de diffraction électronique correspondant ainsi qu'une image simulée.....	42
Figure III-5 : (a) Cliché de diffraction expérimentale ; (b) Cliché calculé avec uniquement les macles d'axes de zone rhomboédrique $[100]_r$ - $[110]_r$ ; (c) Cliché calculé avec les macles précédentes en ajoutant un axe de zone monoclinique $[110]_m$ ; (d) Image MEHR calculée pour une défocalisation de 20 nm, une épaisseur de 3 nm selon l'axe de zone $[110]_m$ .....	43
Figure III-6 : (a) Image obtenue expérimentalement ; (b) Transformée de Fourier de l'image expérimentale et (c) Transformée de Fourier inverse en sélectionnant seulement les réflexions dues à la surstructure.....	44
Figure III-7 : Cycle d'activation du composé que l'on considère comme notre référence .....	45
Figure III-8 : Comparaison des cycles électrochimiques d'une cellule in-situ cyclée à l'IMN et d'une cellule ayant cyclé sous faisceau synchrotron pour l'analyse DRX en mode operando.....	46
Figure III-9 : Courbes dérivées des cycles électrochimiques présentés en figure III-8 ..	47
Figure III-10 : Evolution de la réflexion $(003)_R$ durant la charge .....	48
Figure III-11 : Evolution des réflexions dues à la surstructure de type $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .....	48
Figure III-12 : Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de lithium présent dans le matériau lors de la charge.....	49
Figure III-13 : (a) Image expérimentale obtenue par MEHR sur un cristal en fin de charge avec le cliché de diffraction électronique correspondant (b). (c) Image calculée pour un modèle lamellaire avec le code d'interprétation du contraste.....	52
Figure III-14 : (a) et (b) images calculées à partir du modèle rhomboédrique, (c) et (d) images calculées à partir du modèle monoclinique pour respectivement le début et la fin de la charge. (e) image calculée en fin de charge en tenant compte d'une migration dans le feuillet et (f) image calculée pour une migration dans la couche de lithium en fin de charge .....	53
Figure III-15 : Image obtenue par MEHR sur un cristal en fin de charge avec en encart des images simulées à partir des modèles lamellaire et 3D .....	54

Figure III-16 : (a) DE obtenue à partir d'un cristal au début de la charge et (b) DE obtenue à partir d'un cristal en fin de charge.....	55
Figure III-17 : Cycle électrochimique d'une cellule in-situ cyclée à l'IMN et de la cellule operando utilisée au synchrotron pour les analyses XAS .....	56
Figure III-18 : Courbes dérivées dQ/dV des cycles présentés sur la figure III-17 .....	57
Figure III-19 : Seuil K du nickel obtenu par XAS lors de la première charge à haut potentiel .....	58
Figure III-20 : Variation de la position de la valeur maximale du saut au seuil K du nickel.....	58
Figure III-21 : Seuil K du cobalt obtenu par XAS lors de la première charge à haut potentiel .....	59
Figure III-22 : Variation de la position de la valeur maximale du saut au seuil K du cobalt.....	59
Figure III-23 : Seuil K du manganèse obtenu par XAS lors de la première charge .....	60
Figure III-24 : Variation de la position de la valeur maximale du saut au seuil K du manganèse.....	60
Figure III-25 : Seuil K de l'oxygène obtenu par EELS en mode ex-situ.....	61
Figure III-26 : Modélisation du seuil K du manganèse sans migration de cet élément dans la structure .....	62
Figure III-27 : Structure $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ sans migration du manganèse .....	63
Figure III-28 : Structure avec une migration du manganèse au sein de son feuillet.....	63
Figure III-29 : Structure avec une migration du manganèse dans la couche de lithium. 63	
Figure III-30 : Représentation de l'évolution des spectres au seuil K du manganèse pendant la charge .....	64
Figure III-31 : Evolution des spectres modélisés au seuil K du manganèse en tenant compte de la migration possible de cet élément dans son feuillet et dans la couche de lithium.....	64
Figure III-32 : Représentation des spectres au seuil K du manganèse obtenus en fin de charge expérimentalement et par modélisation pour les deux migrations possible.....	65
Figure III-33 : Evolution des spectres au seuil K de l'oxygène obtenus par EELS .....	66
Figure III-34 : Evolution des spectres modélisés par DFT au seuil K de l'oxygène.....	66
Figure III-35 : Spectres obtenus expérimentalement en fin de charge et par modélisation .....	67
Figure III-36 : Fonction de distribution radiale du nickel obtenu par XAS .....	68

Figure III-37 : EXAFS filtré des deux premières sphères de coordinence au seuil K du nickel en charge.....	68
Figure III-38 : Fonction de distribution radiale du cobalt obtenu par XAS.....	69
Figure III-39 : EXAFS filtré des deux premières sphères de coordinence au seuil K du cobalt en charge.....	69
Figure III-40 : Fonction de distribution radiale du manganèse obtenu par XAS.....	70
Figure III-41 : EXAFS filtré des deux premières sphères de coordinence au seuil K du manganèse en charge.....	70
Figure III-42 : cycle électrochimique à haut potentiel pour activer le matériau .....	73
Figure III-43 : Nouveaux phénomènes en décharge après l'activation à haut potentiel .	74
Figure III-44 : Evolution des réflexions dues à la surstructure durant le cycle d'activation.....	75
Figure III-45 : Evolution des paramètres de maille obtenus par affinement Le Bail dans le groupe d'espace R -3m lors de la décharge.....	76
Figure III-46 : (a) Image d'un cristal obtenue par MEHR en fin de décharge ; (b) observation de défauts sur certains cristaux .....	77
Figure III-47 : Comparaison de l'électrochimie de la cellule in-situ à l'IMN et sur SAMBA.....	78
Figure III-48 : Courbes dérivées dQ/dV présentées à la figure III-47 .....	79
Figure III-49 : Evolution du seuil K du nickel obtenue en mode operando en décharge	80
Figure III-50 : Evolution du maximum du saut au seuil K du nickel.....	80
Figure III-51 : Evolution du seuil K du cobalt obtenue en mode operando en décharge	81
Figure III-52 : Evolution du maximum du saut au seuil K du cobalt.....	81
Figure III-53 : Evolution du seuil K du manganèse obtenue en mode operando en décharge .....	82
Figure III-54 : Evolution du maximum du saut au seuil K du manganèse.....	82
Figure III-55 : Evolution du seuil K de l'oxygène durant le cycle d'activation .....	83
Figure III-56 : Structure $Li_{0,5}MnO_3$ avec une migration d'un manganèse dans son feuillet à la place d'une lacune de lithium.....	84
Figure III-57 : Evolution des spectres modélisés au seuil K du manganèse en décharge .....	85
Figure III-58 : Evolution des spectres modélisés au seuil K de l'oxygène en décharge .	85
Figure III-59 : Fonction de distribution radiale du nickel en décharge.....	86

Figure III-60 : EXAFS filtré des deux premières sphères de coordinence au seuil K du nickel en décharge .....	86
Figure III-61 : Fonction de distribution radiale du cobalt en décharge .....	87
Figure III-62 : EXAFS filtré des deux premières sphères de coordinence au seuil K du cobalt en décharge .....	87
Figure III-63 : Fonction de distribution radiale du manganèse en décharge .....	88
Figure III-64 : EXAFS filtré des deux premières sphères de coordinence au seuil K du manganèse en décharge .....	88
Figure III-65 : cycle électrochimique après le cycle d'activation .....	92
Figure III-66 : Cycle électrochimique après activation effectué à l'IMN et à SOLEIL .	94
Figure III-67 : Evolution des paramètres de maille durant le second cycle obtenus par la méthode de Le Bail en utilisant le groupe d'espace R -3m .....	95
Figure III-68 : Courbes électrochimiques obtenues sur SAMBA au second cycle après l'activation hors faisceau, comparé au premier cycle sous faisceau.....	97
Figure III-69 : Evolution du seuil K du Ni pendant la charge du second cycle.....	98
Figure III-70 : Evolution de la position du maximum du seuil du Ni au second cycle ..	98
Figure III-71 : Evolution du seuil K du Co pendant la charge du second cycle.....	99
Figure III-72 : Evolution de la position du maximum du seuil du Co au second cycle .	99
Figure III-73 : Evolution du seuil K du Mn pendant la charge du second cycle .....	100
Figure III-74 : Evolution de la position du maximum du seuil du Mn au second cycle .....	100
Figure III-75 : Cycle électrochimique durant le second cycle.....	101
Figure III-76 : Evolution des paramètres de mailles durant le second cycle, obtenu par affinement DRX en utilisant la méthode de Le Bail avec un groupe d'espace R -3m .	102
Figure III-77 : Evolution des spectres au seuil K du Ni en décharge au second cycle .	104
Figure III-78 : Evolution de la position du maximum au seuil K du nickel en décharge .....	104
Figure III-79 : Evolution des spectres au seuil K du Co en décharge au second cycle	105
Figure III-80 : Evolution de la position du maximum au seuil K du cobalt en décharge .....	105
Figure III-81 : Evolution des spectres au seuil K du Mn en décharge au second cycle	106
Figure III-82 : Evolution de la position du maximum au seuil K du manganèse en décharge .....	106

Figure III-83 : Diminution de la capacité spécifique durant le cyclage mais peu de capacité irréversible par cycle .....	108
Figure III-84 : Diminution du potentiel de fonctionnement de la cellule pendant le cyclage.....	108
Figure III-85 : Evolution des courbes dérivées pour les cycles 2, 25, 50 et 100 .....	109
Figure III-86 : Performance électrochimique du cycle 470 effectué à SOLEIL .....	110
Figure III-87 : Diagramme DRX de l'électrode ayant vieilli sur 470 cycles en fin de décharge .....	110
Figure III-88 : Evolution des paramètres de maille sur une électrode vieilli après 470 cycles.....	111
Figure III-89 : (a) Image MEHR expérimentale d'un cristal vieilli après 100 cycles en fin de charge avec son cliché de diffraction (b) Indexation du cliché avec la structure $\text{LiMO}_2$ et (c) Indexation du cliché avec la structure 3D .....	114
Figure III-90 : (a) Image MEHR filtrée du cristal vieilli après 100 cycles avec (b) et (c) des domaines possédant une structure 3D.....	115
Figure III-91 : (a) Image MEHR expérimentale avec son cliché de diffraction ; (b) Image filtrée avec les images du modèle 3D en encart.....	115
Figure III-92 : Seuil K du Ni entre le 1 <sup>er</sup> cycle et une électrode vieilli .....	116
Figure III-93 : Seuil K du Co entre le 1 <sup>er</sup> cycle et une électrode vieilli .....	117
Figure III-94 : Seuil K du Mn entre le 1 <sup>er</sup> cycle et une électrode vieilli .....	117
Figure III-95 : Seuil K de l'oxygène entre le 1 <sup>er</sup> et le 100 <sup>eme</sup> cycle.....	118
Figure III-96 : Evolution de la partie EXAFS en vieillissement au seuil K du Ni.....	119
Figure III-97 : Evolution de la partie EXAFS du signal en vieillissement au seuil K du cobalt.....	120
Figure III-98 : Evolution de la partie EXAFS en vieillissement au seuil K du Mn.....	120
Figure IV-1 : Cycle d'activation du composé 1 à température ambiante et à 60 °C avec les courbes de capacité incrémentale en insert.....	125
Figure IV-2 : Evolution de la capacité spécifique de C1 en fonction de la température utilisée lors de l'activation .....	127
Figure IV-3 : Diminution du potentiel de fonctionnement de C1 suivant la température utilisée lors de l'activation .....	128
Figure IV-4 : Evolution de l'ordre de type $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ suivant la température d'activation de C1 .....	129

Figure IV-5 : Evolution du paramètre a en fonction de la température lors de l'activation .....	130
Figure IV-6 : Evolution du paramètre c en fonction de la température lors de l'activation .....	131
Figure IV-7 : (a) Image MEHR d'une électrode activée à température ambiante et (b) à 60 °C obtenues en fin de charge .....	133
Figure IV-8 : (a) Image MEHR d'une électrode activée à température ambiante et (b) à 60 °C obtenues en fin de décharge.....	133
Figure IV-9 : Electrochimie suivant la température utilisée lors du cycle d'activation	134
Figure IV-10 : Déplacements des positions du maximum du seuil K du nickel selon la température utilisée lors du cycle d'activation .....	135
Figure IV-11 : Déplacements des positions du maximum du seuil K du cobalt selon la température utilisée lors du cycle d'activation .....	135
Figure IV-12 : Déplacements des positions du maximum du seuil K du manganèse selon la température utilisée lors du cycle d'activation .....	136
Figure IV-13 : Diagrammes DRX des composés 1 (avec revêtement) et 2 (sans revêtement) .....	139
Figure IV-14 : (a) Réflexion (003) <sub>R</sub> et (b) réflexions (104) <sub>R</sub> des diagrammes DRX pour C1 et C2 .....	140
Figure IV-15 : Image MEHR du composé 2 au départ.....	141
Figure IV-16 : (a) Images MEHR de C1 et (b) de C2 au départ.....	142
Figure IV-17 : Cycle d'activation des composés C1 et C2.....	142
Figure IV-18 : Evolution de la capacité spécifique en cyclage pour les composés C1 et C2.....	143
Figure IV-19 : Diminution du potentiel de fonctionnement avec les composés C1 et C2 .....	144
Figure IV-20 : Performance électrochimique de la cellule in-situ avec C2.....	145
Figure IV-21 : Comparaison de l'ordre de type Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> en fin de décharge entre C1 et C2.....	146
Figure IV-22 : Evolution du paramètre a pour les composés 1 et 2 durant le cycle d'activation .....	147
Figure IV-23 : Evolution du paramètre c pour les composés 1 et 2 durant le cycle d'activation .....	147
Figure IV-24 : Images MEHR obtenues en fin de charge pour C2 .....	149

Figure IV-25 : Cliché de diffraction de (a) C1 et de (b) C2 en fin de décharge .....	150
Figure IV-26 : Comparaison des performances électrochimiques en operando entre C1 et C2 .....	151
Figure IV-27 : Comparaison des spectres obtenus sur C1 et C2 au seuil K du nickel..	152
Figure IV-28 : Comparaison des spectres obtenus sur C1 et C2 au seuil K du cobalt..	152
Figure IV-29 : Comparaison des spectres obtenus sur C1 et C2 au seuil K du manganèse .....	153
Figure V-1 : Activation selon la formulation d'électrode utilisée .....	159
Figure V-2 : Evolution de la capacité en cyclage selon la formulation d'électrode utilisée .....	159
Figure V-3 : Evolution du potentiel de fonctionnement dépendant de la formulation utilisée .....	160
Figure V-4 : Cycle d'activation avec un potentiel de coupure à 4,6 V et à 4,7 V .....	161
Figure V-5 : Evolution de la capacité spécifique selon le potentiel de coupure en fin de charge .....	161
Figure V-6 : Evolution du potentiel de fonctionnement et de la densité d'énergie selon le potentiel de coupure en fin de charge.....	162
Figure V-7 : Evolution de la capacité spécifique selon différentes conditions de cyclage .....	163
Figure V-8 : Evolution du potentiel de fonctionnement selon différentes conditions de cyclage.....	163
Figure V-9 : Diagramme DRX du matériau avec une substitution du manganèse par du ruthénium .....	166
Figure V-10 : Diagrammes DRX des matériaux synthétisés avec différents taux de substitution du lithium par du sodium.....	167
Figure V-11 : Cycle d'activation des matériaux synthétisés avec différentes substitutions.....	168
Figure V-12 : Evolution de la capacité spécifique obtenue en fin de décharge pour les différents matériaux synthétisés .....	169
Figure V-13 : Evolution du potentiel de fonctionnement moyen en décharge pour les différents matériaux synthétisés .....	170
Figure V-14 : Evolution des courbes de capacité incrémentale en cyclage pour le composé correspondant à une substitution de 10 % de manganèse par du ruthénium..	170

Figure V-15 : Evolution des courbes de capacité incrémentale du cycle 5 et du cycle 50 pour le matériau de référence et le matériau ayant une substitution de 7,5 % de lithium par du sodium.....	171
Figure A-1 : Diagramme de diffraction des neutrons du composé 1 .....	186
Figure A-2 : Diagramme de diffraction des neutrons du composé 2.....	187
Figure A-3 : Réflexions dues à la surstructure pour C2 durant l'activation .....	188
Figure A-4 : Schéma du protocole de synthèse .....	189



\*\*\*\*\*

# Introduction

\*\*\*\*\*

## **Introduction**

Avec la croissance de la population mondiale, la demande en énergie devient de plus en plus importante. Or, les ressources fossiles que nous utilisons actuellement sont limitées <sup>[1]</sup>. C'est pourquoi la société évolue vers une production d'énergie à partir de sources inépuisables. Bien qu'à l'heure actuelle nous soyons capables de produire de l'énergie à travers des systèmes utilisant des ressources renouvelables, une problématique essentielle reste à résoudre : trouver un système de stockage de cette énergie le plus efficace possible. En effet, l'énergie produite par ce type de système est le plus souvent intermittente et donc pas nécessairement produite au moment où nous en aurions besoin. Par exemple, l'électricité produite par des panneaux photovoltaïques où le soleil est la source d'énergie, ne peut être utilisée la nuit pour alimenter les dispositifs d'éclairage.

De plus, la société actuelle cherche à développer des systèmes nomades plus performants avec notamment les téléphones portables toujours plus énergivores, mais aussi à améliorer les moyens de transports utilisant des ressources fossiles et trop polluants, à travers le développement des véhicules hybrides ou entièrement électriques. Ces systèmes nécessitent de pouvoir stocker beaucoup d'énergie et être aussi de moins en moins limités par leur autonomie. Les batteries à ions lithium déjà présentes dans de nombreuses technologies sont une des solutions à ces problématiques.

En effet, il existe plusieurs solutions de stockage d'énergie et celle sélectionnée dépendra essentiellement de son application. Sur la figure i-1 qui présente un diagramme de Ragone, plusieurs technologies de batteries ont été représentées avec leur densité d'énergie volumique en fonction de leur densité d'énergie massique. On constate sur cette figure que parmi toutes les technologies de batterie, c'est la technologie Li-ion et lithium polymère qui sont aujourd'hui les plus performantes.

Néanmoins, de nombreux progrès restent à réaliser, notamment au niveau de la performance et du coût de la batterie. De nos jours, chaque composant de la batterie est étudié dans le but de répondre à cette demande. Ceci est particulièrement vrai pour l'électrode positive qui est souvent l'élément limitant l'autonomie des batteries Li-ion.

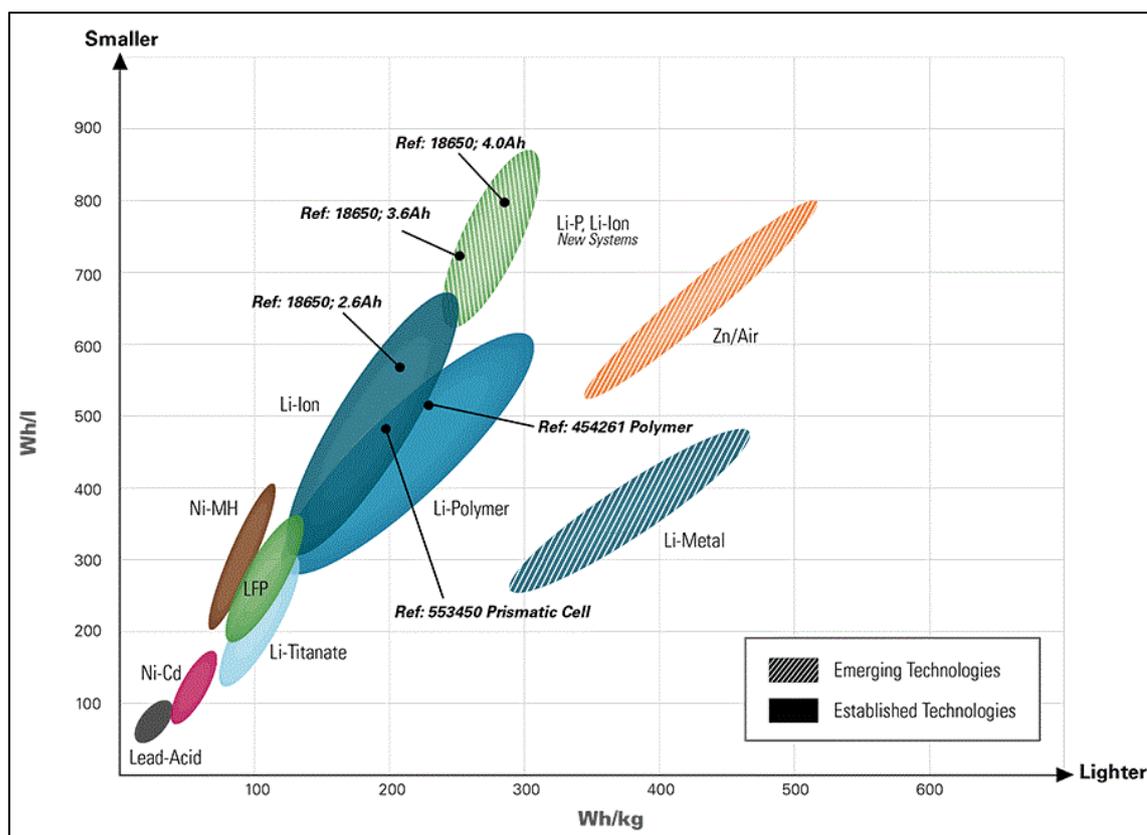


Figure i-1: Diagramme de Ragone présentant les différentes technologies de batteries <sup>[2]</sup>

Les éléments utilisés pour réaliser les électrodes positives sont souvent coûteux (cobalt, nickel) et les performances associées à ces électrodes ne sont pas encore satisfaisantes, en particulier au niveau de l'autonomie du système. Les matériaux lamellaires riches en lithium et en manganèse en tant que matériau pour électrode positive pourraient permettre de diminuer le prix du matériau (et donc de la batterie) tout en augmentant les performances.

Cette thèse fait partie d'un projet ANR (ALiSé) comportant deux partenaires industriels, Saft et Umicore ainsi que trois partenaires académiques, IMN, IPREM et PCM2E. Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont eu pour objectif de comprendre les mécanismes structuraux et électroniques associés aux matériaux lamellaires surlithiés afin de proposer des solutions pour améliorer les performances électrochimiques de ces matériaux. Après cette introduction, le manuscrit comporte cinq chapitres :

- Dans le chapitre 1, nous établirons un état de l'art de ces matériaux en présentant les avantages que l'on peut obtenir avec cette famille de composés. Nous aborderons

également les différentes questions auxquelles nous avons dû répondre tout au long de ce travail.

- Le chapitre 2 est consacré au choix des techniques utilisées afin de répondre aux questions soulevées dans le premier chapitre. Afin d'étudier le matériau le plus proche de son fonctionnement en batterie réelle, certaines expériences en mode *ex-situ*, c'est-à-dire lorsque l'on étudie l'électrode hors de la cellule, ont été complétées par des caractérisations en mode *operando*. Les données *operando* ont été obtenues pendant le fonctionnement de la batterie en utilisant le rayonnement synchrotron.

- Le chapitre 3 propose une étude complète sur le premier cycle d'activation. Concernant l'étude sur l'évolution de la structure atomique, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission ont été privilégiées. Afin de connaître l'évolution des processus redox mis en jeu ou plutôt du vidage/remplissage de la structure électronique du matériau, des expériences par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) ont été effectuées.

- Le quatrième chapitre est dédié à l'influence de deux paramètres sur les propriétés électrochimiques : la température et la microstructure/revêtement du matériau. Le suivi électrochimique a été couplé avec les différentes techniques citées précédemment.

- Enfin, le dernier chapitre ouvre des pistes d'amélioration des propriétés électrochimiques. Une première partie a été consacrée à l'amélioration des conditions de cyclage pour obtenir de meilleures propriétés électrochimiques. Dans une seconde partie, des synthèses de nouveaux matériaux ont été réalisées avec pour objectif de limiter la diminution de la tension de fonctionnement de la cellule en cyclage.

\*\*\*\*\*

# Chapitre 1

Pourquoi s'intéresse-t-on aux matériaux lamellaires surlithiés ?

\*\*\*\*\*

## **I. Pourquoi s'intéresse-t-on aux matériaux lamellaires surlithiés ?**

Ce chapitre est destiné à présenter l'intérêt et les limitations des matériaux lamellaires surlithiés en tant qu'électrode positive pour les batteries Li-ion mais n'a pas pour vocation d'être un état de l'art exhaustif de ces matériaux, la littérature sur ce sujet étant très abondante. Il reprend dans sa dernière partie les différentes controverses toujours d'actualité autour des mécanismes structuraux et électroniques ayant lieu dans ces matériaux lors du cyclage et qui ont servi de point de départ à ce travail.

### I. a. Les batteries Li-ion

La première batterie Li-ion a été commercialisée par la société Sony en 1991. Pour cette batterie, l'oxyde de cobalt lithié,  $\text{LiCoO}_2$ , a été utilisé en tant qu'électrode positive, tandis que le graphite a été sélectionné en tant qu'électrode négative. L'électrolyte généralement utilisé dans une batterie Li-ion est un mélange de solvants organiques carbonatés dans lequel est dissous un sel de lithium. Le principe de fonctionnement d'une batterie repose sur la conversion réversible de l'énergie chimique en énergie électrique. Comme illustré sur la figure I-1, lors de la décharge, c'est-à-dire lorsque l'on utilise le système pour obtenir une énergie électrique, il y a une réaction d'oxydation au niveau de l'électrode négative libérant des ions lithium et des électrons. Les ions lithium vont migrer à travers l'électrolyte tandis que les électrons vont passer par le circuit externe jusqu'à l'électrode positive où a lieu simultanément une réaction de réduction. Lors de la charge, c'est-à-dire lorsque l'on impose un courant électrique sur la batterie, ce sont les phénomènes opposés qui se produisent.

Pour qu'une batterie fonctionne, il faut donc qu'au niveau de chaque électrode, il puisse y avoir un échange d'électrons (réactions d'oxydoréduction) et un échange de lithium (sites disponibles au sein de la structure).

La transition énergétique vers des énergies plus propres nécessite le développement de batteries Li-ion toujours plus performantes à coût toujours plus bas. C'est notamment le cas pour les véhicules électriques qui possèdent encore une autonomie trop faible et un coût trop élevé pour être une technologie accessible par tous. De plus, une recharge

rapide de la batterie entraîne rapidement des dégradations de ses performances, ce qui est aussi un facteur limitant. Ces exemples expliquent en partie pourquoi la voiture électrique n'a toujours pas remplacé le moteur thermique. De nombreux travaux de recherche sont focalisés sur l'amélioration des performances de cette technologie et plus particulièrement sur l'augmentation de la densité d'énergie ainsi que sur la durée de vie, tout en essayant de diminuer son coût.

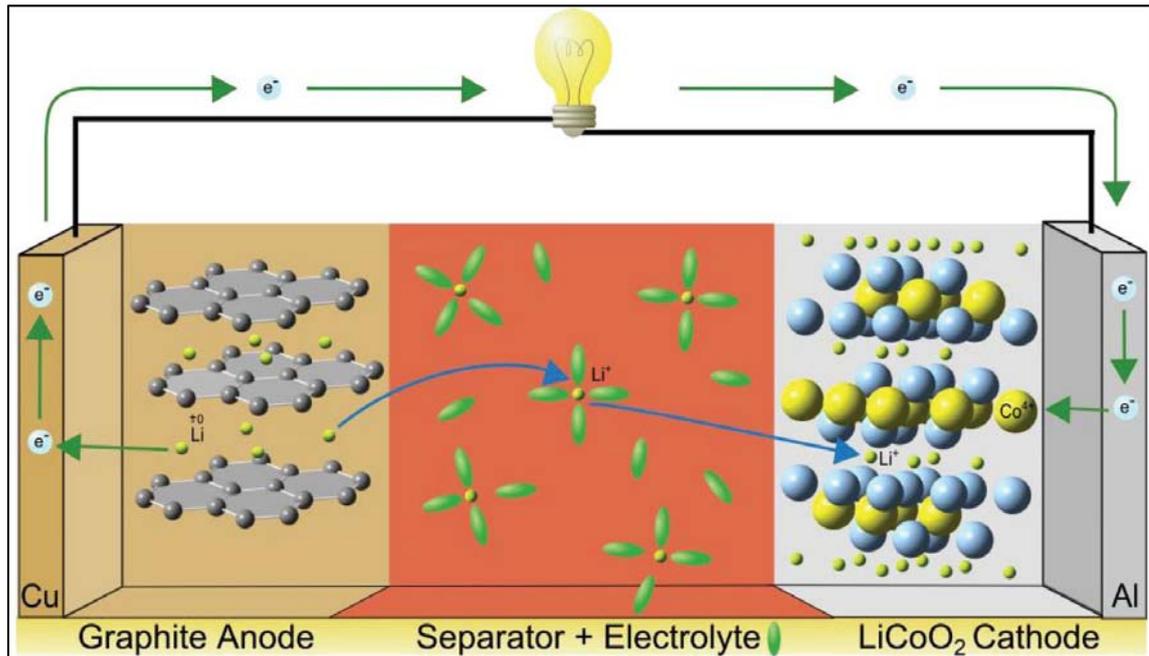


Figure I-1: Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion durant la décharge<sup>[3]</sup>

## I. b. Les grandeurs caractéristiques d'une batterie

Plusieurs grandeurs caractéristiques peuvent être utilisées pour évaluer les performances de ces systèmes. Quelques unes sont introduites dans cette partie.

Il y a tout d'abord la capacité d'un accumulateur donnée en Ah, correspondant à la quantité d'électricité stockée par le système et calculée selon la formule :

$$Q = \frac{x * F * m}{3600 * M}$$

Avec  $x$  = le nombre de moles de lithium/électrons échangés par le système pour une mole de matériau actif d'électrode

$F$  = la constante de faraday (96500 Coulombs)

$m$  = la masse de matière active, c'est-à-dire le matériau d'électrode seul

$M$  = la masse molaire de ce matériau

La capacité spécifique théorique  $C$  d'un matériau d'électrode est généralement donnée en mAh/g et correspond à :

$$C = \frac{1000 * Q}{m}$$

A partir de la capacité de l'accumulateur, il est possible de calculer le courant à imposer pour une étude galvanostatique dans laquelle on mesure le potentiel du système. Ce courant est donné par la formule :

$$I = \frac{Q}{n}$$

Avec  $Q$  la capacité du système

$n$  le nombre d'heures nécessaires pour utiliser la totalité de cette capacité

Ainsi, lorsque l'on dira que l'on applique un régime de  $C/10$ , cela signifie qu'il faut 10 heures au système pour utiliser la totalité de la capacité de l'accumulateur avec le courant appliqué.

Pour qu'un matériau d'électrode soit intéressant dans une batterie pour une application nomade, il faut essayer d'obtenir la capacité spécifique la plus élevée possible.

Une autre grandeur également importante pour définir ces systèmes est la densité d'énergie massique, calculée en Wh/kg.

Cette densité d'énergie correspond à la quantité d'énergie présente (ou reçue) utilisable par le système et peut être calculée selon la formule :

$$E = \int_0^t Q * U(t)$$

Avec Q la capacité de l'accumulateur

et U(t) la tension de fonctionnement du système mesurée à l'instant t

A partir de cette formule, il est alors possible de connaître la tension moyenne de fonctionnement moyenne de la cellule en décharge (respectivement en charge) qui est :

$$U_{\text{moyen}}(\text{décharge}) = \frac{|E(\text{décharge})|}{Q(\text{décharge})}$$

La figure I-2 reprend quelques grandeurs sur un cycle électrochimique pour la décharge.

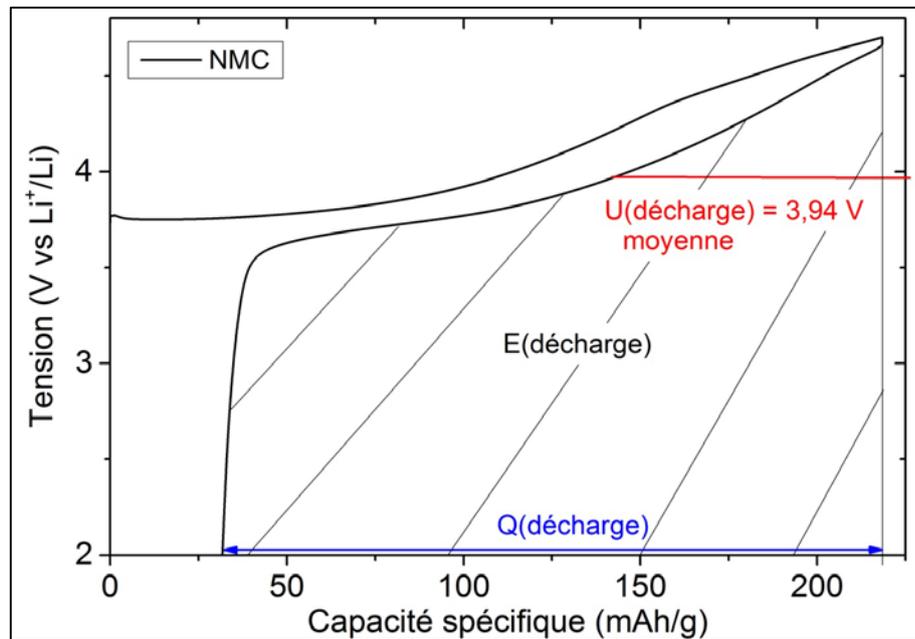


Figure I-2 : représentation des différentes grandeurs sur un cycle électrochimique d'un matériau standard  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

Pour certains tests électrochimiques, un floating en charge peut-être utilisé, c'est-à-dire que le potentiel de la cellule en fin de charge est maintenu jusqu'à ce que le courant atteigne une valeur imposée.

Maintenant que plusieurs grandeurs d'une batterie ont été définies, nous pouvons nous intéresser aux différents matériaux d'électrode positive pour batterie Li-ion.

### I. c. Nouveaux matériaux d'électrode positive pour batterie Li-ion

Diverses familles de matériaux ont été envisagées comme électrode positive, dont les olivines  $\text{LiMPO}_4$  (où M représente des métaux de transition : Mn, Fe, ...), les matériaux de type spinelle  $\text{LiM}_2\text{O}_4$ , ou encore les oxydes lamellaires lithiés de type  $\text{LiMO}_2$ .

Les olivines possèdent une structure très stable, leur conférant une très bonne sécurité <sup>[4]</sup>. Cet avantage les rend attractives pour des applications telles que les véhicules hybrides et électriques. Le matériau le plus commercialisé pour cette famille est le  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . Néanmoins, ce matériau possède une faible capacité spécifique, de l'ordre de 170 mAh/g et une tension de fonctionnement autour de 3,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , ce qui limite l'autonomie du système <sup>[4],[5]</sup>.

Le matériau  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  est attractif pour son faible coût et il n'est pas toxique. De plus, la structure tridimensionnelle du matériau spinelle décrite dans un groupe d'espace Fd-3m, illustrée sur les figures I-3 et I-4, lui permet de supporter des régimes de charge/décharge rapides <sup>[6]</sup>. Mais ce composé présente d'importantes pertes de performances en cyclage. Les mécanismes de dégradation de ce type de matériau ont été largement étudiés et le problème provient d'une dismutation du Mn (III) en Mn (IV) et Mn (II). En effet, le manganèse dans un état d'oxydation (III) est l'objet d'un effet Jahn-Teller qui le rend instable et la dismutation est ainsi privilégiée pour stabiliser l'élément. Le Mn (II) va se dissoudre dans l'électrolyte et migrer jusqu'à l'électrode négative <sup>[7]</sup>. Afin de pallier à ces problèmes, plusieurs substitutions du manganèse ont été envisagées ( $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  avec M = Ni <sup>[8]</sup>, Co <sup>[9]</sup>, Fe <sup>[10]</sup>, Cr <sup>[10]</sup>, Mg <sup>[11]</sup>, Zn <sup>[12]</sup>, ...). Les propriétés électrochimiques ont été améliorées avec notamment une meilleure tenue en cyclage. Du point de vue du potentiel redox, les matériaux spinelles de type  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  possèdent une réactivité à haut potentiel, autour de 4 V. Néanmoins, il a été montré que ces matériaux pouvaient avoir une signature électrochimique à plus bas potentiel, vers 3,3 V en décharge et 3,95 V en charge <sup>[13],[14]</sup>.

Le premier oxyde lamellaire de type  $\text{LiMO}_2$  utilisé comme électrode positive fut le matériau  $\text{LiCoO}_2$  découvert par Goodenough <sup>[15]</sup>. La structure de ces composés de type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (R-3m), peut être décrite comme un empilement de feuillets  $[\text{LiO}_6]_\infty$  et  $[\text{MO}_6]_\infty$  dans lesquels le lithium et le métal de transition (M) présentent une coordinence octaédrique, avec des octaèdres qui partagent des arêtes (figures I-5 et I-6). Bien que le composé  $\text{LiCoO}_2$  possède une capacité théorique élevée proche de 275 mAh/g, il n'est possible d'utiliser réversiblement que 55 % de cette capacité soit 150 mAh/g en raison

de changements structuraux importants après la désintercalation de  $\sim 0,55$  lithium de la structure <sup>[16], [17]</sup>. Ces changements structuraux entraînent une importante perte de capacité et la batterie n'est plus utilisable après quelques cycles.

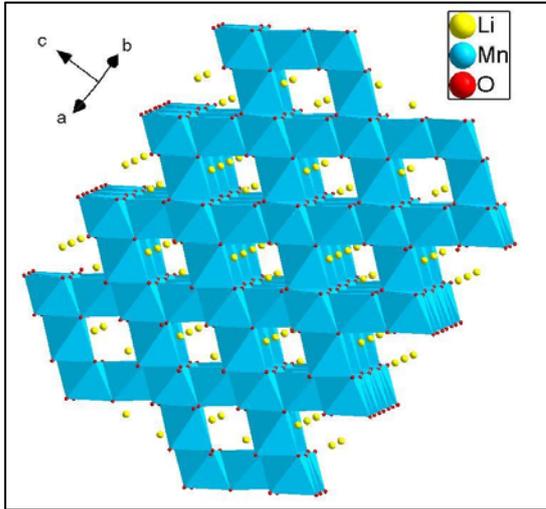


Figure I-3 : Réseau tridimensionnel de la spinelle  $\text{LiM}_2\text{O}_4$

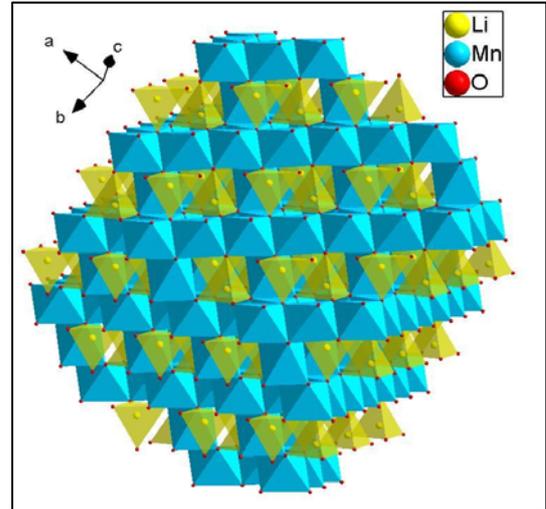


Figure I-4 : Le lithium est dans un environnement tétraédrique

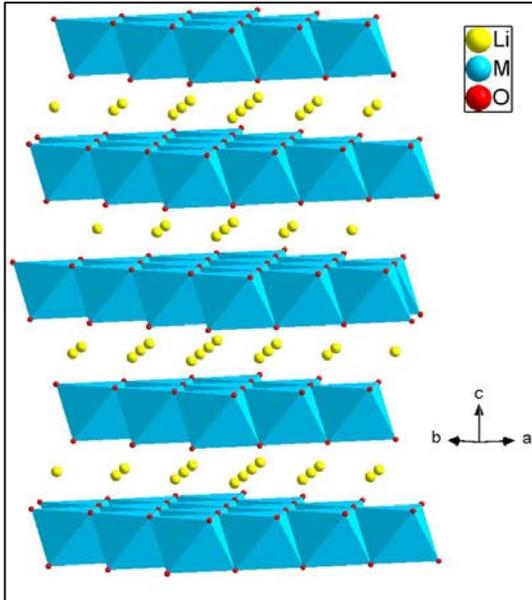


Figure I-5 : Structure bidimensionnelle du composé  $\text{LiMO}_2$

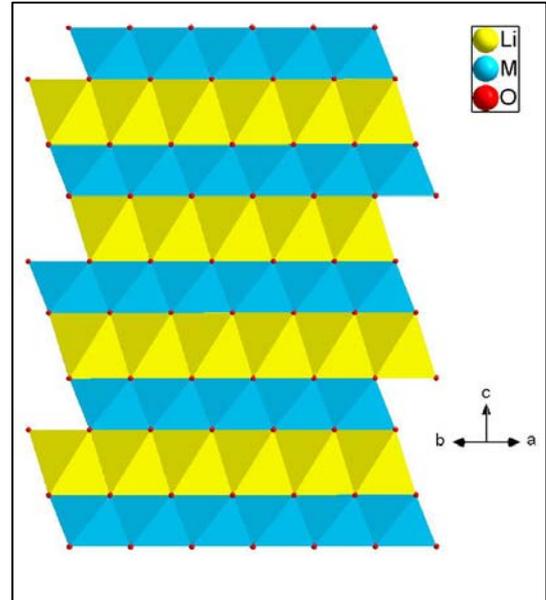


Figure I-6 : Empilement de deux types de feuillets pour le matériau  $\text{LiMO}_2$

Quelques études ont également montré la possibilité d'une migration du cobalt vers la couche du lithium <sup>[18]</sup>. Cette migration peut être imagée comme l'apparition de défauts tridimensionnels dans la structure.

De plus, le cobalt est un élément rare, toxique et coûteux. Le matériau  $\text{LiNiO}_2$  est également un matériau lamellaire et le nickel a l'avantage d'être moins cher que le cobalt. Il peut également délivrer une capacité spécifique plus élevée que le  $\text{LiCoO}_2$ , ce qui le rend plus attractif que ce dernier. Néanmoins, il est très difficile de synthétiser ce composé dans les proportions stœchiométriques et un fort échange entre le nickel et le lithium a lieu. Cela va réduire les performances de ce matériau, même si le nickel présent dans la couche de lithium aide à stabiliser la structure. Cependant ces études ont permis de mettre en avant la possibilité de substituer le cobalt par d'autres éléments afin d'améliorer les performances de ces matériaux.

Ainsi, plusieurs éléments avec différentes combinaisons ont été testés (Ni, Mn, Mg, Al, Fe, Ti, ... <sup>[19]-[25]</sup>) et certains matériaux peuvent être aujourd'hui trouvés sur le marché. Citons notamment le matériau avec une substitution du cobalt par du nickel et de l'aluminium de formule  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$  <sup>[26]-[28]</sup>, aussi appelé NCA. Ce matériau, grâce à la présence de l'aluminium, est plus stable à fort taux de délithiation (état chargé). Ce composé est utilisé pour remplacer le  $\text{LiCoO}_2$  pour certaines applications comme le spatial ou la défense.

Un autre matériau de plus en plus présent sur le marché est l'oxyde  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$  souvent appelé NMC, dérivé du  $\text{LiCoO}_2$  par substitution partielle du cobalt par du nickel et du manganèse. Afin d'éviter une valence mixte pour le manganèse et ainsi limiter sa dissolution, des compositions nominales avec la même proportion de nickel et de manganèse sont utilisées. Dans cette configuration, les états d'oxydation pour le nickel, le cobalt et le manganèse sont respectivement (II), (III) et (IV). Il a été démontré que ce sont le nickel et le cobalt qui sont réversiblement oxydés puis réduits respectivement lors de la charge et de la décharge, alors que le manganèse inactif dans ce composé contribue à la stabilité. Il y a donc un compromis à trouver entre la stabilité du composé et les performances électrochimiques que l'on peut obtenir. Le matériau NMC présente ainsi une bonne capacité spécifique, de l'ordre de 200 mAh/g pour les proportions optimales d'éléments de transition (Mn inactif contre Ni et Co actifs) ainsi qu'une bonne stabilité électrochimique <sup>[29]-[34]</sup>. Le coût est également réduit avec la diminution de la teneur en cobalt. Bien que la structure de ce composé soit lamellaire, on constate souvent un échange entre le lithium et le nickel de l'ordre de 5 à 10 %. Le nickel se retrouve ainsi dans la couche de lithium et va jouer le rôle de pilier dans la structure, ce qui peut expliquer une partie de la bonne stabilité de

celle-ci, même à fort taux de délithiation. Néanmoins, il réduit également la diffusion des ions lithium, ce qui diminue les performances en puissance de ce composé.

Malgré tout, l'ensemble de ces matériaux présente des performances électrochimiques encore trop faibles, plus particulièrement au niveau de la capacité spécifique, ce qui limite la densité d'énergie de ces matériaux. Afin d'augmenter la densité d'énergie, on peut soit travailler sur le potentiel, soit sur la capacité spécifique du matériau.

Si l'on reprend la formule pour calculer la capacité spécifique théorique pour un même matériau d'électrode positive lamellaire, il est possible de travailler sur deux paramètres pour améliorer les performances théoriques du matériau : la masse molaire de celui-ci et la quantité d'électrons qu'il va pouvoir donner ou recevoir, respectivement en charge et en décharge. Concernant la masse molaire, il sera toujours important d'essayer de diminuer ce paramètre en utilisant de préférence des éléments légers.

Afin d'augmenter la quantité d'électrons, une des méthodes possible en théorie est d'augmenter le nombre d'atomes de lithium échangeables dans le système. Les composés lamellaires riches en lithium du type  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  permettent d'obtenir en théorie des capacités spécifiques plus intéressantes que les matériaux lamellaires stœchiométriques  $\text{LiMO}_2$ .

## I. d. Les matériaux lamellaires surlithiés en tant qu'électrode positive

### I. d. 1. $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ : un matériau prometteur

Le matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  semble correspondre aux attentes décrites précédemment. Il peut être décrit comme un matériau lamellaire de type  $\text{LiMO}_2$  avec un empilement de deux types de feuillets  $[\text{LiO}_6]_\infty$  et  $[\text{MO}_6]_\infty$ . Cependant les métaux de transition sont partiellement substitués par des atomes de lithium, comme illustré sur la figure I-7. On peut ainsi réécrire  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  sous la forme d'un oxyde lamellaire  $\text{LiMO}_2$  en considérant une substitution partielle du manganèse par du lithium à savoir  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ . Il y a 1/3 des sites de la couche du métal de transition occupés par du lithium ce qui conduit à l'apparition d'une surstructure dans le feuillet mais aussi à un ordre le long de l'axe  $c$

(l'axe d'empilement). Il est néanmoins assez difficile d'obtenir un matériau sans défaut d'empilement <sup>[35]</sup>.

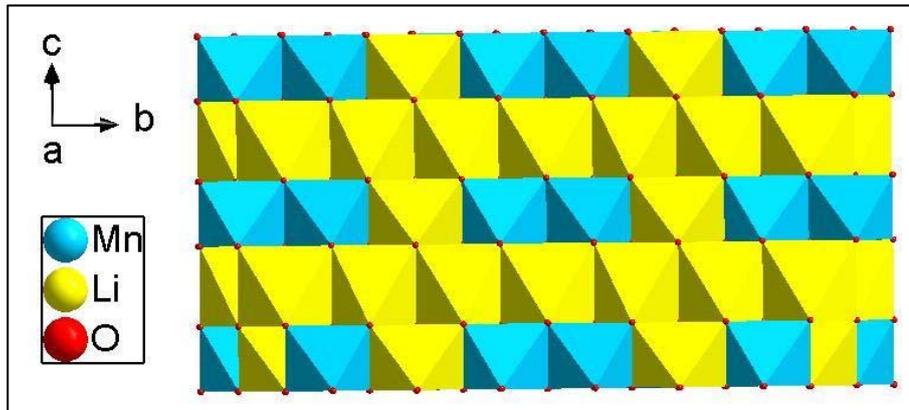


Figure I-7 : Structure lamellaire du matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$

Ce matériau possède une masse molaire faible (77,8 g/mol) et un ratio  $\text{Li}/\text{M} = 2$  qui est élevé. Les performances électrochimiques théoriques sont très intéressantes de ce point de vue, la capacité spécifique théorique de ce matériau en terme de lithium échangeable étant égale à 460 mAh/g. Ceci explique les nombreuses études qui ont été menées sur ce composé <sup>[36]-[41]</sup>.

Néanmoins, il est difficile d'envisager qu'un tel matériau puisse être actif électrochimiquement. En effet, le simple ajout de lithium dans la formule du composé ne permet pas forcément d'obtenir plus de capacité, encore faut-il que les électrons nécessaires à la réaction d'oxydoréduction puissent être alternativement fournis et récupérés (respectivement en charge et en décharge pour un matériau d'électrode positive) par le système.

Pour les oxydes lamellaires stœchiométriques de type  $\text{LiMO}_2$  et plus généralement pour les matériaux d'intercalation, les électrons sont apportés au système par l'oxydation des métaux de transition afin de conserver l'électronéutralité du matériau après le départ des ions lithium de la structure lors de la charge et, respectivement, une réduction des métaux de transition en décharge. Pour rappel, dans le cas du matériau NMC, au début de la charge, si l'on utilise l'écriture des états d'oxydation d'un élément, on peut considérer que le nickel, le cobalt et le manganèse se trouvent respectivement dans un état d'oxydation (II), (III) et (IV). En charge, la compensation électronique se

fait grâce à l'oxydation du nickel et du cobalt jusqu'à l'état d'oxydation (IV). D'après la littérature, il est difficile d'envisager une oxydation supplémentaire vers un état d'oxydation (V) dans ce type de structure.

Pour le matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , le manganèse se trouve déjà dans un état d'oxydation (IV), ce qui devrait empêcher ce matériau d'être électrochimiquement actif. Néanmoins, il a été prouvé expérimentalement que le lithium pouvait être partiellement extrait de ce composé comme illustré en figure I-8. Le lithium est alors extrait à la fois de la couche de lithium mais aussi de la couche contenant du lithium et du manganèse.

La courbe électrochimique correspondant à la première charge de ce composé peut être décrite comme un « plateau » à haut potentiel, vers 4,5 V. La décharge suivante ainsi que les autres cycles de charge/décharge ne présentent plus ce « plateau » électrochimique. Le matériau peut donc bien être déchargé après cette première charge, mais selon un processus différent, correspondant à une transformation irréversible du matériau initial.

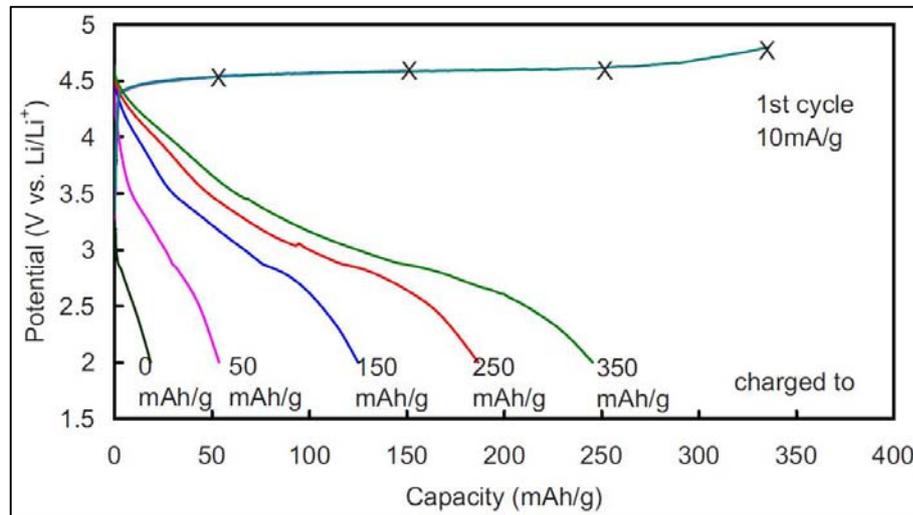


Figure I-8: premier cycle électrochimique d'un composé  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  suivant la capacité spécifique de coupure en fin de charge <sup>[38]</sup>

Lors de la première charge, c'est-à-dire durant le « plateau », il est possible d'extraire dans les meilleures conditions environ 1 mole de lithium (de la formule  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ), ce qui correspond à une capacité d'environ 370 mAh/g <sup>[38]</sup>. Lors de la décharge, le matériau réintercale moins de lithium, environ 2/3 de la quantité de lithium

extraite lors de la charge, ce qui conduit à une forte capacité irréversible, de l'ordre de 100 mAh/g. Néanmoins, ce n'est pas le seul problème de ce matériau. En effet, il perd rapidement de la capacité en cyclage. Après une première décharge d'environ 260 mAh/g, ce matériau délivre moins de 100 mAh/g après une quinzaine de cycles [38].

Afin de limiter ces différents problèmes, plusieurs matériaux de type  $\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_3$  avec  $M = \text{Ru}$  [42],  $\text{Sn}$  [43],  $\text{Ti}$  [44],  $\text{Mo}$  [45], [46] ont été étudiés. Il a également été envisagé de partir d'une structure de base identique mais plus stable, les matériaux lamellaires stœchiométriques de formule  $\text{LiMO}_2$  et de substituer progressivement les métaux de transition par du lithium. Ainsi, la formule d'un matériau surlithié peut se trouver sous la forme  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  ou alternativement sous la forme  $\text{Li}[\text{M}_{1-x}\text{Li}_x]\text{O}_2$  pour mettre en évidence cette substitution [47]-[52].

#### I. d. 2. Un matériau composite $\text{LiMO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$

Les matériaux riches en lithium et en manganèse  $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_y\text{M}_{1-y})_{1-x}\text{O}_2$  avec  $M = \text{Ni}$  et  $\text{Co}$  possèdent une structure de type lamellaire  $\text{AMO}_2$  et peuvent être également décrits dans le groupe d'espace  $R-3m$ . Ces composés peuvent ainsi être considérés comme un empilement de deux types de feuillets, des feuillets de lithium et des feuillets de métaux de transition avec du lithium. Mais contrairement aux matériaux lamellaires stœchiométriques, la présence de lithium au sein de la couche de métaux de transition va induire une mise en ordre partielle dans celle-ci. C'est un ordre cationique de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , représentée sur la figure I-9. Au sein cette couche, on peut ainsi trouver des zones avec des métaux de transition et du lithium et des zones ne contenant que des métaux de transition, comme illustré en figure I-10. On retrouve dans cette couche deux types de sites, conséquence de la différence entre les rayons ioniques. Ainsi, il y a des sites  $\alpha$  pour les gros cations comme le  $\text{Li(I)}$  ( $R = 0,72 \text{ \AA}$ ) et le  $\text{Ni(II)}$  ( $R = 0,69 \text{ \AA}$ ) et des sites  $\beta$  pour les cations plus petits dont le manganèse :  $R_{\text{Ni(III)}} = 0,56 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Co(III)}} = 0,55 \text{ \AA}$  et  $R_{\text{Mn(IV)}} = 0,53 \text{ \AA}$ .

Un ordre cationique s'établit à suffisamment longue distance dans le matériau pour être observable par différentes techniques de caractérisation, notamment par diffraction des rayons X (DRX). En effet, les matériaux lamellaires surlithiés sont généralement caractérisés par la présence de réflexions supplémentaires dues à la présence de l'ordre

cationique (raies de surstructure) qui peuvent être indexées dans une maille monoclinique C2/m.

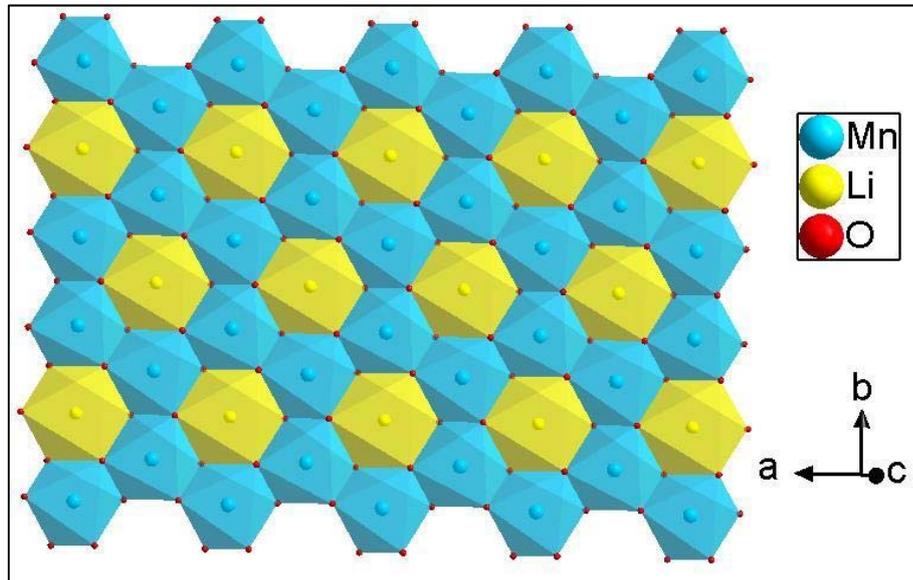


Figure I-9 : Ordre cationique au sein du feuillet  $[\text{MO}_6]$  dans le composé  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$

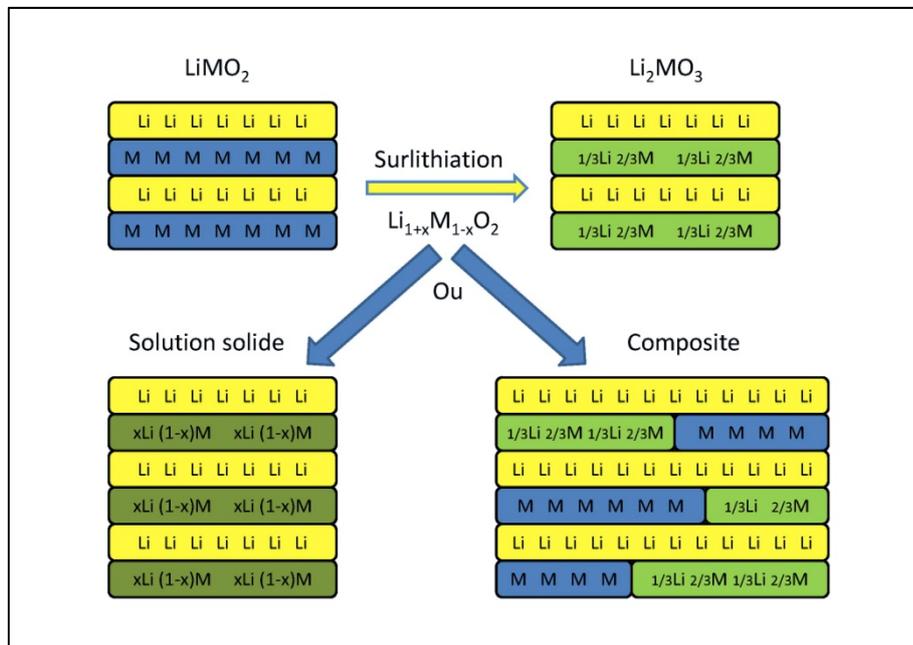


Figure I-10 : Evolution de la structure avec l'ajout de lithium dans le composé lors de la synthèse

Des études récentes par microscopie électronique en transmission à haute résolution (MEHR) ont confirmé la microstructure complexe de ces matériaux, qui peuvent être décrits comme un nano-composite  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  <sup>[53], [54]</sup>. Ceci au point que certains auteurs préfèrent la notation  $y \text{Li}_2\text{MnO}_3 - (1-y) \text{LiMO}_2$  pour décrire ces matériaux. En effet, l'écriture de ce matériau comme un composite entre  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  et  $\text{LiMO}_2$  correspond assez bien à son comportement électrochimique lors de la première charge, telle que présentée en figure I-11.

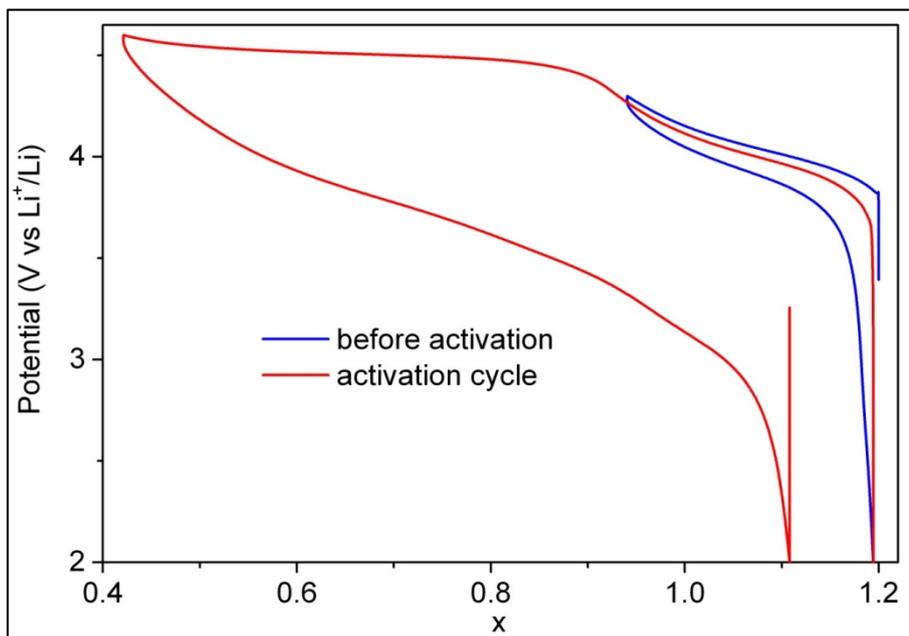


Figure I-11 : Courbe électrochimique du premier cycle d'un matériau lamellaire surlithié

Lors de la première charge, on observe une augmentation progressive du potentiel avec la délithiation à partir de 3,8 V au lieu d'observer dès le début un « plateau » comme pour le matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Ainsi lors du début de la charge, la courbe électrochimique correspondante ressemble fortement à celle d'un matériau lamellaire NMC jusqu'à 4,3 V (présenté dans la partie I.b, mais qui avait cyclé jusqu'à 4,7 V). De plus, dans la gamme de potentiel 2 - 4,3 V, les cycles électrochimiques ressemblent au cyclage d'un matériau lamellaire  $\text{LiMO}_2$ , ce qui indique qu'il n'y a pas d'étape irréversible durant ce processus <sup>[55]</sup>. Bien que ces différents cycles semblent stables, les performances obtenues sont faibles comparées à celles obtenues avec un matériau lamellaire classique, en raison de la réduction de la proportion de métaux de transition, ce qui limite la quantité d'électrons fournis par ces éléments. Au dessus de 4,3 V, la

courbe électrochimique décrit un « plateau », semblable au comportement électrochimique du matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . On retrouve bien successivement les deux composants  $\text{LiMO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  dans le comportement électrochimique <sup>[56]-[58]</sup>. Durant la décharge, la réduction des métaux de transition nickel et cobalt jusqu'à leurs état d'oxydation d'origine ne peut expliquer à elle seule la capacité obtenue. De nouveaux phénomènes électrochimiques participent, c'est pourquoi on appelle cette première charge, une étape d'activation.

A partir de ce constat, de nombreuses questions peuvent être posées. On peut se demander quels sont les centres redox de ce matériau car, bien que l'allure semble correspondre à un composite, les mécanismes associés peuvent être différents. Il est également intéressant de savoir si les propriétés des deux matériaux s'additionnent ou s'annulent : est ce que la stabilité de la structure  $\text{LiMO}_2$  va permettre d'améliorer la stabilité de la structure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ? Est-ce que la structure atomique de ce composite va évoluer et de quelle manière ? L'activation électrochimique de la partie  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  va-t-elle permettre de gagner beaucoup de capacité spécifique ? Est-ce que ces nouveaux phénomènes vont perturber les couples redox de la structure  $\text{LiMO}_2$  ?

### I. d. 3. Des controverses toujours d'actualité

La première controverse existant dans la littérature au sujet de ce matériau concerne sa description <sup>[59]</sup>. En effet, l'organisation et l'homogénéité du matériau à l'échelle locale dépendent de plusieurs facteurs comme les conditions de synthèse ou la stœchiométrie <sup>[60], [61]</sup>. Les différents composés préparés ne se ressemblent pas, même lorsque la stœchiométrie est identique, ce qui peut expliquer les différentes descriptions proposées dans la littérature. Pour certains groupes, ce matériau est une solution solide entre  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  et  $\text{LiMO}_2$  étant donné que les paramètres de maille obtenus par affinement des profils DRX varient linéairement en fonction des compositions entre ces deux matériaux (loi de Vegard) <sup>[62]-[65]</sup>. Pour d'autres groupes, les composés lamellaires surlithiés sont composés de domaines  $\text{LiMO}_2$  (décrits dans le groupe d'espace  $R-3m$ ) avec des domaines de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (décrits dans le groupe d'espace  $C2/m$ ). Ceci a notamment été observé par microscopie électronique en transmission et par spectroscopie de perte d'énergie des électrons <sup>[53], [54], [66]</sup>. Il est important de noter que la

distance sur laquelle l'ordre  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  va s'étendre, dépend de la composition et des conditions de synthèse. Il est donc essentiel de bien caractériser le matériau de départ. Un des paramètres importants pour discriminer entre les deux modes de description est la taille des domaines respectifs. La définition que l'on applique pour déterminer à quel moment un domaine peut être considéré comme une phase dans un matériau est également essentielle pour bien décrire le matériau étudié.

Une autre problématique concerne la nature des processus électrochimiques pendant le « plateau ». En effet, tout comme pour le matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , les métaux de transition se trouvant dans un état d'oxydation (IV) au début du « plateau », il est communément admis qu'ils ne peuvent pas participer davantage à la compensation de la charge. Plusieurs hypothèses ont été formulées dans la littérature. Il y a tout d'abord l'hypothèse que la compensation de charge se ferait à l'aide d'un échange avec des protons issus de l'électrolyte, provenant de la dégradation de ce dernier à haut potentiel et à haute température (55 °C). Néanmoins, cette hypothèse est de moins en moins proposée dans la littérature et a été surtout utilisée dans le cas du matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  [67]. De plus, nous n'avons pas observé de dégradation d'électrolyte à haut potentiel ou à haute température (60 °C), c'est pourquoi nous avons éliminé cette hypothèse.

Une autre hypothèse serait la compensation de la désinsertion du lithium par le départ simultané d'oxygène pour former  $\text{Li}_2\text{O}$ . La réaction chimique correspondante s'écrirait ainsi :  $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO}_2$ . L'avantage de cette écriture est qu'elle fait apparaître le matériau lamellaire  $\text{MnO}_2$  qui est actif électrochimiquement avec le manganèse qui se trouverait ainsi dans un état d'oxydation (IV) mais qui pourrait se réduire en manganèse (III) lors de la décharge suivante pour former le composé  $\text{LiMnO}_2$ . Ainsi, il y aurait deux composés actifs électrochimiquement : la structure  $\text{LiMO}_2$  qui n'a pas subi de dégradation/décomposition et la nouvelle structure  $\text{LiMnO}_2$  issu de l'activation de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Néanmoins l'écriture de la réaction chimique correspondante ne comporte aucun processus redox et ne fait donc pas intervenir les électrons nécessaires au fonctionnement d'une batterie. Il a donc été proposé que le lithium serait extrait sous forme d'ion et l'oxygène partirait de la structure sous la forme de molécule de dioxygène et non plus sous la forme  $\text{Li}_2\text{O}$ . Il est alors possible de réécrire la réaction précédente :  $2 \text{Li}_2\text{MnO}_3 \rightarrow 2 \text{MnO}_2 + 4 \text{Li}^+ + 2 \text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{e}^-$ . Certaines études ont ainsi révélé l'augmentation de la pression des cellules due à l'apparition du gaz pendant le « plateau » [68]. D'autres travaux ont été effectués afin de suivre

l'évolution de différents gaz au sein d'une cellule et ils ont tous conclu à une augmentation de la quantité de gaz essentiellement durant le « plateau »<sup>[56], [69]–[72]</sup>. Après le départ de l'oxygène, la surface du matériau n'est plus très stable et d'autres réactions peuvent avoir lieu. Une étude détaillée a ainsi montré que l'oxygène libéré pendant la charge se réduit sur la surface du matériau lors de la décharge<sup>[72]</sup>, expliquant une partie de la capacité supplémentaire que l'on peut obtenir pour ces matériaux. Il a également été proposé que pendant la charge, du fait des lacunes en lithium dans la couche des métaux de transition et des lacunes en oxygène, les métaux de transition vont migrer depuis la surface vers le cœur du matériau en restant dans la couche des métaux de transition<sup>[55], [69], [73]</sup>. C'est le modèle de densification du matériau.

Enfin, une dernière hypothèse peut être trouvée dans la littérature. Il s'agit de l'oxydation partielle des ions oxygène afin de compenser la charge<sup>[43], [74]–[76]</sup>. Cette oxydation se ferait sans départ d'oxygène contrairement à l'hypothèse précédente. Cette hypothèse a été validée par des expériences et des calculs théoriques utilisant la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cas du composé  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Il a même été proposé la création des liaisons O-O (groupe peroxy/superoxy) observée par spectroscopie photoélectronique X (XPS) et par résonance paramagnétique électronique (RPE), afin d'expliquer la cyclabilité des matériaux surlithiés<sup>[43], [76]</sup>. Il est également possible de trouver dans la littérature une combinaison de ces deux dernières hypothèses pour expliquer le « plateau » électrochimique. Un départ d'oxygène pourrait ainsi se produire en surface tandis que le mécanisme au cœur du matériau serait une oxydation partielle de l'oxygène<sup>[75]</sup>.

### I. d. 4. Des limitations toujours présentes

Malgré la capacité élevée que l'on peut obtenir lors de la charge, plusieurs problèmes restent à résoudre en termes de performances électrochimiques afin de pouvoir commercialiser ces matériaux<sup>[59]</sup>.

Un premier problème concerne la forte capacité irréversible que l'on observe lors du premier cycle. En effet, bien que lors de la première charge il soit possible d'obtenir une capacité spécifique proche de 300 mAh/g, la première décharge est plus faible, de l'ordre de 255 mAh/g, soit une efficacité coulombique d'environ 85 %. Cette capacité

irréversible est souvent attribuée à la longueur du « plateau ». Elle pourrait s'expliquer par la diminution du nombre de sites disponibles pour le lithium à cause des modifications structurales qui s'opèrent dans le matériau durant la première charge<sup>[77]-[80]</sup>.

Après le premier cycle d'activation du matériau, d'autres problèmes sont identifiés. Il y a notamment une perte de capacité ainsi qu'une chute du potentiel de fonctionnement importante au cours du cyclage<sup>[81]</sup>. Il a été montré que ces deux grandeurs dépendent beaucoup des conditions d'activation et du cyclage<sup>[52], [81]-[84]</sup> mais aussi de la stoechiométrie du matériau. L'origine de la diminution du potentiel de fonctionnement semble être bien identifiée. Elle serait due à une migration des métaux de transition vers la couche de lithium<sup>[44], [73], [85]</sup>, entraînant la création de défauts tridimensionnels. Les métaux de transitions actifs dans ces sites fourniraient des électrons à bas potentiel, autour de 3 V.

Afin de réduire la capacité irréversible du premier cycle et la perte de capacité, plusieurs modifications et revêtements de surface ont été proposés et améliorent les performances des matériaux<sup>[86]-[89]</sup>. Néanmoins, bien que plusieurs pistes aient été testées (traitement acide<sup>[90]</sup>, ajout d'un composé spinelle<sup>[91], [92]</sup>), la diminution du potentiel de fonctionnement reste aujourd'hui l'un des problèmes majeurs pour ces matériaux.

Enfin, il est important de noter que pour les matériaux lamellaires, la diffusion des ions lithium est assez faible du fait du caractère lamellaire (structure 2D) par rapport aux matériaux de type spinelle (structure 3D) par exemple. En plus de cette moins bonne diffusion initiale, il a été montré par la technique de titration intermittente en mode galvanostatique (GITT) que pendant l'activation, la diffusion des ions lithium est différente entre le début de la charge c'est à dire avant le « plateau » et pendant le « plateau », où elle est moins bonne<sup>[93]-[95]</sup>. Pendant la décharge après l'activation, il y a également deux types de diffusion, la plus faible étant à plus bas potentiel, correspondant aux phénomènes électrochimiques qui apparaissent après l'activation. Ceci explique pourquoi ces matériaux ne présentent pas de bonnes performances en puissance, c'est-à-dire qu'il est difficile d'extraire le maximum de capacité à fort régime.

L'ensemble des caractéristiques de ces matériaux est lié à leur structure atomique et électronique. Afin d'améliorer les propriétés électrochimiques de ces composés, il est essentiel de pouvoir répondre à ces différentes questions :

- Quels sont les changements de la structure atomique et les processus redox durant la première charge et plus particulièrement durant le « plateau » ?
- A la lumière de ces réponses, peut-on expliquer les phénomènes électrochimiques observés lors de la décharge suivante et plus généralement en cyclage ?
- Y a-t-il encore une évolution de la structure atomique et électronique durant les cycles suivant l'activation de la première charge ?
- Si oui, quelle en est l'influence sur le vieillissement de ces matériaux ? Existe-t-il une manière d'optimiser leur vieillissement ?



\*\*\*\*\*

## Chapitre 2

Quelles techniques pour répondre aux problématiques de ces  
matériaux ?

\*\*\*\*\*

## **II. Quelles techniques pour répondre aux problématiques de ces matériaux ?**

Comme présenté dans le chapitre précédent, différents mécanismes, structuraux et électroniques, ont lieu durant l'activation et le vieillissement du matériau lamellaire surlithié. Afin de pouvoir étudier ces mécanismes, plusieurs techniques de caractérisation sont disponibles. Dans le but d'analyser de la manière la plus approfondie possible ces matériaux, il est essentiel de combiner de manière pertinente les différentes résolutions spatiales et temporelles des techniques utilisées.

Les études électrochimiques ont été effectuées en mode galvanostatique et seront détaillées par la suite. Les processus redox ont été étudiés par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS-spectre XANES) et par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). Des calculs par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués afin de modéliser les seuils des différents éléments dans différentes structures pour appuyer les résultats obtenus à partir de ces deux dernières techniques. Pour comprendre les mécanismes structuraux qui s'opèrent dans le matériau, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique en transmission à haute résolution couplée à la diffraction électronique (MEHR/DE), la diffraction des neutrons (DN) ainsi que la XAS (spectre EXAFS).

Lorsque la technique le permettait, nous avons effectué les expériences en mode *operando* grâce au rayonnement synchrotron. Le mode *operando* a ainsi permis d'étudier l'électrode et donc le matériau lamellaire surlithié durant le fonctionnement de la cellule, ce qui est bien plus représentatif de ce qui se produit réellement dans une batterie s'affranchissant des effets de relaxation qui peuvent se produire lorsque l'on étudie une électrode en mode *ex-situ* ou *in-situ*.

Nous avons utilisé toutes ces techniques et leur complémentarité pour essayer de répondre aux différentes questions qui concernent ces matériaux et qui sont à l'origine des verrous technologiques qui compliquent leur utilisation industrielle. Dans ce chapitre nous allons expliciter les démarches de travail que nous avons utilisées.

## II. a. L'étude des propriétés électrochimiques

La formulation ainsi que la mise en forme des électrodes étudiées dans ce travail ont été réalisées par la Saft, partenaire de ce projet. Pour les études électrochimiques, nous avons utilisé deux types de cellules : une cellule Swagelok<sup>®</sup> et une cellule *in-situ* [96] pour les études au synchrotron (figures II-1 et II-2).



Figure II-1 : Cellule Swagelok<sup>®</sup> utilisée pour les études électrochimiques

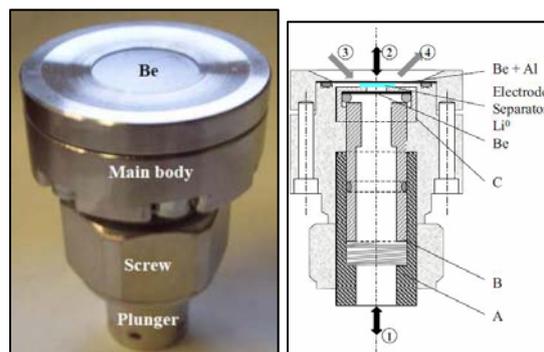


Figure II-2 : Cellule *in-situ* utilisée pour les expériences à SOLEIL en mode operando [96]

Les tests ont été réalisés uniquement en mode galvanostatique. Nous avons dans un premier temps comparé l'allure des courbes qui peuvent être dans certains cas très différentes.

Il est communément admis que la signature d'un phénomène électrochimique apparaît sous la forme d'un changement de pente sur une courbe galvanostatique. Or, il est parfois difficile de les observer directement sur les courbes électrochimiques représentant le potentiel en fonction de la capacité ou du nombre de moles de lithium au sein du matériau. Afin d'étudier plus aisément ces phénomènes électrochimiques, il est usuel de tracer la courbe dérivée de la capacité en fonction du potentiel, aussi appelée courbe incrémentale. Un changement de pente de la courbe galvanostatique, c'est-à-dire un phénomène électrochimique, apparaîtra sous la forme d'un pic sur les courbes dérivées beaucoup plus facile à observer. De manière générale, nous utiliserons ces courbes pour décrire l'évolution des phénomènes électrochimiques en cyclage.

Lors du cyclage, un floating a pu être utilisé en fin de charge. Cette étape consiste à maintenir la cellule au potentiel de fin de charge jusqu'à ce que l'intensité diminue jusqu'à la valeur souhaitée (C/100 dans notre cas).

Dans les différents chapitres de ce document, l'ensemble des conditions électrochimiques (régime, température, fenêtre de potentiel, utilisation d'un floating) sera détaillé pour chaque test.

## II. b. Caractérisation des processus redox

Afin de suivre les processus redox ayant lieu dans ces matériaux, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption X (XAS) au seuil K des trois métaux de transition ( $K_{Mn} = 6539$  eV,  $K_{Co} = 7709$  eV et  $K_{Ni} = 8333$  eV). Le choix de cette technique a été motivé par la possibilité de sonder de manière sélective ces trois éléments. On obtient également une information sur la structure locale et électronique de l'élément ciblé, même si cet élément n'est présent qu'en très faible quantité. De plus, la zone étudiée est assez grande, proche du millimètre, ce qui permet de considérer que l'on a une bonne statistique sur l'échantillon, d'autant plus que les mesures ont été réalisées en transmission et sont donc caractéristiques de toute l'épaisseur de l'électrode.

Il a été possible ainsi de déterminer quel métal de transition est actif suivant le processus électrochimique étudié. Sur les spectres obtenus par cette technique, trois zones sont à considérer : le pré-seuil, le XANES avec le seuil de l'élément, et l'EXAFS (figure II-3).

Pour l'étude des processus redox, c'est la partie XANES du signal qui nous intéresse et nous avons étudié le déplacement du maximum du seuil, qui correspond à la transition d'un électron situé sur le niveau 1s jusqu'au niveau 4p de l'atome absorbeur (raie blanche). Nous avons décidé d'étudier cette variation de la position du seuil car des données dans la littérature nous ont servi de référence pour ce travail <sup>[97]</sup>.

L'utilisation du monochromateur quick-XAS sur la ligne SAMBA au synchrotron SOLEIL a permis d'obtenir un spectre toutes les 500 ms, permettant ainsi l'étude d'une électrode en fonctionnement grâce au mode *operando*. Il est important de noter que contrairement aux études *ex-situ* effectuées en cellule swagelok<sup>®</sup>, les études en mode

*operando* ont été effectuées avec la cellule *in-situ* positionnée avec son axe à l'horizontal, ce qui peut expliquer des comportements électrochimiques légèrement différents. Concernant la résolution des spectres, nous avons considéré des points tous les 0,25 eV lorsque l'on était proche ou dans le seuil et 1 eV quand on était loin des seuils étudiés. Les énergies des seuils étant assez proches, nous avons pu acquérir sur un seul spectre, à la fois les seuils K du manganèse et du cobalt, puis du cobalt et du nickel. Un spectre étant obtenu en 500 ms, nous avons fait l'acquisition d'une centaine de spectres sur une plage d'énergie avant de passer à l'étude des deux autres seuils (changement environ toutes les deux minutes).

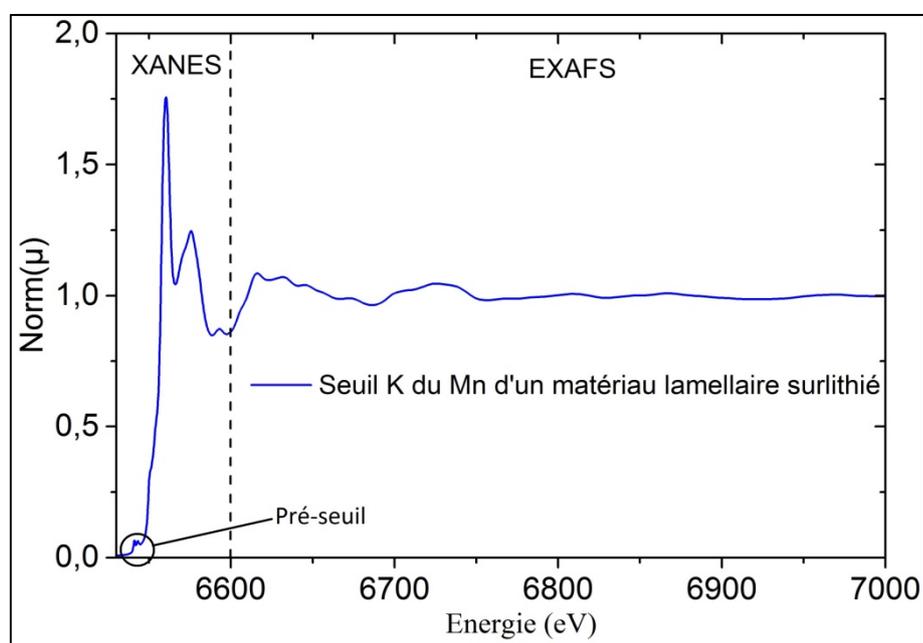


Figure II-3 : Spectre obtenu au seuil K du manganèse

Les conditions de cyclage seront détaillées pour chaque test dans les différents chapitres, mais de manière générale, nous avons étudié les matériaux à un régime lent ( $C/10$  ou  $C/5$ ), ce qui correspond à une intercalation/désintercalation respectivement de 0,004 ou 0,008 lithium toutes les deux minutes. On considère donc que les spectres dans l'intervalle des deux minutes sont obtenus pour un même état de charge. Concernant la calibration des spectres en mode *operando*, nous avons utilisé des références métalliques du manganèse et du nickel. Pour les études en mode *ex-situ*, un monochromateur pas-à-pas en Si(111) a été utilisé avec une résolution de 0,20 eV au seuil étudié. Un spectre a été obtenu en 45 minutes.

Pour compléter cette étude des processus redox, nous avons effectué des études par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) afin d'étudier le seuil K de l'oxygène qui se trouve à faible énergie ( $K_O = 543,1$  eV). Cette technique permet d'obtenir une information proche de celle de l'XAS mais à une échelle nanométrique. Pour ces études réalisées sur un MET uniquement en mode *ex-situ*, nous avons tout d'abord récupéré en boîte à gants une partie de la matière active issu d'une électrode dans l'état de charge que l'on souhaite étudier. Nous avons ensuite rajouté du DMC (carbonate de diméthyle), un des solvants de l'électrolyte pour créer une suspension. Une à deux gouttes de cette suspension ont été mises sur une grille de carbone afin d'y disperser de la matière active. Cette grille a ensuite été installée sur un porte-échantillon permettant de faire des études à froid. En effet, afin de limiter la contamination de l'échantillon et la dégradation de la matière sous le faisceau, nous avons refroidi le porte-échantillon à la température de l'azote liquide. Nous avons également utilisé une tension d'accélération de 100 kV ainsi qu'une taille de sonde de l'ordre de 20 nm. La résolution en énergie est de 1,7 eV (avec une dispersion de 0,2 eV/pixel) et les angles de convergence et de collection sont respectivement de 1,4 et 18,2 mrad. Dans le but de valider les observations, il est nécessaire de répéter les mesures pour différents domaines dans le matériau étudié. En moyenne, une acquisition d'une vingtaine de spectres est nécessaire pour avoir une statistique satisfaisante sur un échantillon donné. Nous avons calibré l'ensemble des spectres sur une valeur moyenne du seuil  $L_3$  du manganèse ( $L_{3,Mn} = 642$  eV) car ce seuil se déplace très peu même si son état d'oxydation évolue<sup>[98], [99]</sup>. Nous avons également normalisé en intensité l'ensemble des spectres sur le seuil K de l'oxygène, afin de pouvoir étudier seulement les déplacements sur ce seuil ainsi que l'évolution du pré-seuil, à la fois en position et en intensité. Cette évolution du pré-seuil donnera des indications sur le vidage/remplissage des bandes liées à l'oxygène.

### II. c. La DFT : un lien entre les structures cristallines et électroniques

Concernant les seuils K du nickel et du cobalt, les évolutions des seuils sont bien identifiées dans la littérature<sup>[74], [100]</sup> avec des interprétations assez simples à réaliser. La difficulté sur ce type de matériau réside par contre sur l'interprétation de l'évolution du

seuil K du manganèse. Afin de nous aider dans cette démarche, des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés. Pour modéliser les spectres du manganèse aux différentes étapes du cycle d'activation, plusieurs hypothèses structurales ont été générées soit à partir de la phase monoclinique  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (figure II-4) soit en considérant des processus de migration du manganèse. Dans un premier modèle de migration, le manganèse a été stabilisé au sein de la couche du métal (modèle dit « lamellaire » en figure II-5) sur un site précédemment occupé par un atome de lithium tandis que dans un deuxième modèle, le manganèse a migré dans la couche de lithium (modèle dit « 3D » en figure II-6). Dans la littérature <sup>[101]</sup>, il a été identifié que suite à l'extraction d'un lithium depuis la structure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  monoclinique, la structure la plus stable pour  $\text{LiMnO}_3$  correspondrait à un modèle de migration « lamellaire » alors qu'à partir de la composition  $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_3$ , la structure la plus stable deviendrait celle d'une structure de type 3D.

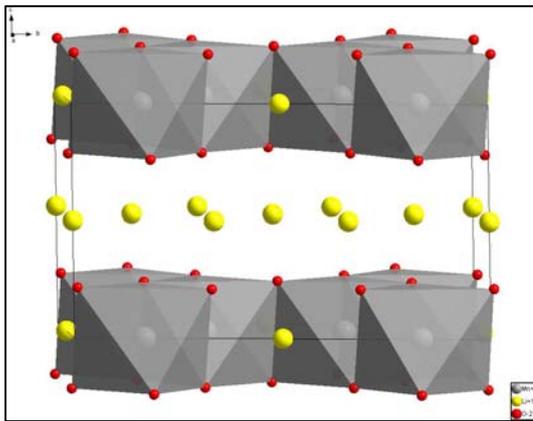


Figure II-4 : Structure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  monoclinique

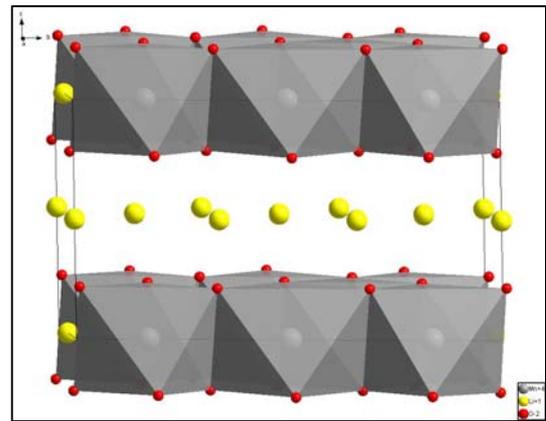


Figure II-5 : structure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  lamellaire

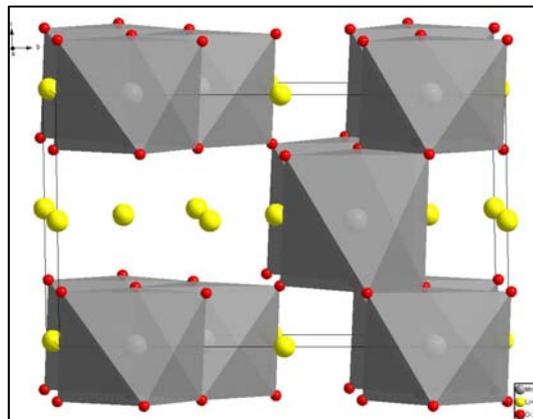


Figure II-6 : structure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  3D

Les différents modèles structuraux ont été générés en partant de la structure de base de la maille monoclinique  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , en considérant une maille de composition  $\text{Li}_8\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ( $Z = 4$ ) avant l'étape de délithiation. Pour chaque composition et pour les différents modèles de mise en ordre, les structures ont été totalement relaxées (paramètres de maille et positions atomiques) en utilisant le code VASP. Cette étape a permis de minimiser les forces atomiques et d'obtenir les structures les plus stables pour une composition et un modèle de mise en ordre donné. Ces structures ont ensuite été injectées dans le code WIEN-2k afin de procéder à la modélisation des différents spectres. La comparaison des spectres simulés à ceux obtenus expérimentalement va permettre d'appuyer les propositions de mécanismes de désintercalation. Tous ces calculs DFT ont été réalisés en considérant une polarisation de spin avec un ordre ferromagnétique entre les atomes de manganèse ainsi qu'une correction de Hubbard de 4 eV pour les orbitales 3d (fonctionnelle de type GGA+U) <sup>[102], [103]</sup>.

### II. d. Caractérisation structurale des matériaux

Afin d'étudier la structure des matériaux, nous avons utilisé plusieurs techniques et principalement la diffraction des rayons X (DRX). Cette technique apporte une information sur la structure du matériau à une échelle moyenne. Il est en effet possible de caractériser à la fois la sous-maille rhomboédrique du matériau lamellaire  $\text{LiMO}_2$  et la surstructure monoclinique due à l'ordre  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Néanmoins, par cette technique il n'est pas possible de distinguer les différents métaux de transition (manganèse, cobalt et nickel) présents dans la couche ( $Z$  très proches). Afin de simplifier les affinements et puisque l'intensité des réflexions supplémentaires dues uniquement à la surstructure sont faibles, nous avons affiné les structures des matériaux dans le groupe d'espace  $R-3m$ , c'est-à-dire comme un matériau lamellaire  $\text{LiMO}_2$  présentant un excès de lithium réparti de manière statistique dans la couche des métaux de transition.

Dans le groupe d'espace  $R-3m$ , il y a trois positions pour les différents éléments (figure II-7) : le site 3a (0; 0; 0) pour la position dans la couche des métaux de transition, le site 3b (0; 0; 0,5) pour la position dans la couche de lithium et enfin le site 6c (0; 0; z) pour les atomes d'oxygène. Il est admis dans la littérature que le nickel(II) est le seul métal de transition qui puisse se retrouver dans la couche de lithium, son

rayon ionique étant très proche de celui du lithium ( $R_{\text{Ni(II)}} = 0,69 \text{ \AA} > R_{\text{Co(III)}} = 0,55 \text{ \AA} > R_{\text{Mn(IV)}} = 0,53 \text{ \AA}$  pour  $R_{\text{Li(I)}} = 0,72 \text{ \AA}$ ). Nous avons effectué les affinements en tenant compte de cette hypothèse.

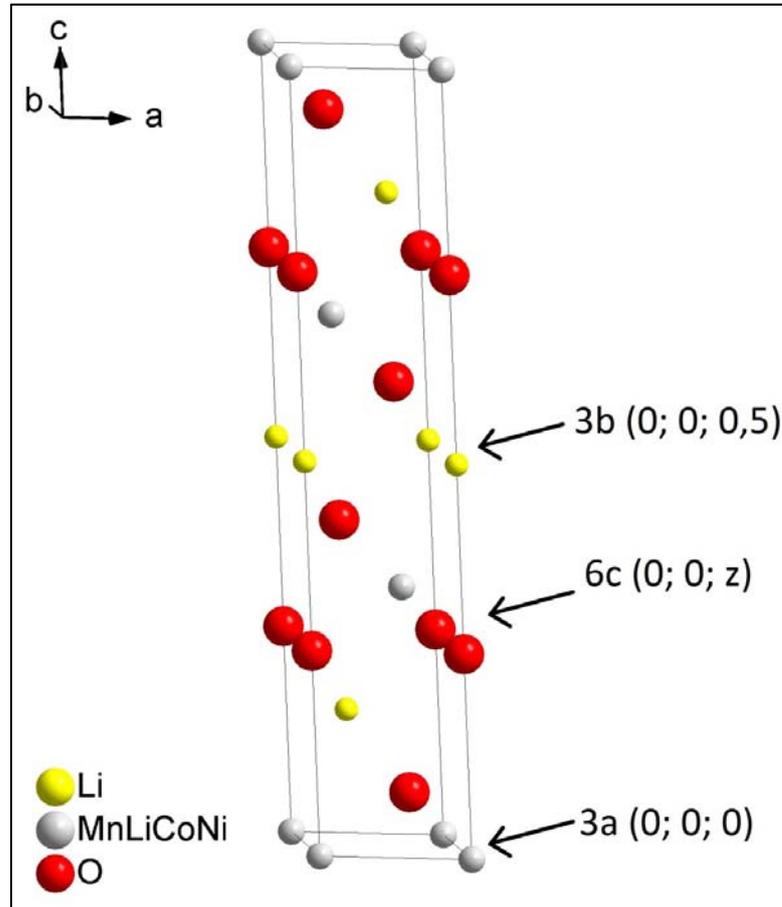


Figure II-7 : Représentation de la maille unitaire dans le groupe d'espace  $R-3m$  d'un matériau lamellaire surlithié

La stœchiométrie des matériaux a été déterminée par ICP ce qui a permis de fixer le taux d'occupation des métaux de transition cobalt et manganèse lors des affinements Rietveld sur le site 3a. Le nickel pouvant se trouver dans la couche de lithium, nous avons contraint les taux de nickel et de lithium pour qu'ils soient égaux à la stœchiométrie déterminée par ICP. Le facteur de Debye-Waller a été affiné afin de vérifier si le taux d'occupation déterminé lors des affinements est cohérent avec la densité électronique des sites. Pour l'ensemble des affinements, les précisions sont données directement en  $3\sigma$ .

La DRX en mode *operando* a été utilisée afin de suivre l'évolution des paramètres de maille tout en suivant l'électrochimie de l'électrode étudiée. Ces études ont été réalisées sur la ligne CRISTAL au synchrotron SOLEIL. Un détecteur « image plate » a été utilisé pour ces expériences *operando* et un diagramme a pu être obtenu toutes les quatre minutes. Le régime appliqué à la cellule étant assez lent (C/10 ou C/5), quatre minutes représentent respectivement un échange de 0,008 et 0,016 lithium. Toutes les conditions électrochimiques seront détaillées dans les parties correspondantes dans les prochains chapitres. Tout comme pour les expériences sur SAMBA en XAS, l'axe de la cellule est horizontal. Cependant, des réflexions provenant des matériaux constituant la cellule *operando* (aluminium et béryllium) se superposent à des réflexions du matériau étudié (figure II-8), rendant les affinements structuraux par la méthode de Rietveld difficiles. C'est pourquoi nous avons effectué les affinements par la méthode de Le Bail.

Lors des affinements de DRX obtenus au laboratoire, nous avons utilisé la méthode des paramètres fondamentaux. Par cette méthode, il est possible de différencier l'élargissement des réflexions dû à l'instrumentation de celui dû au matériau. En faisant cette distinction, il est possible de déterminer la taille des cristallites et le taux de microdéformation présent dans les matériaux. La taille des cristallites est liée à la taille des domaines de diffraction cohérente. Le taux de microdéformation est quant à lui lié aux déformations qui vont perturber le réseau cristallin qui diffracte. Ces deux paramètres étant très corrélés, nous avons fixé la taille des cristallites à 100 nm pour le matériau de départ, ce qui est en bon accord avec les images obtenues par microscopie électronique en transmission (MET). En fixant ce paramètre pour l'ensemble de nos études, il est possible d'étudier les variations du taux de microdéformation présent dans la structure pour des électrodes à différents états de charge. Ce choix a également été justifié par le fait que d'après la littérature, cette famille de matériaux est susceptible de générer de nombreux défauts lors du cyclage, notamment des défauts 3D appelés de manière abusive de type spinelle <sup>[65], [73]</sup>. Ces défauts peuvent générer des déformations de la structure cristalline. L'évolution du taux de microdéformation sera alors une indication de l'évolution de la microstructure qu'il faudra confirmer par MET.

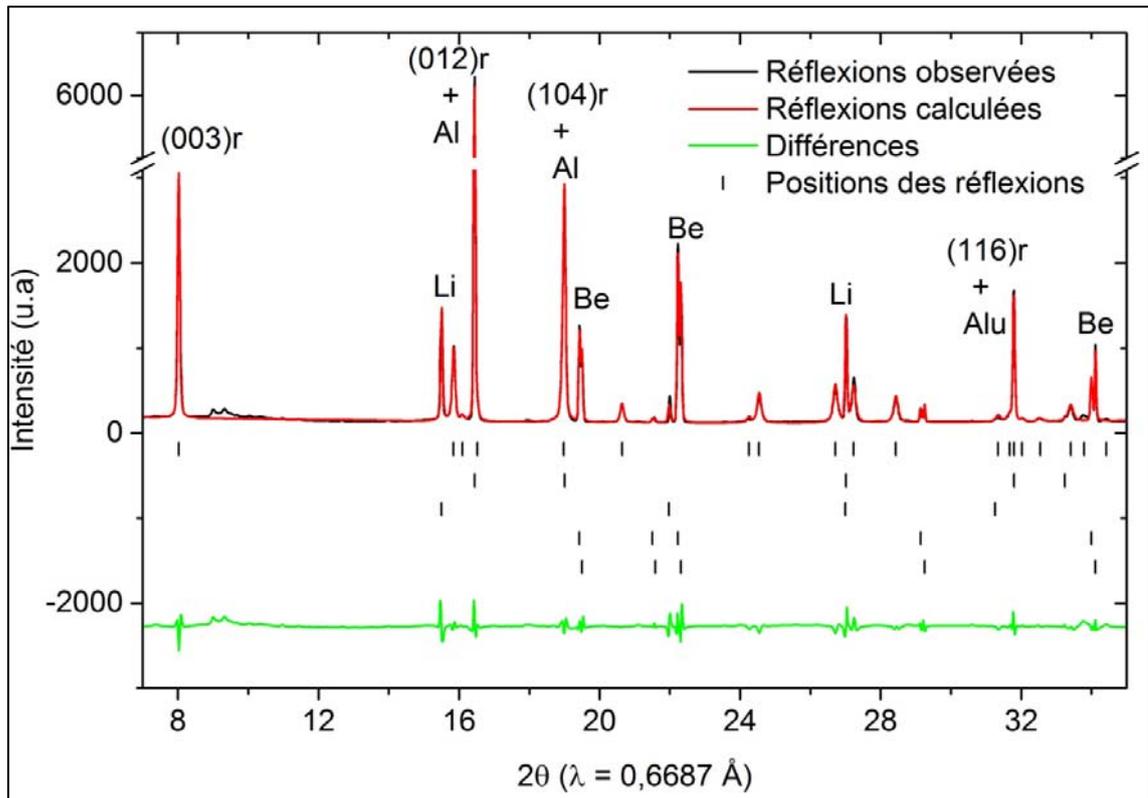


Figure II-8 : Diagramme DRX obtenu en mode operando

En effet, la MEHR permet d'étudier la structure à une échelle nanométrique, ce qui complète les études effectuées par DRX. Si des modifications de la structure locale se produisent durant le cyclage et notamment une migration des métaux de transition dans la couche de lithium, cette technique nous permettra d'observer ces défauts 3D. Tout comme pour la préparation des échantillons pour les études EELS, nous avons récupéré de la matière active en boîte à gants à partir des électrodes ayant cyclé en cellule Swagelok<sup>®</sup>. Nous avons également dispersé cette matière active dans du DMC et nous avons déposé quelques gouttes sur une grille de carbone. Nous avons utilisé un porte-échantillon standard possédant un double tilt de  $\pm 15^\circ$  pour pouvoir orienter les cristaux que nous étudions à partir du cliché de diffraction électronique. La tension d'accélération que nous avons utilisée pour ces études est de 300 kV.

Une autre technique intéressante pour l'analyse de ces matériaux est la diffraction des neutrons (DN). Cette technique permet notamment de distinguer les métaux de transition entre eux dans les affinements. Il est également possible d'accéder à des informations sur les éléments légers comme le lithium ou l'oxygène et donc d'affiner leurs taux d'occupation. Néanmoins, cette technique présente un inconvénient majeur :

il faut disposer d'une grande quantité de matière active pour pouvoir effectuer les analyses, ce qui n'a pas pu être réalisé au cours de ce travail. Nous avons utilisé cette technique uniquement dans le cas des matériaux de départ, avant leur mise en forme comme électrode.

Concernant la partie EXAFS des spectres XAS, nous avons dans un premier temps filtré les deux premières sphères de coordinence. L'application de ce filtre permet d'étudier uniquement les interactions liées aux deux premières couches de voisins, ce qui réduit/supprime les effets dus aux bruits et aux autres sphères lorsque l'on étudie l'ensemble du signal EXAFS. Après cette première étape d'observation, nous avons réalisé des affinements sur ces deux premières sphères de coordinence. Pour cela, nous avons tout d'abord déterminé le facteur d'amplitude lié à l'élément ainsi qu'aux réglages de la ligne synchrotron à partir de matériaux de référence. Ensuite, afin d'étudier l'évolution du matériau durant le cycle électrochimique, nous avons fixé l'énergie  $E_0$  du seuil étudié pour l'ensemble des spectres après l'avoir déterminé à partir des affinements du spectre correspondant au matériau de départ. L'énergie du seuil étant corrélée à la distance entre l'atome absorbeur et ces voisins, il nous est alors possible d'étudier l'évolution de ce paramètre lors de nos affinements. Puisque la coordinence et le facteur de Debye-Waller sont fortement corrélés, nous avons décidé de fixer la coordinence du fait que dans cette structure il est peu probable qu'elle évolue. Nous avons pu ainsi étudier la variation du facteur de Debye-Waller lors de nos affinements pour différents états de charge.

\*\*\*\*\*

## Chapitre 3

Quels sont les mécanismes structuraux et électroniques durant le cycle d'activation et pendant le cyclage ?

\*\*\*\*\*

### **III. Quels sont les mécanismes structuraux et électroniques durant le cycle d'activation et pendant le cyclage ?**

Pour un matériau lamellaire surlithié, plusieurs phénomènes électrochimiques sont étudiés. Il y a tout d'abord le cycle d'activation à haut potentiel qui permet au matériau d'obtenir sa capacité supplémentaire et donc d'être plus performant qu'un matériau lamellaire stœchiométrique. Ensuite, il y a les phénomènes électrochimiques qui se produisent durant le cyclage.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la compréhension des mécanismes structuraux et des processus redox qui se produisent durant le cycle d'activation ainsi que durant le vieillissement d'un matériau surlithié en cyclage électrochimique.

#### III. a. Etude du premier cycle à haut potentiel : le cycle d'activation du matériau

##### III. a. 1. Caractérisation fine du matériau de départ

Les performances électrochimiques sont très dépendantes des conditions de synthèse, de la stœchiométrie du matériau, de la morphologie des grains, il est donc essentiel de bien connaître les propriétés du matériau synthétisé.

Le diagramme DRX présenté en figure III-1 permet de confirmer que le composé est bien monophasé. Les réflexions principales peuvent toutes être indexées dans le groupe d'espace R -3m, comme cela est le cas pour un matériau lamellaire stœchiométrique. Les réflexions supplémentaires que l'on peut observer entre 20 et 35 ° sont dues à la surstructure de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  présente dans le matériau et peuvent être indexées dans le groupe d'espace C 2/m.

La stœchiométrie de ce composé de départ qui nous servira de référence  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,09}\text{O}_2$  nous a été donnée par notre fournisseur (obtenue par ICP). Il nous a alors été possible d'effectuer un affinement de ce diagramme DRX par la méthode de Rietveld. Le résultat de cet affinement est représenté sur la figure III-2.

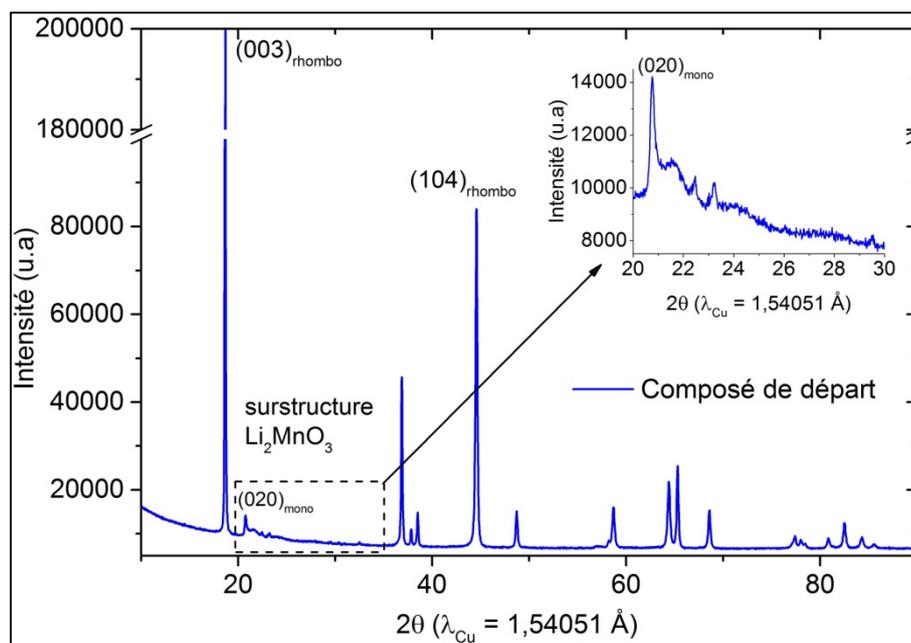


Figure III-1 : Diagramme DRX du composé de départ avec les réflexions du composé lamellaire indexées dans le groupe d'espace  $R-3m$ . Les réflexions de l'ordre de type  $Li_2MnO_3$ , visibles dans l'insert, sont indexées dans le groupe d'espace  $C2/m$ .

Nous avons utilisé le groupe d'espace  $R-3m$  pour cet affinement et, puisque par DRX il n'est pas possible de faire la distinction entre les trois métaux de transition, nous avons fixé le taux d'occupation du manganèse et du cobalt en fonction de la stœchiométrie du matériau. Dans la littérature, il est communément admis que seul le nickel peut se retrouver dans la couche de lithium du fait de son rayon ionique assez proche de celui du lithium :  $R_{Ni(II)} = 0,69 \text{ \AA}$  contre  $R_{Li(I)} = 0,72 \text{ \AA}$  alors que  $R_{Ni(III)} = 0,56 \text{ \AA}$ ,  $R_{Co(III)} = 0,55 \text{ \AA}$  et  $R_{Mn(IV)} = 0,53 \text{ \AA}$ , en considérant que seul le nickel peut se retrouver dans un état d'oxydation II. Nous avons choisi de suivre la littérature dans un premier temps et c'est donc la somme du taux d'occupation qui a été contrainte pour être égale à la stœchiométrie obtenue entre le lithium et le nickel. L'affinement Rietveld a permis de déterminer plusieurs paramètres dont notamment les paramètres et le volume de maille, le taux de microdéformation et le taux d'échange entre le nickel et le lithium. Ces résultats sont présentés dans le tableau III-1. Le tableau III-2 montre les positions, le taux d'occupation et le facteur de Debye-Waller de chaque type d'atome pour ce même affinement.

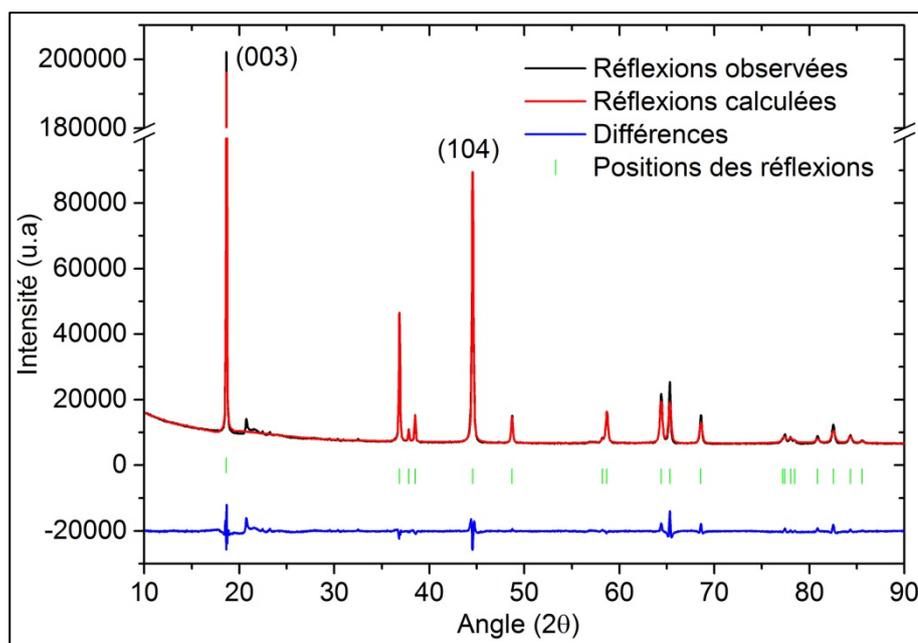


Figure III-2 : Résultats de l'affinement Rietveld du composé  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,09}\text{O}_2$  (FullProf)

a (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Taux de microdéformation	Echange Li/Ni	$\frac{R_i = (020)_m}{(003)_r}$	R <sub>wp</sub>
2,8554(6)	14,254(7)	100,64(6)	0,09(6)	2,5 %	3 %	7,36

Tableau III-1 : Résultats obtenus par l'affinement Rietveld sur le composé (JANA)

Éléments	x	y	z	Biso	Occupation
Li (3b)	0	0	0,5	1,0(9)	97,5 %
Ni (3b)	0	0	0,5	1,0(9)	2,5 %
Li (3a)	0	0	0	0,3(3)	22,5 %
Ni (3a)	0	0	0	0,3(3)	14,5 %
Co (3a)	0	0	0	0,3(3)	9 %
Mn (3a)	0	0	0	0,3(3)	54 %
O (6c)	0	0	0,2603(6)	0,1(2)	100 %

Tableau III-2 : Positions et facteurs de Debye-Waller obtenus par affinement Rietveld pour un taux d'occupation fixé

En fixant la taille des cristallites à 100 nm, le taux de microdéformation a été évalué à 9 %. Cela signifie que le matériau de départ possède une quantité de défauts non négligeable. Le taux d'échange entre le lithium de la couche de lithium et le nickel est de 2,5 %, ce qui est plus faible que les taux constatés pour des matériaux lamellaires

stœchiométriques, plus proches de 6-8 %. Ce résultat obtenu par affinement Rietveld d'un diagramme DRX a également été confirmé par un affinement Rietveld de diffraction des neutrons, présenté en annexe n° 1. Une autre valeur permettant de caractériser ce matériau par DRX est le rapport des aires, noté  $R_i$ , de la réflexion  $(020)_M$  de la surstructure monoclinique ( $C 2/m$ ) et la réflexion  $(003)_R$  c'est-à-dire la réflexion principale, de la maille rhomboédrique ( $R -3m$ ). Le suivi de cette valeur va nous permettre par la suite de déterminer l'évolution de l'ordre de type  $Li_2MnO_3$  présent dans le matériau lors du cyclage. Pour le matériau de départ,  $R_i$  est égal à 3,0 %.

La figure III-3 correspond à deux images obtenues par MEHR où les couches de lithium apparaissent comme des rangées de taches blanches.

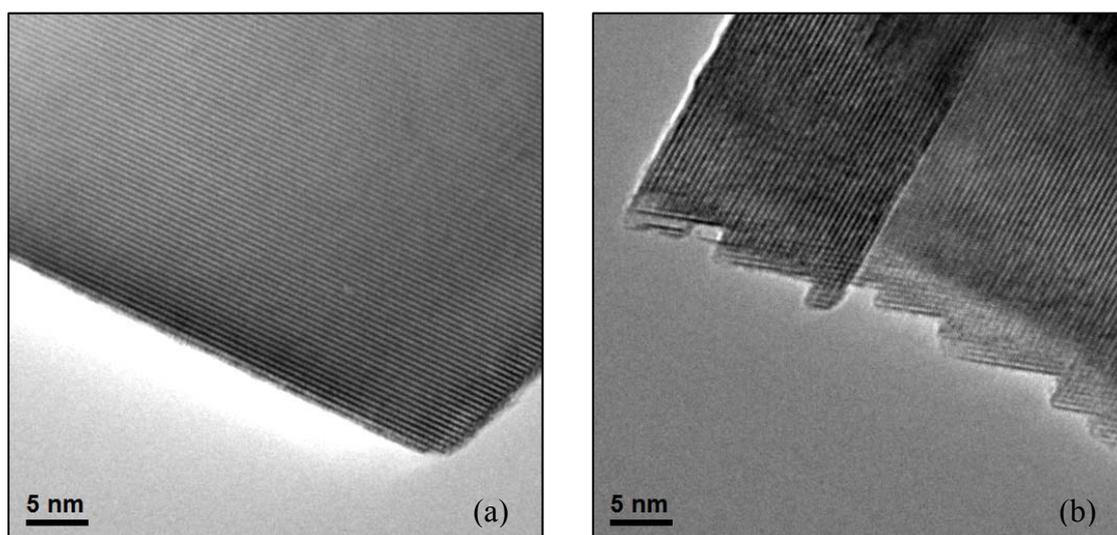
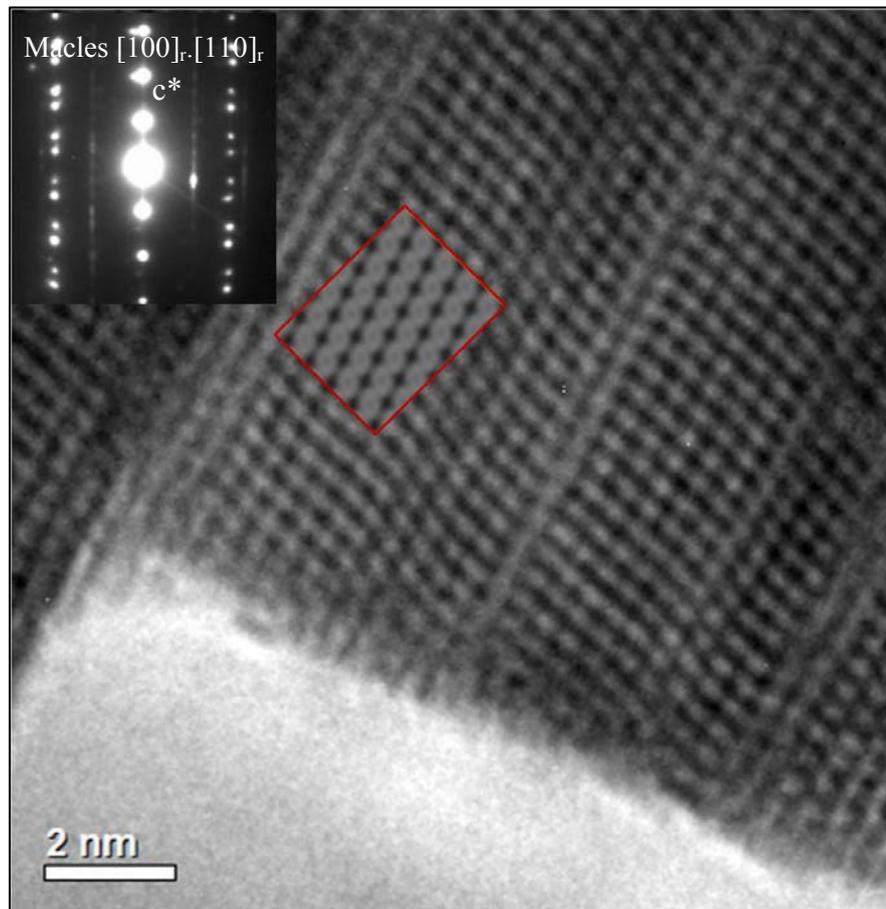


Figure III-3 : (a) Cristal bien ordonné sans défaut et (b) un cristal bien ordonné avec des défauts

Les cristaux présentent de manière générale un empilement de couches régulier. Les domaines de cohérence de diffraction sont suffisamment grands pour justifier la taille des cristallites choisie (100 nm). Cependant, la majorité des cristaux étudiés sont maclés à l'échelle nanoscopique. Des défauts d'empilement sont également observés, principalement à proximité des domaines maclés. Ces phénomènes structuraux ont été pris en compte dans nos affinements à travers le taux de microdéformation. La figure III-4 représente une image de haute résolution d'un cristal maclé ainsi que le cliché de diffraction électronique correspondant. Les réflexions les plus intenses

observées sur le cliché de diffraction peuvent être indexées en considérant les axes de zone rhomboédriques  $[100]_r$  et  $[110]_r$  maclés selon le plan de macle (001) (figure III-5).



*Figure III-4 : Cristal présentant des domaines maclés avec le cliché de diffraction électronique correspondant ainsi qu'une image simulée*

Cependant, les réflexions diffuses ne peuvent être indexées que dans la maille monoclinique  $C 2/m$ , ce qui démontre l'existence de la surstructure de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  dans le cristal. Le cliché de diffraction peut être entièrement simulé en considérant la superposition d'une macle  $[100]_r, [110]_r$  et l'axe de zone monoclinique  $[110]_m$  (figure III-5). Pour pouvoir interpréter le contraste de l'image MEHR en terme de projection des colonnes atomiques, nous avons simulé une image selon l'axe de zone monoclinique  $[110]_m$  avec une défocalisation de 20 nm et une épaisseur de 3 nm. L'image simulée est présentée sous la forme d'un encart sur la figure III-4. Pour cette valeur de défocalisation, les couches de lithium apparaissent comme des rangées de taches blanches tandis que les couches de métaux de transition apparaissent comme des

taches noires, séparées par un contraste plus clair correspondant aux positions des atomes de lithium dans ces couches. Dans la figure III-5, la projection de la structure selon l'axe de zone  $[110]_m$  est superposée à l'image MEHR simulée afin de faciliter l'interprétation du contraste.

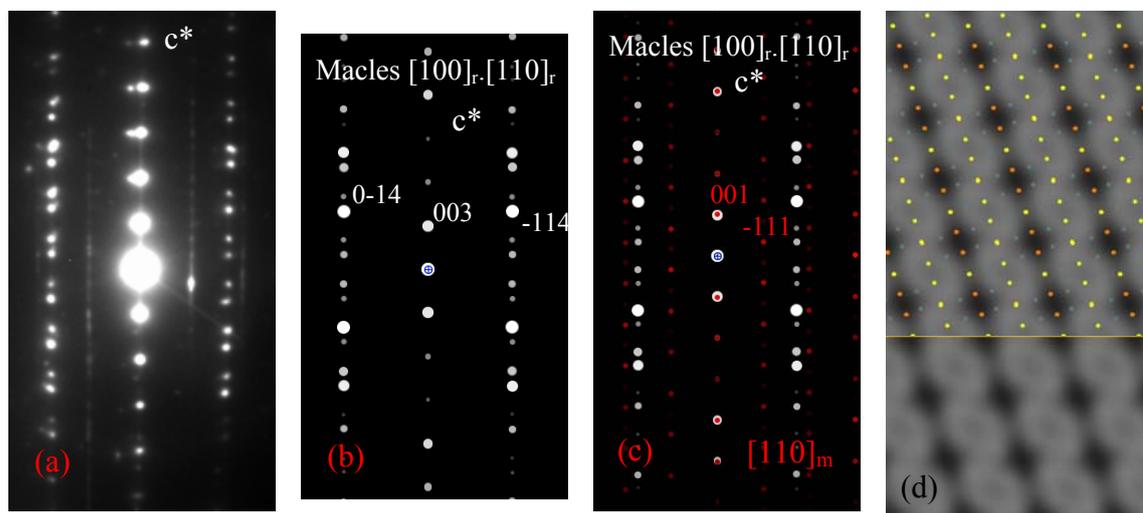


Figure III-5 : (a) Cliché de diffraction expérimentale ; (b) Cliché calculé avec uniquement les macles d'axes de zone rhomboédrique  $[100]_r$ - $[110]_r$ ; (c) Cliché calculé avec les macles précédentes en ajoutant un axe de zone monoclinique  $[110]_m$ ; (d) Image MEHR calculée pour une défocalisation de 20 nm, une épaisseur de 3 nm selon l'axe de zone  $[110]_m$

La présence de réflexions diffuses dues à la surstructure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  sur les clichés de diffraction électronique pour la majorité des cristaux confirme le caractère nanostructuré du composite  $\text{LiMO}_2$ - $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , illustré dans la figure III-6. Dans ce but, nous avons orienté un cristal selon l'axe de zone  $[110]_r$ , en nous assurant de la présence sur le cliché de diffraction des réflexions dues à la surstructure. Nous avons calculé la transformée de Fourier numérique de l'image et nous avons reconstitué une image filtrée par transformée de Fourier inverse, en utilisant seulement les réflexions dues à la surstructure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (cercles rouges). Ainsi, dans l'image filtrée, le contraste sera seulement reconstitué dans les zones où la surstructure s'est établie, nous permettant d'imager ainsi le caractère nano-composite de ce matériau. Néanmoins, il faut rester prudent avec cette approche puisque les zones où le contraste n'est pas reconstitué par transformé de Fourier inverse correspondent aux axes de zones rhomboédriques  $[100]_r$  et  $[110]_r$  selon lesquelles la surstructure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  n'est pas toujours aisément visible.

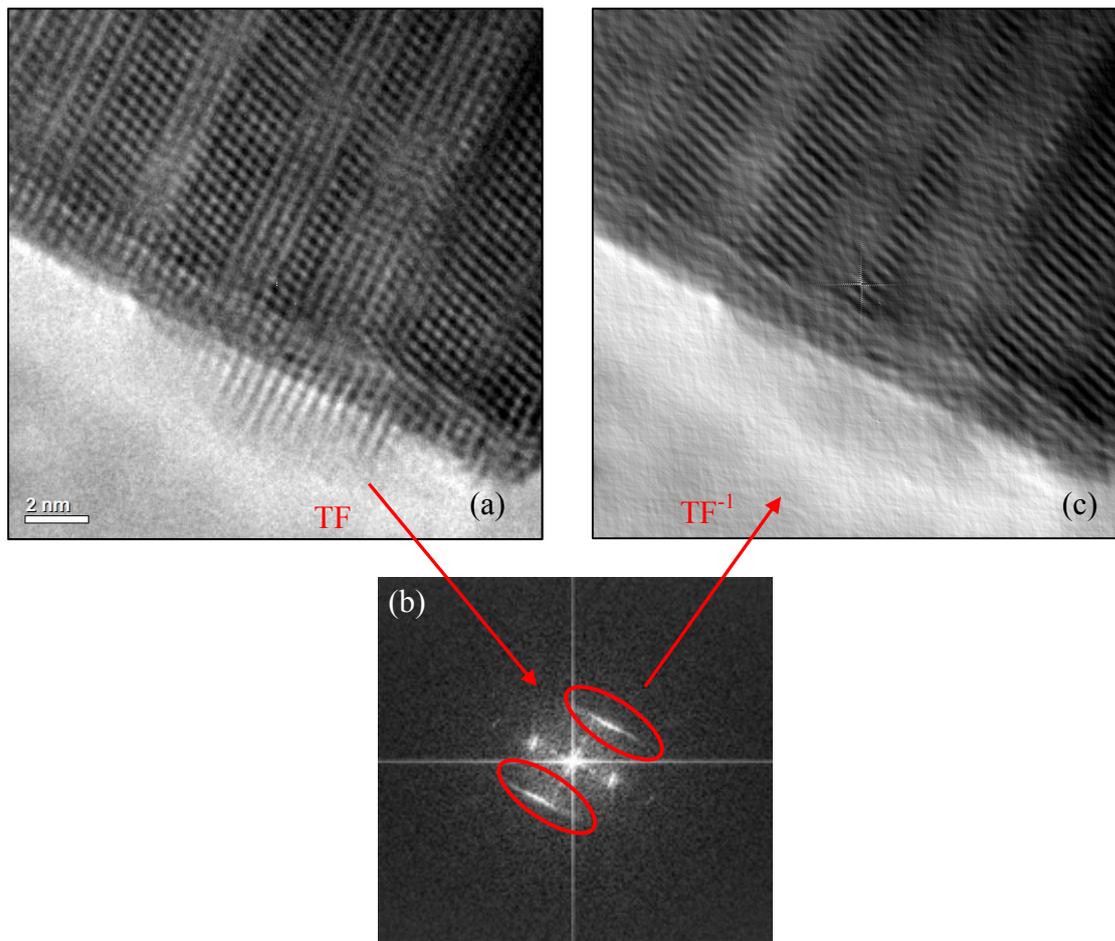


Figure III-6 : (a) Image obtenue expérimentalement ; (b) Transformée de Fourier de l'image expérimentale et (c) Transformée de Fourier inverse en sélectionnant seulement les réflexions dues à la surstructure

Pour résumer, ce matériau est bien cristallisé, l'ordre  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  est bien présent au sein du matériau et plusieurs défauts d'empilement sont observables également. Nous avons mis également en évidence la nature nano-composite  $\text{LiMO}_2.\text{Li}_2\text{MnO}_3$  de ce matériau.

### III. a. 2. Comment la structure cristalline évolue-t-elle durant la charge ?

La première charge à haut potentiel du matériau de départ confirme l'approche composite entre  $\text{LiMO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . En effet, comme précisé dans le chapitre 1, le matériau de départ est électrochimiquement actif et passe d'environ 3,8 à 4,3 V en

fournissant une capacité spécifique proche de 95 mAh/g, soit l'équivalent de 0,30 lithium extrait de la structure, comme illustré en figure III-7. La courbe électrochimique correspondante peut être qualifiée de courbe en pente, tout comme pour une courbe électrochimique d'un composé lamellaire stœchiométrique. Le choix d'une tension de coupure à 4,3 V a été motivé par le fait que pour les matériaux lamellaires NMC, la littérature suggère souvent cette valeur de coupure et les batteries commerciales ne vont pas au delà de cette valeur afin d'éviter des phénomènes parasites à haut potentiel (changement de structure, stabilité de l'électrolyte).

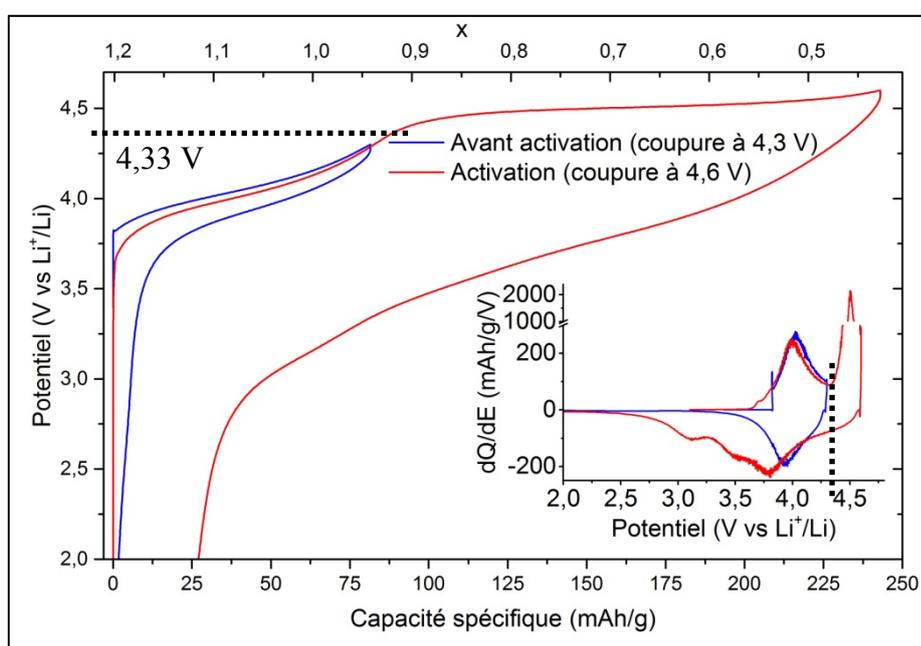


Figure III-7 : Cycle d'activation du composé que l'on considère comme notre référence

A partir de 4,33 V, valeur obtenue à partir de la courbe de capacité incrémentale en insert de la figure III-7, la courbe électrochimique se transforme en un « plateau » centré vers 4,5 V, (figure III-7). Ce « plateau » correspond à un gain de capacité de l'ordre de 175 mAh/g, équivalent à une extraction d'environ 0,56 lithium lorsque l'on impose un potentiel de fin de charge à 4,6 V. Le décalage de la courbe bleue à la courbe rouge s'explique par le fait que c'est la même cellule qui a effectué les deux cycles (il faut donc tenir compte d'un léger irréversible après le cycle à 4,3 V) mais à un régime différent, C/5 pour le cycle sans activation (courbe bleue) contre C/10 pour le cycle avec activation (courbe rouge).

Intéressons-nous dans un premier temps à l'évolution de la structure atomique. Pour cela, nous avons pu étudier le matériau en mode *operando* au synchrotron SOLEIL sur la ligne CRISTAL. La cellule électrochimique pour synchrotron a été cyclée entre 2 et 4,6 V à un régime de C/10. L'électrochimie du cycle sous faisceau est présentée sur les figures III-8 et III-9.

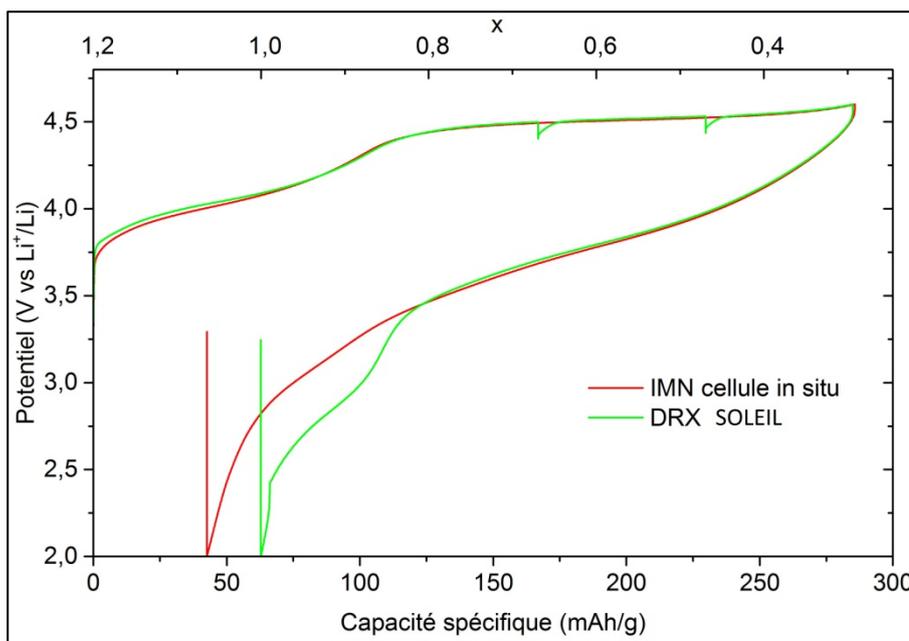


Figure III-8 : Comparaison des cycles électrochimiques d'une cellule in-situ cyclée à l'IMN et d'une cellule ayant cyclé sous faisceau synchrotron pour l'analyse DRX en mode operando.

D'un point de vue électrochimique, les deux cycles sont bien identiques en charge. Deux étapes de relaxation ont été imposées durant le « plateau » en charge, en raison d'une perte de faisceau. On retrouve tout de même l'ensemble des phénomènes électrochimiques sur les courbes de capacité incrémentale lors de la décharge, bien que le dernier phénomène soit décalé vers de plus bas potentiels (figure III-9). On peut supposer que cette différence est due au fait que le cycle d'activation à l'IMN a été réalisé avec l'axe de la cellule vertical tandis qu'à SOLEIL, la cellule a cyclé avec son axe à l'horizontale. Le dernier phénomène étant limité d'un point de vue cinétique par rapport aux autres phénomènes <sup>[93]</sup>, il est possible que le cycle avec l'axe de la cellule à l'horizontale complique la diffusion du lithium lors de ce dernier phénomène avec notamment moins d'électrolyte sur la partie haute de la cellule.

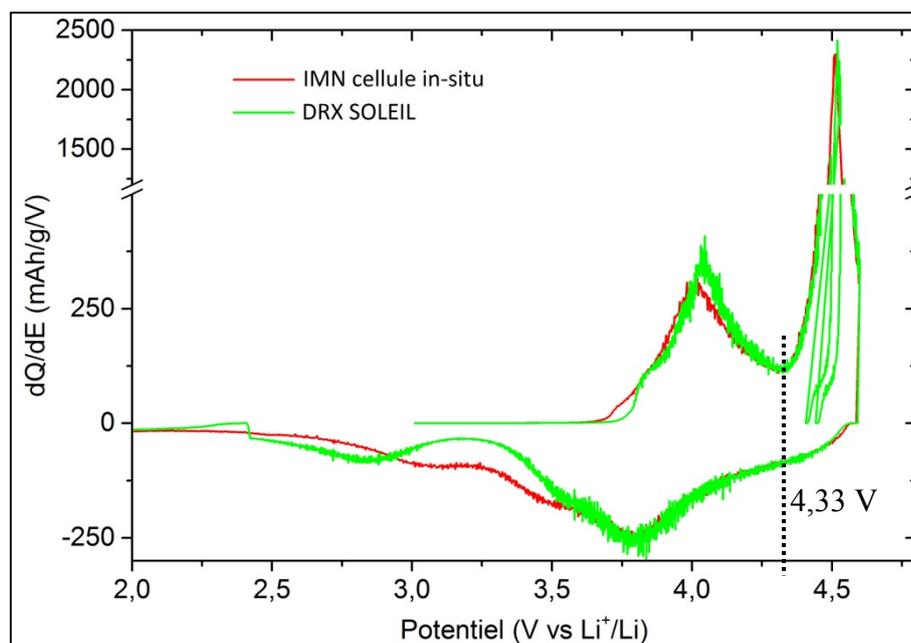


Figure III-9 : Courbes dérivées des cycles électrochimiques présentés en figure III-8

Afin d'analyser l'évolution de la structure atomique, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'évolution des intensités et de la position des réflexions observées dans les diagrammes DRX. Lors de la charge, la position des réflexions de la sous maille R -3m est modifiée. Dans un souci de clarté, nous avons préféré représenter uniquement la réflexions  $(003)_R$  durant la charge (figure III-10). Néanmoins, ces déplacements ne sont pas accompagnés par une diminution notable de l'intensité des réflexions concernées, ce qui signifie que la structure lamellaire de type  $AMO_2$  reste identique en charge pour le cœur du matériau. La surstructure étant liée au paramètre  $a$  (surstructure de type  $\sqrt{3}.a * \sqrt{3}.a$ ), des modifications de ce paramètre vont entraîner un déplacement des réflexions dues à cette surstructure. Parallèlement, lorsque l'on regarde les intensités des réflexions de l'ordre  $Li_2MnO_3$ , représentées sur la figure III-11, on constate que pendant le « plateau », ces réflexions restent pratiquement à la même position mais leur intensité diminue. En fin de charge, le rapport  $R_i = \frac{(020)_M}{(003)_R}$  est égal à 0,5 %, tandis que ce rapport était égal à 3 % pour le matériau de départ. Cette valeur est donnée ici à titre qualitatif puisqu'elle reste difficilement interprétable quantitativement, les réflexions dues à l'ordre étant devenues très faibles, ce qui augmente considérablement l'erreur sur la mesure. Cependant, nous pouvons conclure que durant le « plateau », l'ordre  $Li_2MnO_3$  commence à disparaître, ce qui signifie qu'il y a une

modification de la structure puisqu'on ne peut détecter l'ordre par DRX que sur les métaux de transition. En effet, le lithium étant un élément léger, les réflexions observées par DRX ne peuvent être dues à cet élément. Il est possible que le manganèse ait migré dans la structure ou bien qu'il y ait des modifications d'empilements.

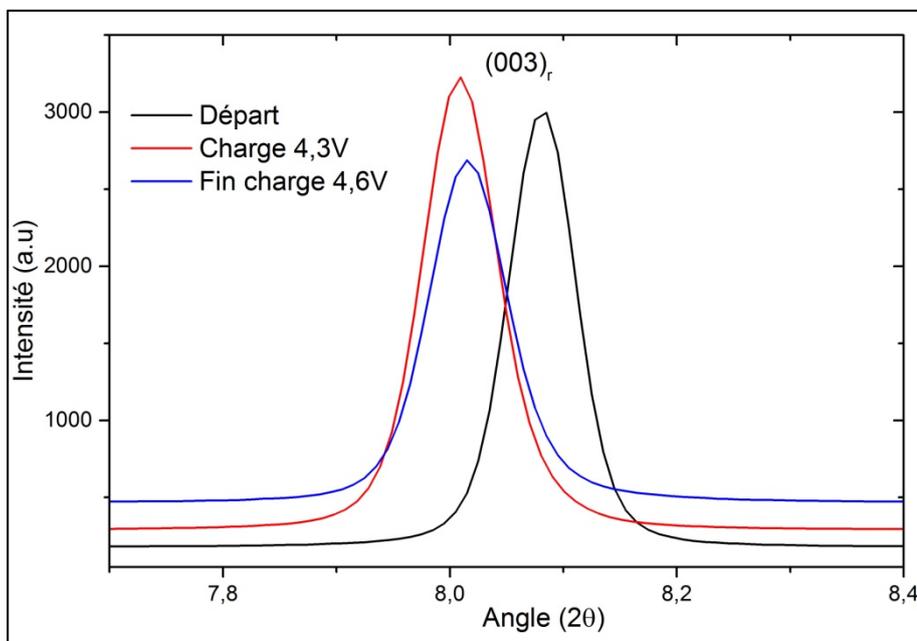


Figure III-10 : Evolution de la réflexion  $(003)_R$  durant la charge

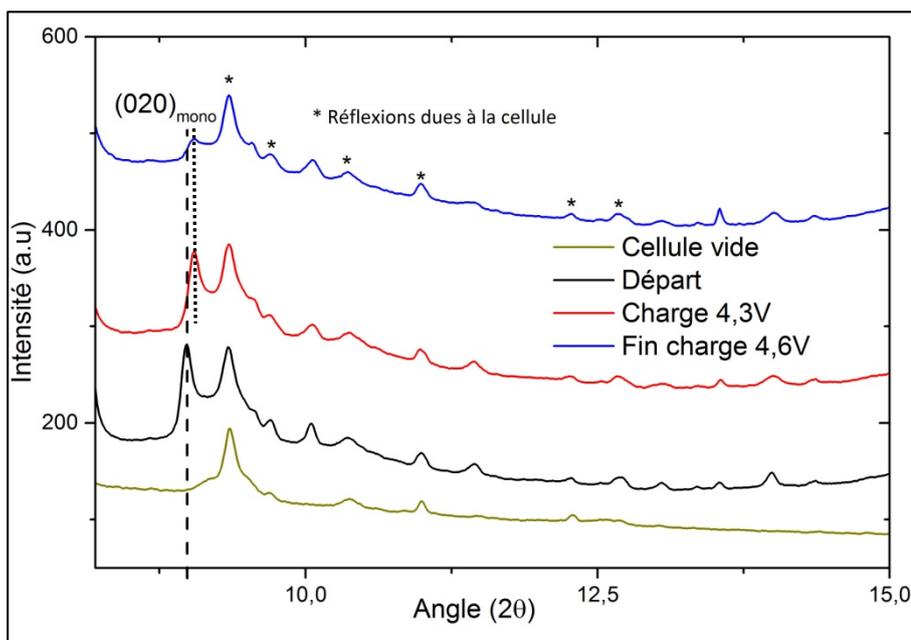


Figure III-11 : Evolution des réflexions dues à la surstructure de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$

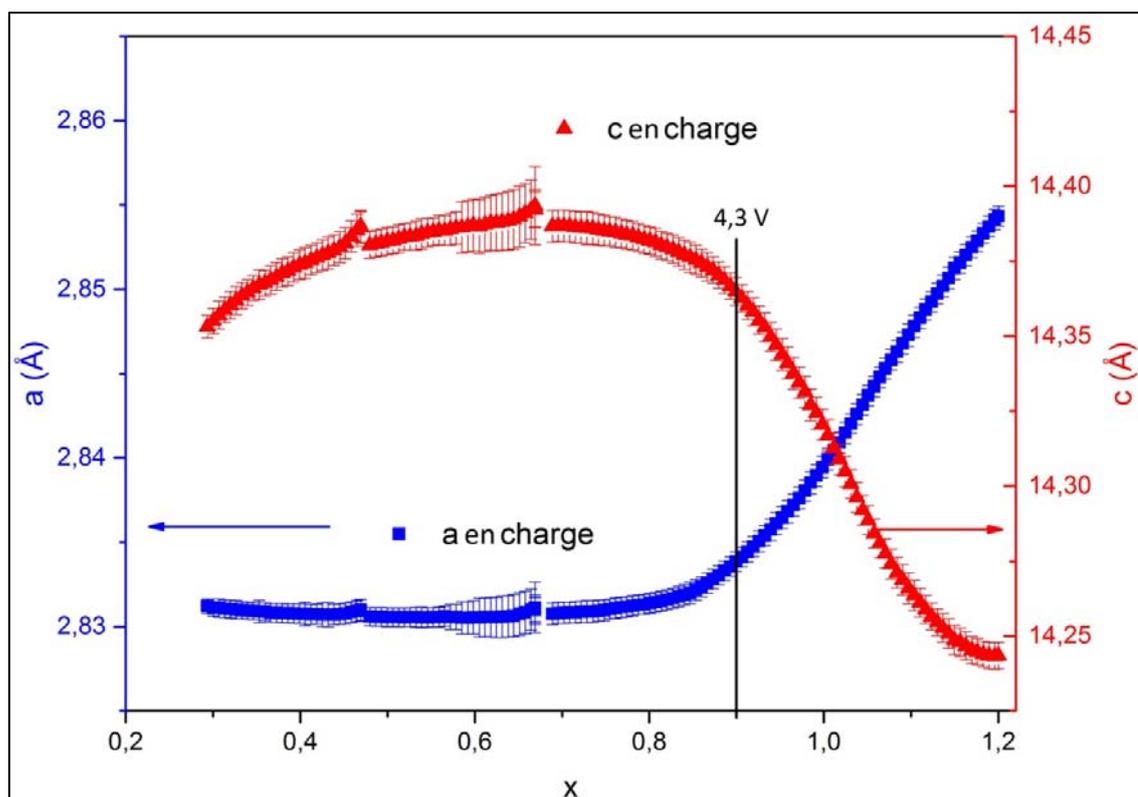


Figure III-12 : Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de lithium présent dans le matériau lors de la charge

L'évolution des paramètres de maille en fonction du nombre de moles de Li ( $x$ ) présent dans le matériau est présentée sur la figure III-12. Les affinements Le Bail ont été effectués dans la sous-maille R-3m. De ce fait, les réflexions dues à l'ordre  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  n'ont pas été prises en compte.

Durant la première partie de la charge, pour des valeurs de  $x$  comprises entre 1,2 et 0,86, le paramètre  $a$  diminue tandis que le paramètre  $c$  augmente. Cette évolution est identique à celle décrite pour un matériau lamellaire stœchiométrique. Il est possible d'expliquer la diminution du paramètre  $a$  par l'oxydation des métaux de transition qui entraîne une diminution de la distance métal de transition-oxygène ( $R_{\text{Ni(II)}} = 0,69 \text{ \AA} > R_{\text{Ni(III)}} = 0,55 \text{ \AA} > R_{\text{Ni(IV)}} = 0,48 \text{ \AA}$  et  $R_{\text{Co(III)}} = 0,55 \text{ \AA} > R_{\text{Co(IV)}} = 0,53 \text{ \AA}$ ). Puisque la valeur du paramètre  $a$  de la maille est liée à la distance entre deux métaux de transition de la même couche, toute diminution de cette distance induit une contraction de ce paramètre. L'augmentation du paramètre  $c$  peut être expliquée par la diminution du nombre d'atomes de lithium dans la structure, ce qui entraîne une augmentation des

forces de répulsions entre les couches de métaux de transition et donc une augmentation de la distance inter-couche, directement liée au paramètre  $c$ .

Lors de la deuxième partie de la charge, c'est-à-dire pendant le « plateau » électrochimique entre 0,86 et 0,3 lithium, le paramètre  $a$  diminue très légèrement avant de rester constant jusqu'à la fin de la charge. Le fait que ce paramètre n'évolue pas durant l'extraction du lithium pendant le « plateau » peut signifier soit que les métaux de transition ne s'oxydent pas durant cette étape, soit que la diminution de la distance M-O liée à une oxydation est compensée par un autre phénomène. Pendant le début du « plateau » ( $0,86 \geq x \geq 0,55$ ), le paramètre  $c$  varie peu. Puis, à partir de  $x = 0,55$  il diminue, ce qui va à l'opposé de ce qui est observé lors de la délithiation d'un composé lamellaire à savoir une augmentation de ce paramètre. Une hypothèse qui peut expliquer ce comportement est que le lithium est extrait également de la couche des métaux de transition, n'ayant pas d'effet sur la force de répulsion entre deux couches de métaux de transition et donc sur le paramètre  $c$ . De plus, en fin de charge, la diminution du paramètre  $c$  peut être aussi expliquée par la possibilité qu'auraient les métaux de transition (le manganèse étant majoritaire dans ce composé) de migrer dans un premier temps dans la couche de lithium puis à nouveau dans la couche des métaux de transition, ce qui réduit les forces de répulsions entre les deux couches de métaux de transition. Une autre hypothèse est que le lithium étant le plus gros élément de la structure, l'extraction de celui-ci peut mener à une diminution du paramètre  $c$ , si c'est l'effet de taille qui prédomine sur l'effet électrostatique après un fort de taux de délithiation.

Si les métaux de transition ont effectivement migré, cette modification de la structure va induire des défauts au sein de la structure lamellaire. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédent, par DRX il est possible d'évaluer sur une échelle moyenne cette quantité de défauts à l'aide de deux paramètres, la taille des cristallites et le taux de microdéformation, nous donnant ainsi une piste sur l'évolution de la structure. Tout comme pour le matériau de départ, nous avons fixé la taille des cristallites à 100 nm afin de suivre l'évolution du taux de microdéformation au sein du matériau à partir de diagrammes DRX obtenus en mode *ex-situ* au laboratoire. Deux points de la charge ont été étudiés : le départ et en fin de charge, c'est-à-dire à 4,6 V. Les résultats sont présentés dans le tableau III-3. Tout d'abord, on constate que la mise en forme de l'électrode n'a pas modifié de manière notable la microstructure du matériau actif

### III. a. Etude du premier cycle à haut potentiel : le cycle d'activation du matériau

puisque les valeurs des paramètres de maille et du taux de microdéformation sont comparables entre la poudre et l'électrode de départ. Cependant, durant la charge, on observe une nette augmentation du taux de microdéformation. On peut donc supposer que durant la charge, la quantité de défauts augmente, ce qui conforte notre hypothèse de migration mais qui reste à confirmer par d'autres techniques.

Echantillons	a (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Taux de microdéformation	R <sub>wp</sub>
Poudre départ	2,8554(6)	14,254(7)	100,64(6)	0,09(6)	7,36
Electrode départ	2,8566(7)	14,253(8)	100,73(7)	0,04(6)	7,94
Fin charge 4,6 V	2,8353(8)	14,40(1)	100,26(9)	0,40(6)	7,67

Tableau III-3 : Résultats obtenus par affinements DRX par la méthode de Le Bail (JANA)

Afin de compléter ces observations, une étude par MEHR a été réalisée sur un matériau obtenu en fin de charge. La figure III-13 représente une image MEHR d'un cristal orienté selon l'axe de zone rhomboédrique [100]<sub>r</sub> maclé à l'axe de zone [110]<sub>r</sub>. Le cliché de diffraction électronique correspondant est également présenté sur cette figure. Afin de mieux mettre en évidence l'effet de la désintercalation des atomes de lithium sur la microstructure du composé, nous avons choisi de simuler dans un premier temps le contraste MEHR en utilisant le modèle structural de début de charge dans lequel tous les atomes de lithium sont dans la structure. L'image calculée pour une défocalisation de 30 nm et une épaisseur de 3 nm est superposée à l'image expérimentale. Le code d'interprétation du contraste est également présenté dans la figure III-13(c). Pour cette valeur de la défocalisation, les couches de lithium apparaissent comme des rangées de taches blanches. Les couches de métaux de transition montrent un contraste sombre.

Cependant, sur l'image expérimentale on observe aisément sur certains domaines des rangées de taches blanches très déformées laissant apparaître des formes ovales (cercles jaunes sur la figure III-13(a)). De plus, le contraste des couches des métaux de transition est perturbé en devenant gris dans certaines zones, comme si le potentiel électrostatique projeté était plus faible dans ces zones (voir cercles jaunes sur la figure).

Deux phénomènes pourraient être à l'origine de cette modification locale du contraste : la délithiation et la migration des métaux de transition. Comme nous l'avons

introduit dans le chapitre 2, deux migrations sont envisageables pour ces matériaux : la migration des métaux de transition au sein de la couche des métaux de transition dans un site vacant du lithium (lamellaire) et la migration des métaux de transition dans la couche de lithium (3D).

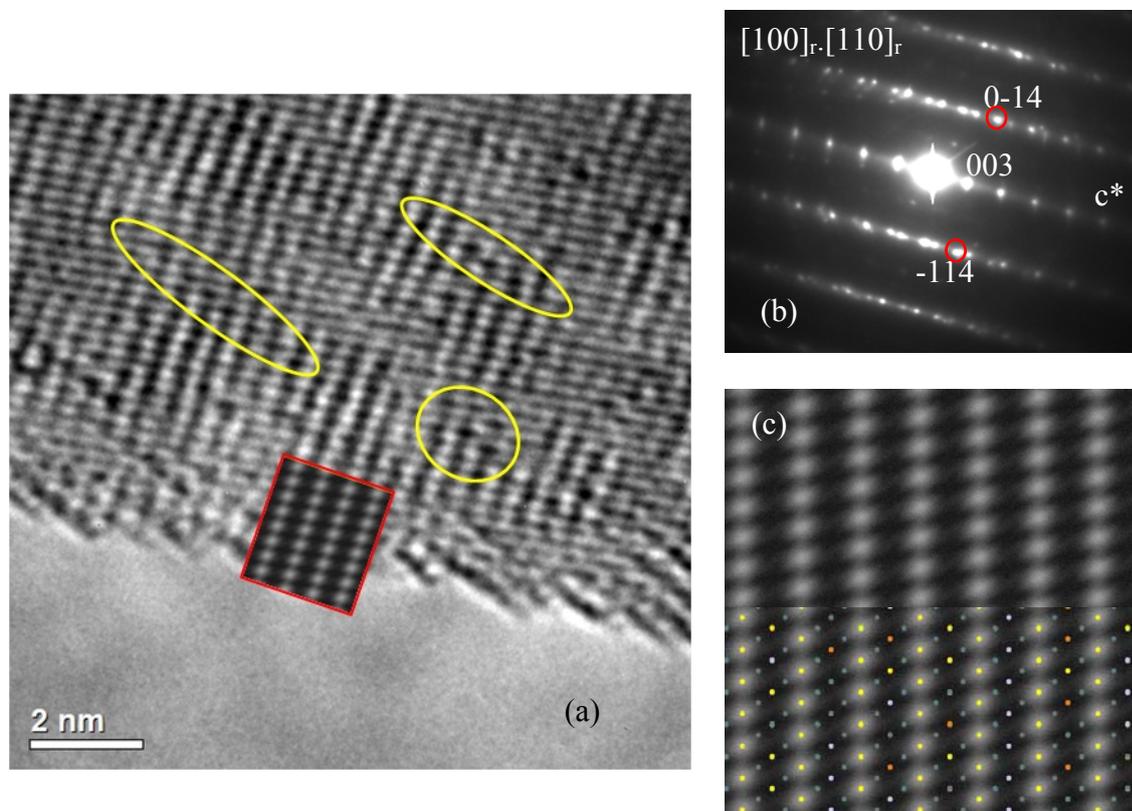


Figure III-13 : (a) Image expérimentale obtenue par MEHR sur un cristal en fin de charge avec le cliché de diffraction électronique correspondant (b). (c) Image calculée pour un modèle lamellaire avec le code d'interprétation du contraste

Pour vérifier ces hypothèses, nous avons simulé des images à partir de 6 modèles structuraux différents : les modèles rhomboédrique et monoclinique au début de la charge, ces deux mêmes modèles en fin de charge donc partiellement délithiés, un cinquième modèle en tenant compte d'une migration partielle des métaux de transition dans les couches de lithium lacunaires (3D) et un sixième modèle où cette migration se produit seulement à l'intérieur de la couche des métaux de transition (lamellaire). Pour ces deux modèles, 3D et lamellaire, nous avons considéré respectivement une défocalisation de 2 nm et 51 nm et une épaisseur de 4 nm dans les deux cas.

Dans le cas des modèles rhomboédrique et monoclinique, la délithiation a été traduite dans les calculs par une diminution du taux d'occupation des atomes de lithium. Dans le

cas des modèles de migration, une super-maille P1 a été décrite et la délithiation a été simulée en prélevant des atomes de lithium du modèle. Les images calculées ainsi que le code d'interprétation du contraste sont montrés dans la figure III-14.

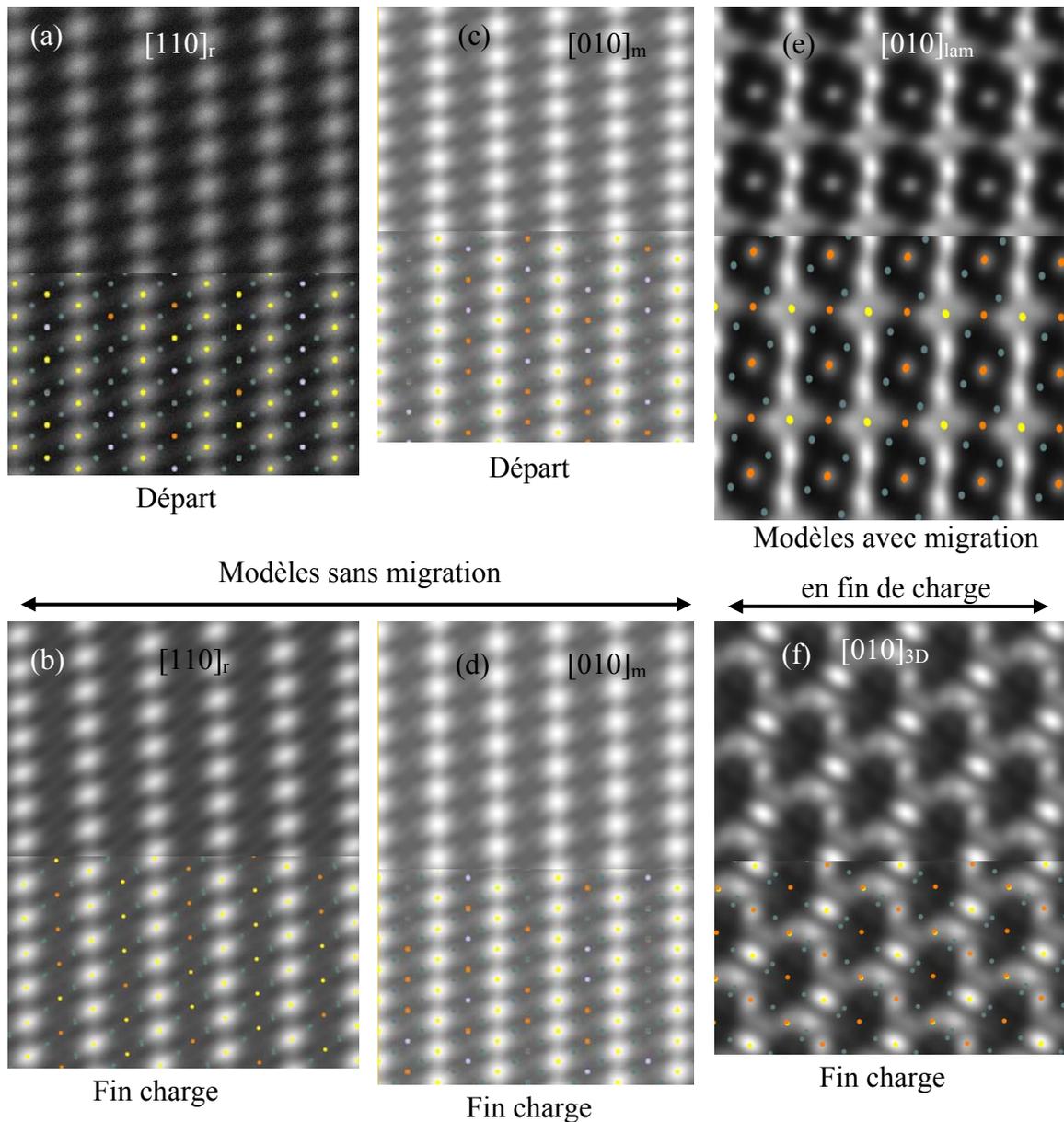
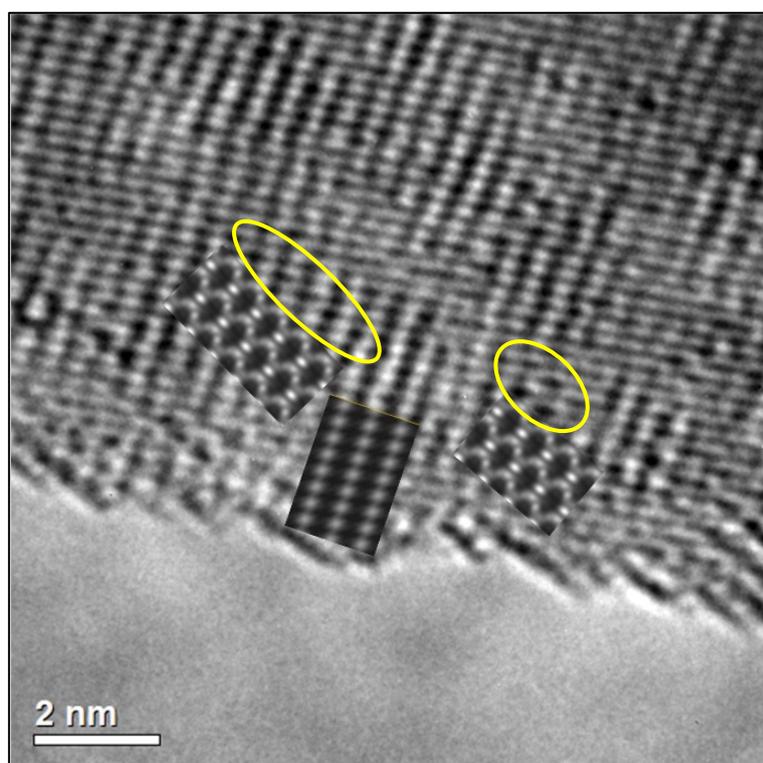


Figure III-14 : (a) et (b) images calculées à partir du modèle rhomboédrique, (c) et (d) images calculées à partir du modèle monoclinique pour respectivement le début et la fin de la charge. (e) image calculée en fin de charge en tenant compte d'une migration dans le feuillet et (f) image calculée pour une migration dans la couche de lithium en fin de charge

Compte-tenu de l'axe de zone d'observation et de la faible densité électronique des atomes de lithium, leur seule désintercalation (figure III-14 (c) et (d)) ne peut pas

expliquer les modifications observées dans les cercles jaunes dans le contraste MEHR expérimental (figure III-13). C'est seulement à partir des modèles de migration des métaux de transition, lamellaire et/ou 3D, que l'on peut expliquer ces modifications (figure III-15). Bien que l'accord entre les images simulées et l'image expérimentale ne soit pas entièrement satisfaisant, la migration lamellaire se traduit bien par l'apparition d'un contraste gris au niveau des couches des métaux de transition tandis que la migration 3D conduit à l'apparition d'un contraste ovale comme observé sur l'image expérimentale.



*Figure III-15 : Image obtenue par MEHR sur un cristal en fin de charge avec en encart des images simulées à partir des modèles lamellaire et 3D*

La désintercalation de lithium des couches des métaux de transition et plus particulièrement leur migration lamellaire conduisent à une diminution significative de l'ordre  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , comme observé par DRX et confirmé par diffraction électronique (DE) (voir figure III-16). De plus, la position des réflexions diffuses observées sur le cliché de diffraction (flèches rouges) en fin de charge n'est pas tout à fait la même qu'en début de charge (surstructure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ). En effet, en fin de charge, ces réflexions

peuvent être indexées en considérant l'axe de zone  $[010]$  du modèle 3D. Cependant elles sont trop faibles sur le cliché de diffraction expérimental pour pouvoir exploiter leur information à travers un traitement par transformée de Fourier de l'image MEHR.

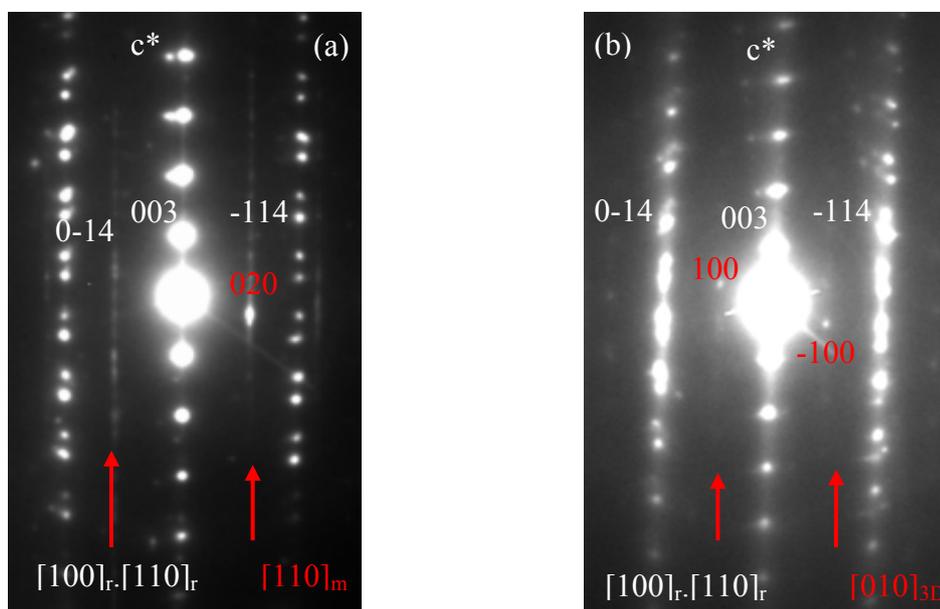


Figure III-16 : (a) DE obtenue à partir d'un cristal au début de la charge et (b) DE obtenue à partir d'un cristal en fin de charge

On peut donc conclure que lors de la première charge à haut potentiel, le matériau subit une transformation structurale, observable à différentes échelles.

### III. a. 3. Quels processus redox durant l'activation ?

Nous considérons un processus redox comme le fait de vider (oxydation) ou remplir (réduction) le réservoir électronique d'un matériau qu'est sa structure électronique. Ainsi, nous tenons compte du fait que chaque élément puisse participer dans un processus redox. D'un point de vue électrochimique, il y a visiblement deux processus différents qui interviennent durant la charge, respectivement avant et pendant le « plateau ». De plus, par DRX nous n'avons pas observé d'évolution du paramètre  $a$  pendant le « plateau », ce qui nous a amené à formuler deux hypothèses pour expliquer ce phénomène : soit il n'y a plus d'oxydation des métaux de transition, soit il y a un

autre phénomène structural qui compense la diminution de la liaison M-O lors de l'oxydation. Afin de déterminer si les métaux de transition continuent de s'oxyder pendant le « plateau », des études par XAS ont été réalisées durant la première charge du matériau sur la ligne SAMBA au synchrotron SOLEIL. Deux modes de collections ont été utilisés : le mode *operando* pour suivre l'évolution des spectres durant le fonctionnement de la cellule et le mode *ex-situ*.

Dans la littérature, il a été proposé que l'oxygène participe en tant que centre redox au processus électrochimique pendant le « plateau ». Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié le seuil K de l'oxygène par EELS en mode *ex-situ* sur un MET au laboratoire. Trois électrodes ont été étudiées : une électrode de départ, une électrode obtenue à 4,3 V juste avant le « plateau » et une électrode en fin de charge. Pour rappel, pour chaque électrode nous avons collecté une vingtaine de spectres sur différents domaines pour améliorer la statistique des mesures.

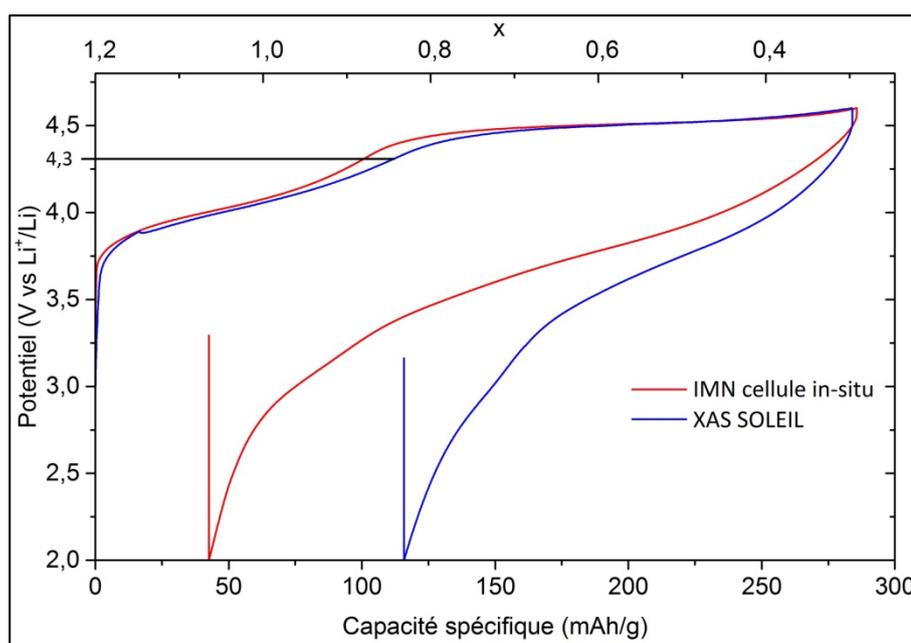


Figure III-17 : Cycle électrochimique d'une cellule in-situ cyclée à l'IMN et de la cellule *operando* utilisée au synchrotron pour les analyses XAS

Intéressons nous tout d'abord à l'électrochimie de la cellule ayant cyclé sous le faisceau pour les analyses par XAS. Les figures III-17 et III-18 représentent les courbes obtenues lors de l'analyse en mode *operando* de l'électrode. Au niveau de la charge, les

résultats sont bien reproductibles. En décharge, on constate que la courbe est différente mais l'allure globale reste identique. Les phénomènes électrochimiques observés pour les deux cellules, visibles sur les courbes dérivées correspondantes présentées en figure III-18, sont les mêmes, la différence est donc en terme de réintercalation de lithium qui est moins importante dans le cas de la cellule cyclée sous le rayonnement synchrotron.

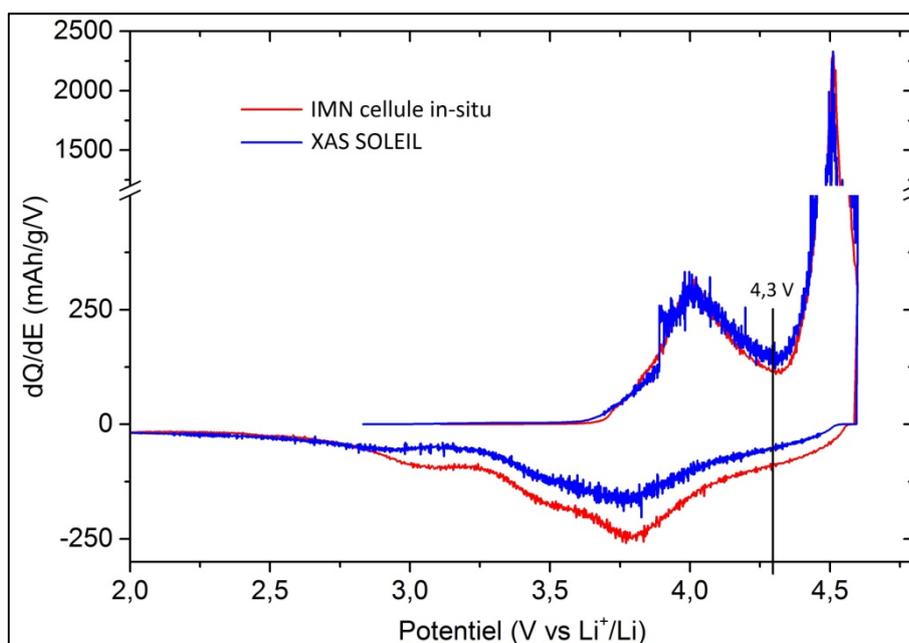


Figure III-18 : Courbes dérivées  $dQ/dV$  des cycles présentés sur la figure III-17

Pour l'analyse des résultats XAS, nous avons analysé les spectres obtenus pour l'électrode de départ, pour celui obtenu à 4,3 V, c'est-à-dire juste avant le début du « plateau » et pour celui de fin de charge. Nous nous sommes également intéressés à l'évolution de la position du maximum du seuil de chaque élément en fonction du nombre  $x$  de moles de lithium présent dans le matériau. Nous avons utilisé une vingtaine de spectres pour tracer cette évolution. Il est important de préciser que chaque métal de transition peut se comporter différemment notamment au niveau des déplacements.

Les figures III-19, III-20 pour le nickel et III-21 et III-22 pour le cobalt représentent respectivement les trois spectres et l'évolution de la position du maximum au seuil étudié. Pour ces deux éléments, sur les figures III-19 et III-21, on observe une nette différence entre le spectre de départ (courbe noire) et le spectre obtenu juste avant le

« plateau » (courbe rouge) alors qu'il y a peu de différence entre le spectre juste avant le « plateau » et le spectre obtenu en fin de charge (courbe bleue).

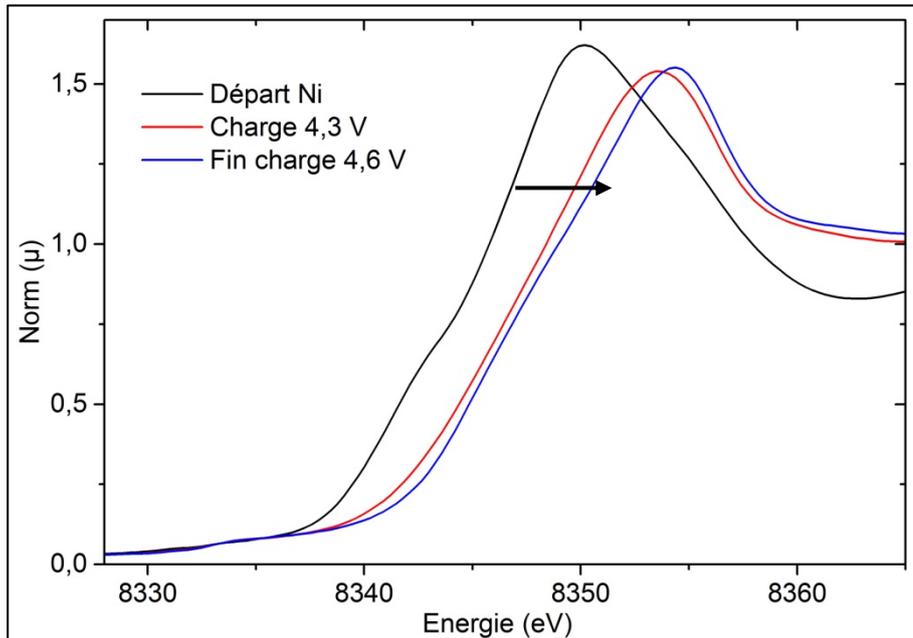


Figure III-19 : Seuil K du nickel obtenu par XAS lors de la première charge à haut potentiel

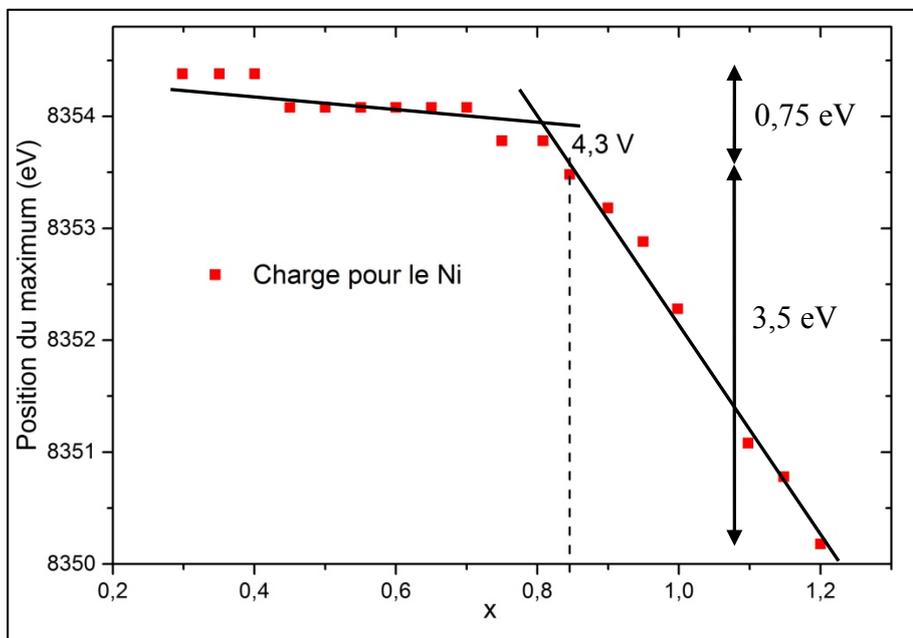


Figure III-20 : Variation de la position de la valeur maximale du saut au seuil K du nickel

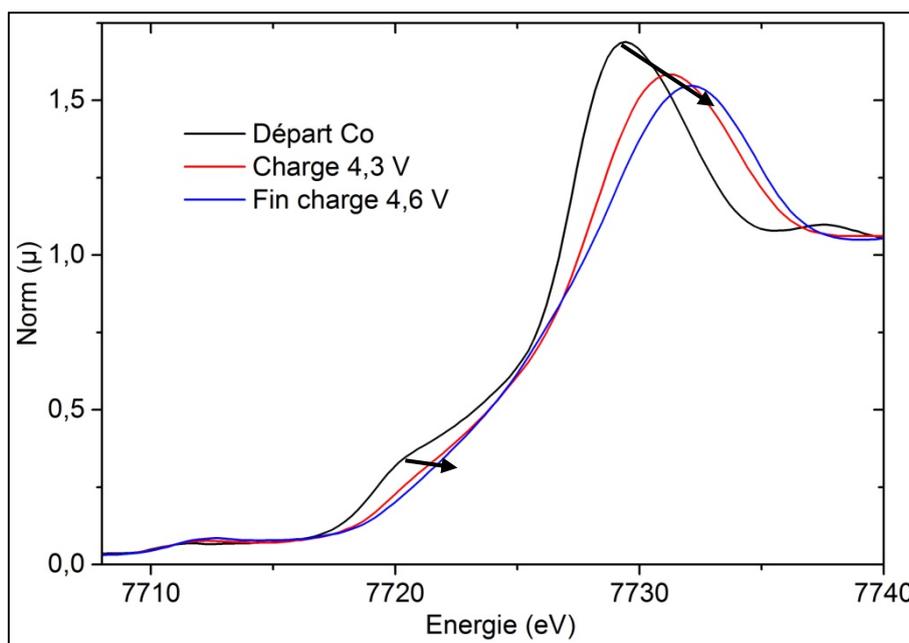


Figure III-21 : Seuil K du cobalt obtenu par XAS lors de la première charge à haut potentiel

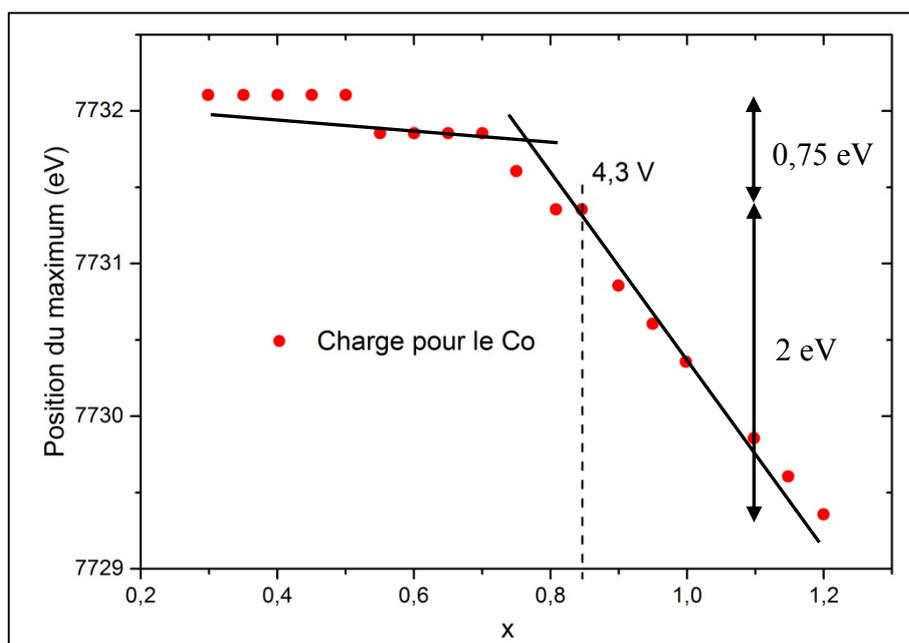


Figure III-22 : Variation de la position de la valeur maximale du saut au seuil K du cobalt

De même, entre le départ et juste avant le « plateau », la position du maximum au seuil est décalée vers de plus hautes énergies, d'environ 3,5 eV et 2 eV pour respectivement le nickel et le cobalt (figures III-20 et III-22). Par contre, il n'y a plus beaucoup de déplacements, seulement de 0,75 eV entre le début et la fin du « plateau »

pour ces deux éléments. Si l'on admet que la position de la raie blanche est directement reliée à l'état d'oxydation de l'élément, on peut conclure à une oxydation régulière du nickel et du cobalt jusqu'au « plateau » de potentiel, puis une quasi inactivité pendant ce phénomène.

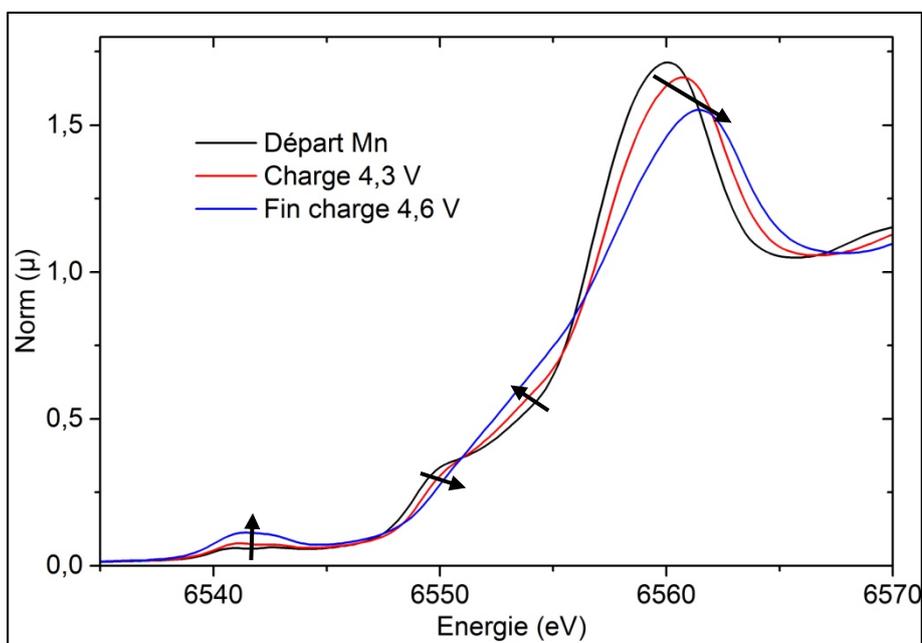


Figure III-23 : Seuil K du manganèse obtenu par XAS lors de la première charge

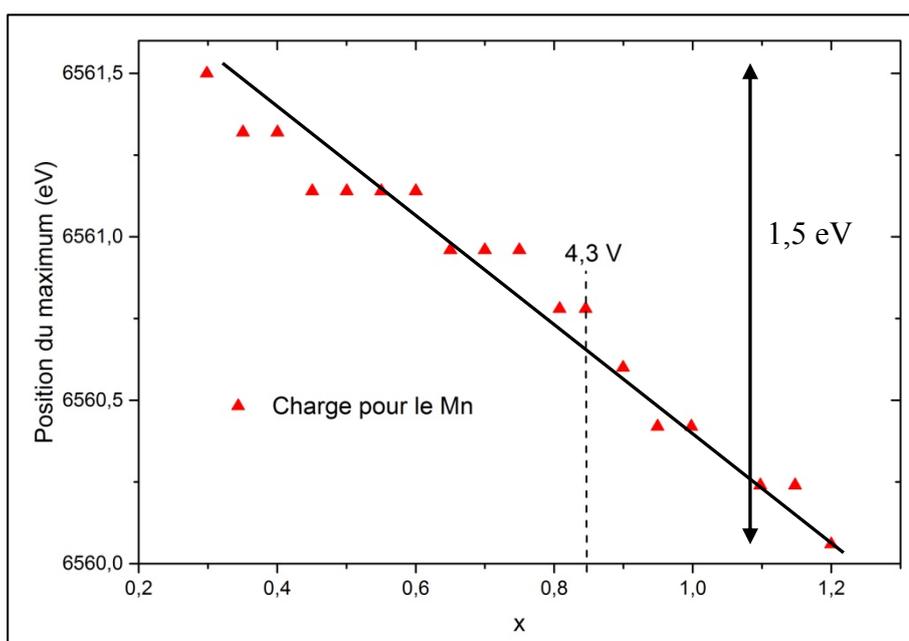


Figure III-24 : Variation de la position de la valeur maximale du saut au seuil K du manganèse

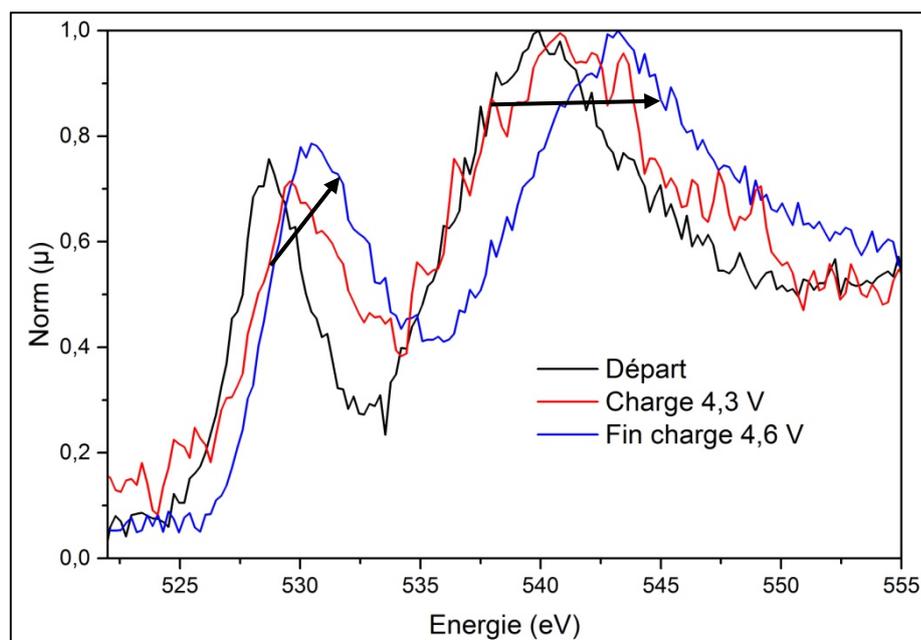


Figure III-25 : Seuil K de l'oxygène obtenu par EELS en mode ex-situ

Concernant le seuil K du manganèse, les spectres obtenus pour les trois états de charge sont représentés en figure III-23. On constate qu'il n'y a peu de différences entre la forme du spectre de départ (courbe noire) celle du spectre obtenu juste avant le « plateau » (courbe rouge). Une modification importante sur le manganèse intervient durant le « plateau » car les spectres avant et après ce phénomène ont une forme différente (respectivement en rouge et en bleu). Si l'on s'intéresse maintenant à la position maximale du seuil (figure III-24), on constate que ce maximum se déplace de manière continue durant la charge pour une variation totale de 1,5 eV. Il a été montré dans la littérature que même si le manganèse s'oxyde vers un état d'oxydation plus élevé, le déplacement pour 1 électron serait d'environ 2,5 eV au maximum<sup>[97]</sup>. D'après la variation des positions représentée sur la figure III-24, on peut conclure que le manganèse est oxydé tout au long du processus de charge de la batterie.

L'évolution du seuil K de l'oxygène (figure III-25) est également peu marquée entre le début de la charge (courbe noire) et l'électrode stoppée juste avant le « plateau » (courbe rouge). L'évolution sur ce seuil est plus importante entre le spectre obtenu juste avant le « plateau » par rapport au spectre obtenu en fin de charge (respectivement les courbes rouge et bleue). On observe un déplacement du seuil vers de plus hautes énergies ainsi qu'une augmentation du pré-seuil. Ces résultats sont en bon accord avec l'hypothèse que l'oxygène s'oxyde au sein du matériau pendant le « plateau ». On note

tout de même que sur la vingtaine de spectres obtenus en fin de charge, certains n'ont pas évolué par rapport au spectre juste avant le « plateau ». Ce résultat confirme l'aspect nano-composite du système : on peut supposer que pendant le « plateau », les oxygènes des domaines  $\text{LiMO}_2$  ne participent pas aux processus redox tandis que ceux des domaines  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  participent au mécanisme de compensation de charge.

Afin de vérifier si l'évolution des spectres du manganèse et de l'oxygène est due à une participation de ces éléments mais aussi à une modification de leur environnement local, des calculs DFT ont été réalisés en partant de la structure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  et une modélisation de spectres aux seuils K du manganèse et de l'oxygène a été effectuée.

Dans un premier temps, nous avons modélisé les spectres au seuil K du manganèse sans tenir compte d'une migration de cet élément, c'est-à-dire que nous avons uniquement retiré du lithium de la structure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Les spectres calculés pour la charge sans modification de la structure ne sont pas cohérents avec les observations expérimentales au seuil K du manganèse, notamment pour le spectre en fin de charge (figure III-26) où une augmentation de l'intensité de la raie blanche est observable. On note également sur ce spectre un pic vers 6433 eV (entouré en noir) qui n'apparaît pas sur le spectre expérimental.

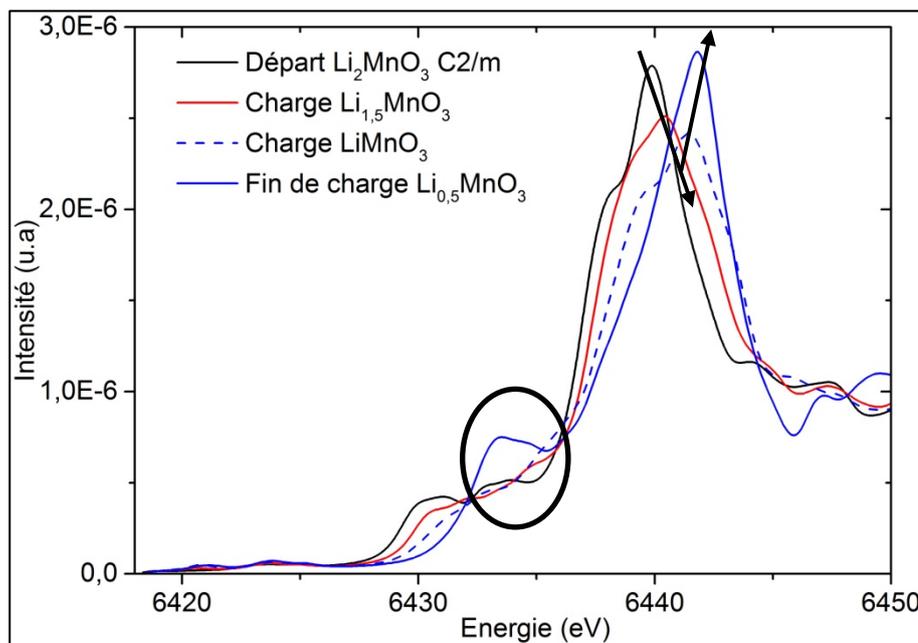


Figure III-26 : Modélisation du seuil K du manganèse sans migration de cet élément dans la structure

Des calculs DFT à partir du composé  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ont montré que pour une extraction d'environ 1 lithium de ce composé ( $\text{LiMnO}_3$ ), la structure la plus stable correspondrait à celle impliquant le comblement des lacunes de lithium par une migration du manganèse dans le feuillet  $^{[101]}$ . A partir de la composition  $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_3$  qui correspond à la fin de la charge du matériau surlithié, notre étude a également démontré que la structure la plus stable correspondrait à une migration du manganèse dans la couche de lithium, ce qui est conforté par nos résultats DRX et d'imagerie haute résolution.

Dans le but de modéliser les spectres aux seuils K du manganèse et de l'oxygène, nous avons utilisé les résultats de cette publication et les structures présentées en figures III-27, III-28 et III-29, respectivement la structure sans migration de manganèse, la structure avec une migration du manganèse au sein de son feuillet (modèle lamellaire 2D) et enfin une migration du manganèse dans la couche de lithium (modèle 3D).

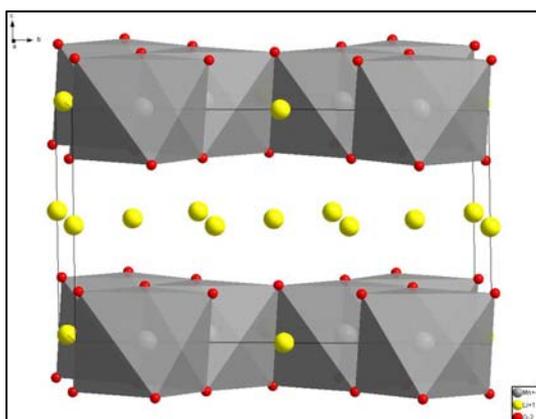


Figure III-27 : Structure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  sans migration du manganèse

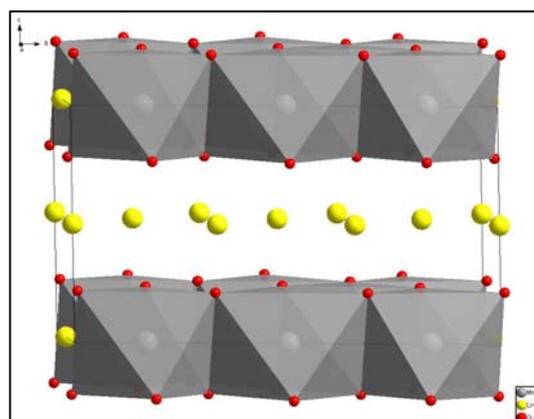


Figure III-28 : Structure avec une migration du manganèse au sein de son feuillet

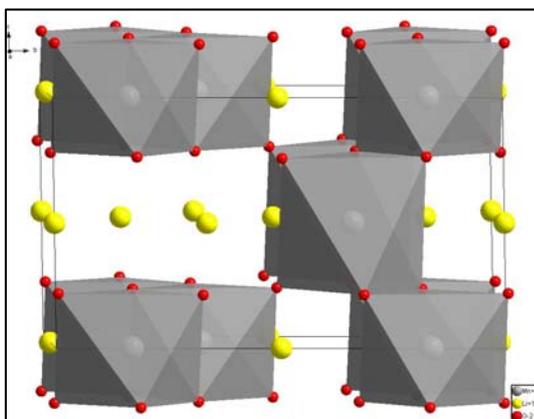


Figure III-29 : Structure avec une migration du manganèse dans la couche de lithium

Les figures III-30, III-31 et III-32 représentent respectivement l'évolution du seuil K du manganèse durant la charge (expérimentale), et celle modélisée tandis que sur la figure III-32 sont représentés les spectres de fin de charge expérimentaux et modélisés.

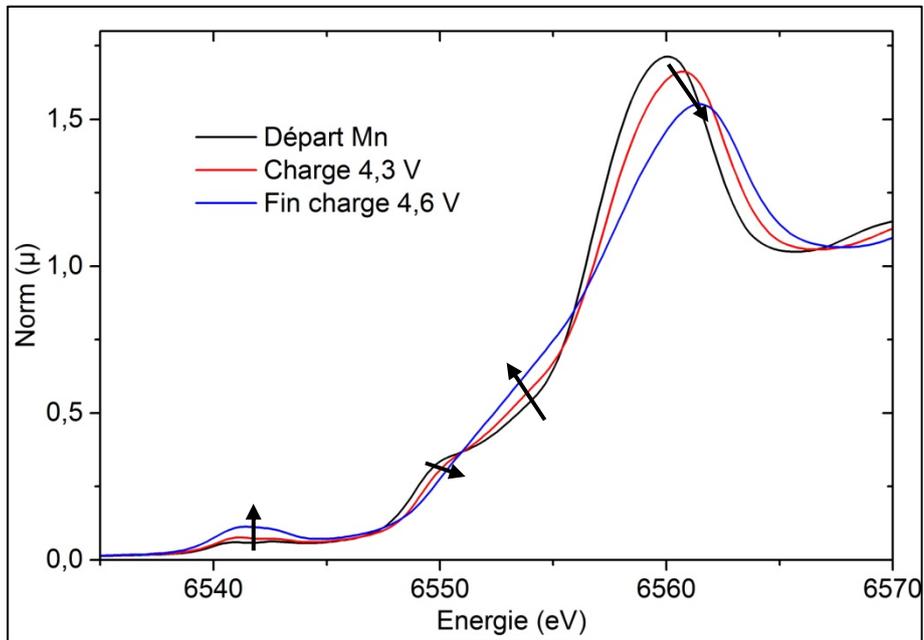


Figure III-30 : Représentation de l'évolution des spectres au seuil K du manganèse pendant la charge

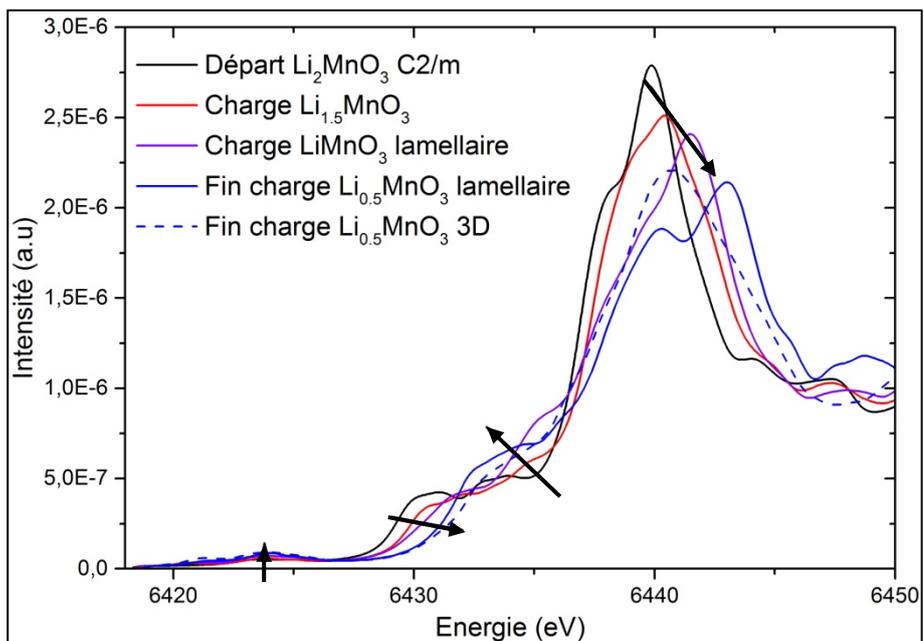


Figure III-31 : Evolution des spectres modélisés au seuil K du manganèse en tenant compte de la migration possible de cet élément dans son feuillet et dans la couche de lithium

Bien que la structure soit modifiée à partir de la composition  $\text{LiMnO}_3$  (appellation lamellaire 2D), les spectres évoluent conformément à l'observation expérimentale dans différentes parties du seuil, représentées par les flèches noires sur les figures III-30 et III-31. En fin de charge, c'est-à-dire  $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_3$ , nous avons considéré qu'au sein de la structure, des atomes de manganèse pouvaient se retrouver piégés dans la couche de lithium lors de leur migration (appellation 3D). En figure III-32, on constate que le spectre en fin de charge obtenu expérimentalement se situe entre les deux spectres modélisés pour  $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_3$  dans les deux structures. Ce résultat semble confirmer que le manganèse peut se retrouver dans les deux structures, lamellaire et 3D, comme nous avons pu l'observer notamment par imagerie haute résolution.

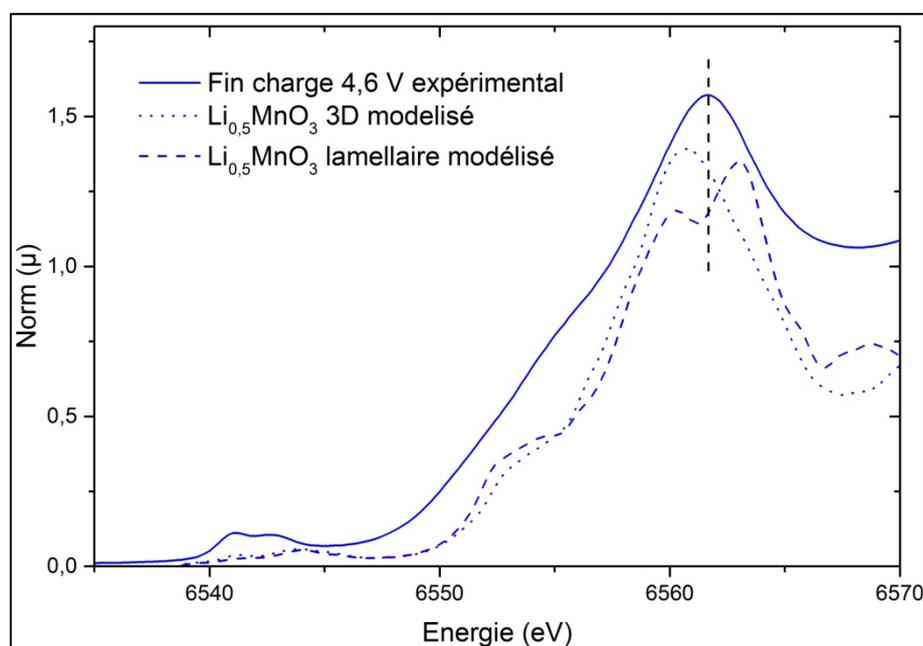


Figure III-32 : Représentation des spectres au seuil K du manganèse obtenus en fin de charge expérimentalement et par modélisation pour les deux migrations possible

L'évolution des spectres modélisés en fin de charge est plus marquée (intensité plus faible notamment) mais cela peut être expliqué par le fait que l'étude expérimentale est réalisée sur un matériau composite  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  selon les proportions : 0,6  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  - 0,4  $\text{Li}(\text{Mn}_{0,35}\text{Ni}_{0,425}\text{Co}_{0,225})\text{O}_2$  (soit 0,4 manganèse dans la structure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  et 0,14 dans la structure  $\text{LiMO}_2$ ) alors que les modèles que l'on utilise sont exclusivement issus de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  et pour lesquels un atome de manganèse va pouvoir

migrer par maille, ce qui suppose beaucoup de modifications pour l'ensemble du matériau.

Afin de vérifier la validité de ces modèles, nous avons également suivi l'évolution des spectres modélisés au seuil K de l'oxygène.

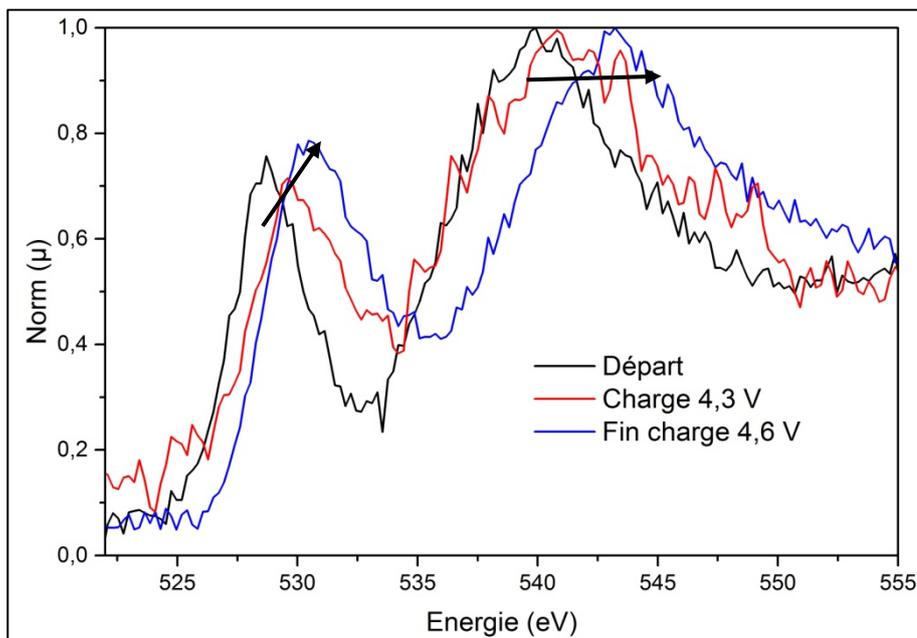


Figure III-33 : Evolution des spectres au seuil K de l'oxygène obtenus par EELS

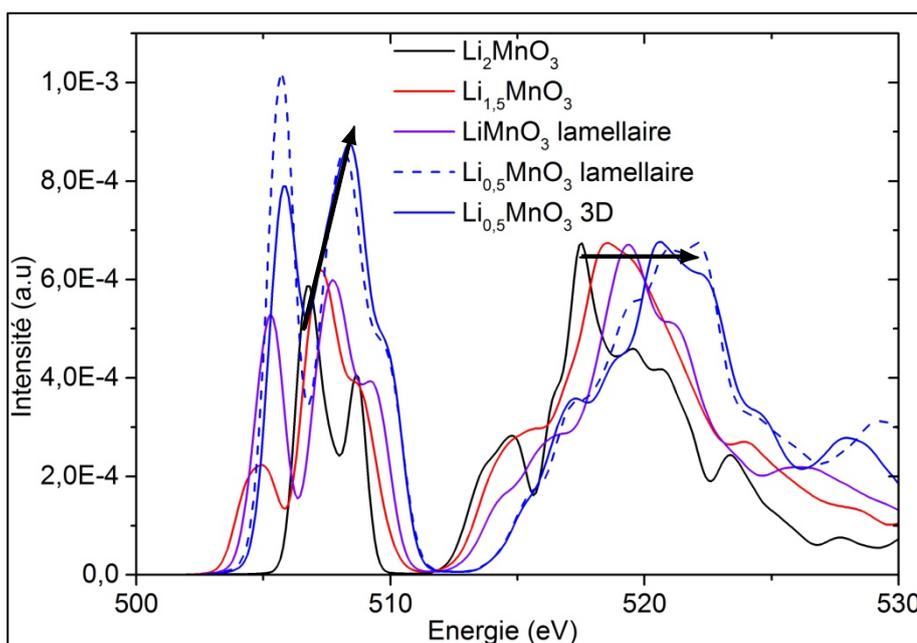


Figure III-34 : Evolution des spectres modélisés par DFT au seuil K de l'oxygène

Les figures III-33 et III-34 représentent respectivement cette évolution observée expérimentalement et l'évolution des spectres pour ce seuil en utilisant les structures qui modélisent bien le seuil K du manganèse.

Ces résultats, à la fois expérimentaux et théoriques, confirment bien la modification de la structure durant la charge, conformément avec l'ensemble des observations effectuées jusqu'à présent. On remarque tout d'abord que les deux spectres modélisés (lamellaire et 3D) en fin de charge sont assez proches, ce qui peut s'expliquer du fait que les atomes d'oxygène sont peu modifiés entre les deux structures. Le déplacement observé sur les spectres modélisés au seuil K de l'oxygène est en bon accord avec le déplacement observé expérimentalement sur le spectre en fin de charge par EELS (figure III-35). On note notamment que le maximum du seuil K de l'oxygène se situe à une énergie assez similaire entre le spectre expérimental et les deux spectres modélisés.

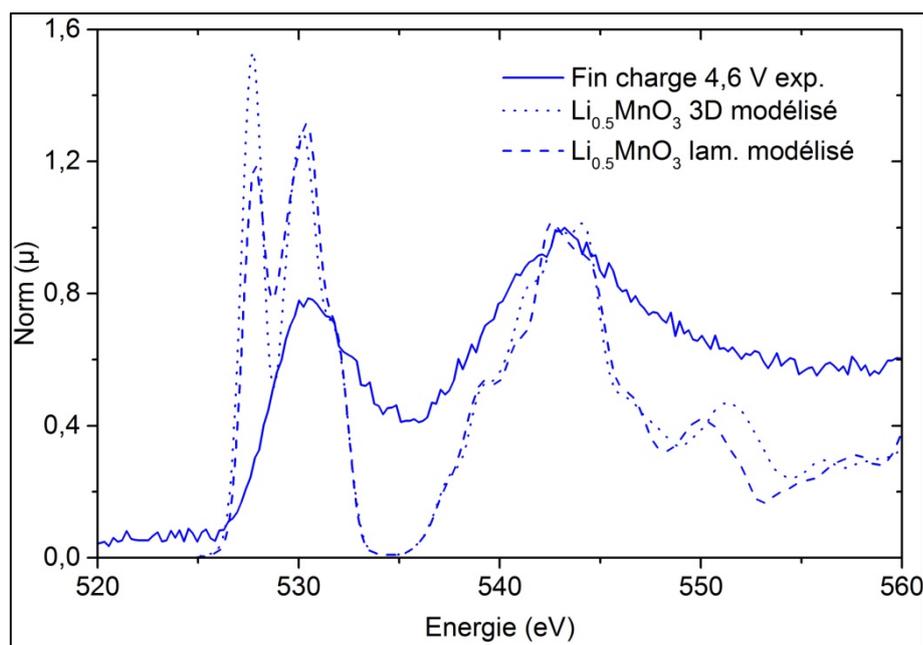


Figure III-35 : Spectres obtenus expérimentalement en fin de charge et par modélisation

A la suite de cette étude, nous nous sommes intéressés à la partie EXAFS du signal. Pour chaque seuil, nous avons représenté la fonction de distribution radiale (FDR) dans l'espace des R ainsi que le signal EXAFS filtré sur les deux premières sphères. Les figures III-36 et III-37, III-38 et III-39, III-40 et III-41 représentent ces deux graphes pour respectivement les seuils K du nickel, du cobalt et du manganèse. Tout comme

pour l'évolution du XANES, la partie EXAFS des seuils K du nickel et du cobalt est plus modifiée avant le « plateau ». Très peu de changements sont observables pendant le « plateau ».

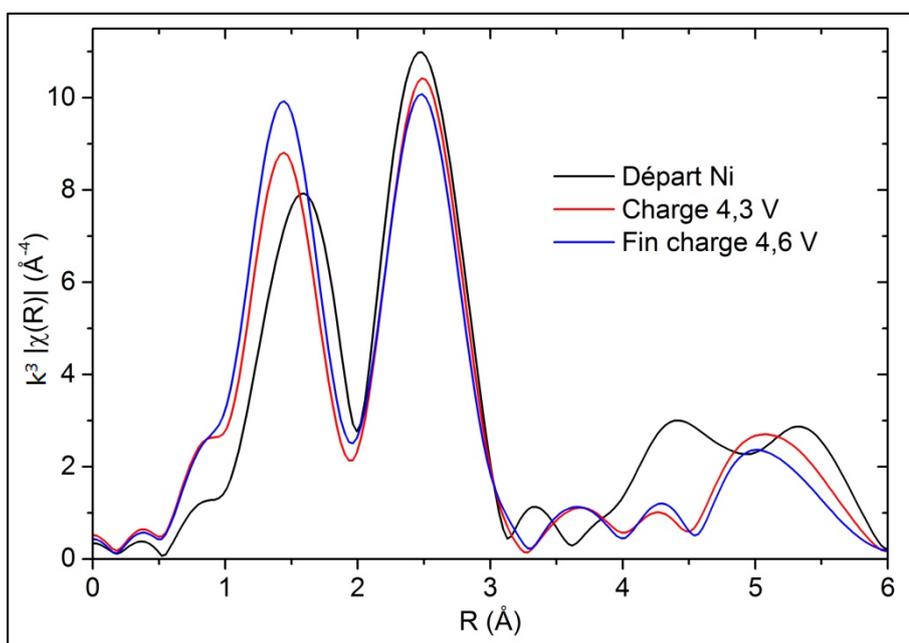


Figure III-36 : Fonction de distribution radiale du nickel obtenue par XAS

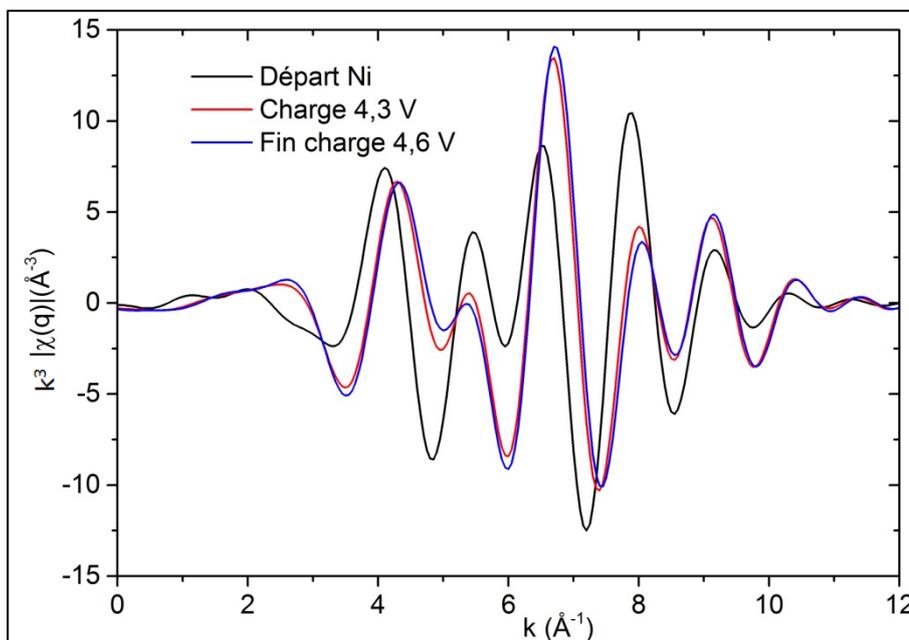


Figure III-37 : EXAFS filtré des deux premières sphères de coordination au seuil K du nickel en charge

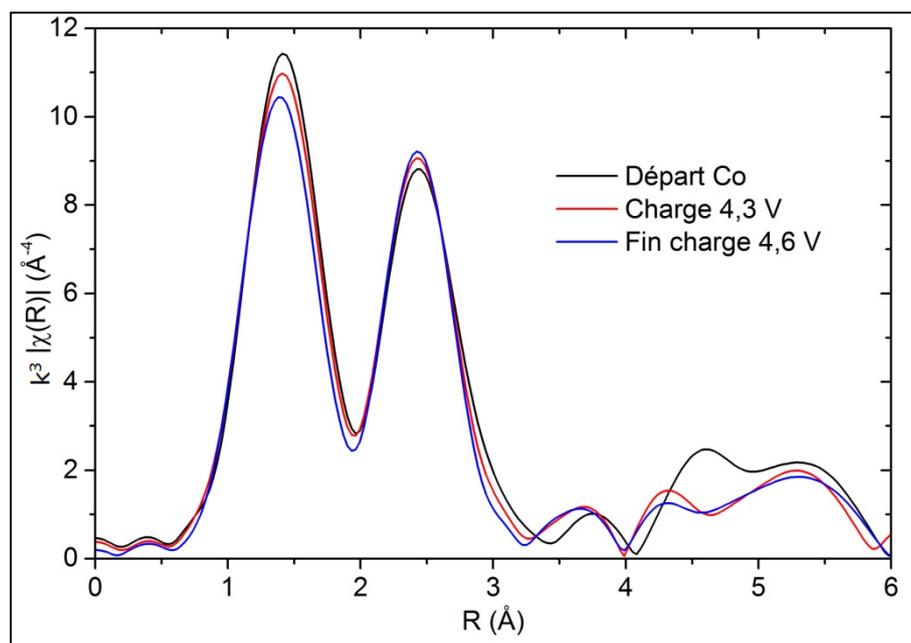


Figure III-38 : Fonction de distribution radiale du cobalt obtenu par XAS

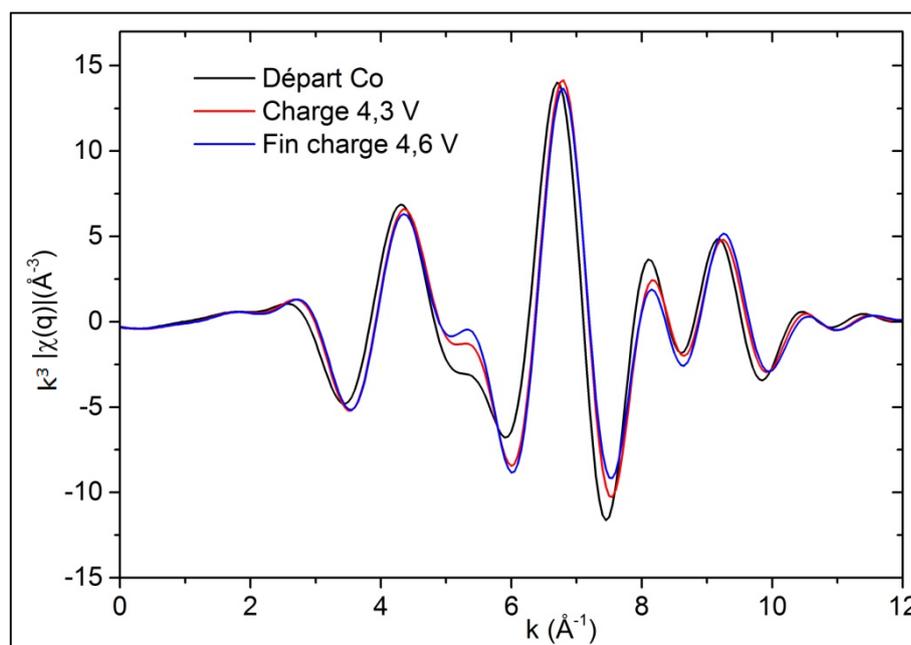


Figure III-39 : EXAFS filtré des deux premières sphères de coordinence au seuil K du cobalt en charge

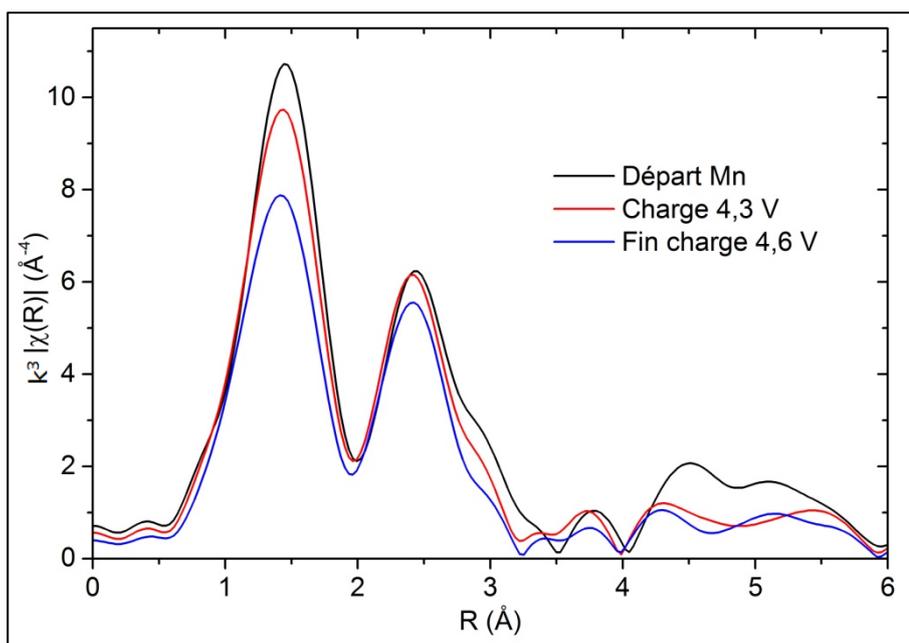


Figure III-40 : Fonction de distribution radiale du manganèse obtenu par XAS

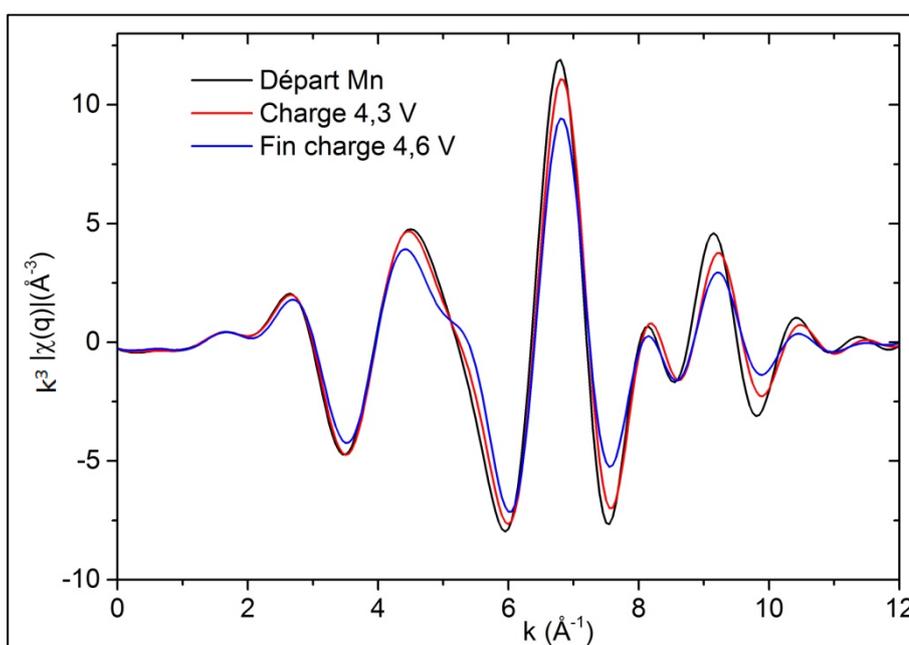


Figure III-41 : EXAFS filtré des deux premières sphères de coordination au seuil K du manganèse en charge

A l'inverse, le seuil K du manganèse présente peu de différences avant le « plateau » tandis qu'il évolue plutôt durant ce « plateau ». Ces observations ont été confirmées par l'affinement des signaux EXAFS sur ces deux premières sphères de coordination.

### III. a. Etude du premier cycle à haut potentiel : le cycle d'activation du matériau

Les principaux résultats de l'affinement des spectres EXAFS des seuils K du nickel, du cobalt et du manganèse sont repris dans les tableaux III-4, III-5 et III-6. Pour réaliser ces modélisations, nous sommes partis du modèle structural affiné par la méthode Rietveld pour le matériau de départ (lamellaire avec un groupe d'espace R-3m,  $a = 2,8554 \text{ \AA}$  et  $c = 14,254 \text{ \AA}$ ).

Echantillons	Rfactor	$E_0$ (eV)	Ni-O ( $\text{\AA}$ )	$\sigma$ ( $10^{-3}$ )	Ni-M ( $\text{\AA}$ )	$\sigma$ ( $10^{-3}$ )
Départ	0,019	8342(1)	2,04(1)	4,6(13)	2,888(8)	4,3(4)
Charge 4,3 V	0,007	8342	1,909(5)	5,6(7)	2,862(3)	4,6(3)
Fin charge 4,6 V	0,007	8342	1,903(4)	5,1(6)	2,858(3)	5,3(3)

Tableau III-4 : Principaux résultats de la simulation EXAFS au seuil K du nickel

Echantillons	Rfactor	$E_0$ (eV)	Co-O ( $\text{\AA}$ )	$\sigma$ ( $10^{-3}$ )	Co-M ( $\text{\AA}$ )	$\sigma$ ( $10^{-3}$ )
Départ	0,012	7720(1)	1,923(6)	2,8(6)	2,848(4)	5,8(7)
Charge 4,3 V	0,013	7720	1,899(8)	3,5(8)	2,834(5)	5,8(7)
Fin charge 4,6 V	0,011	7720	1,898(7)	3,9(8)	2,837(6)	6,1(5)

Tableau III-5 : Principaux résultats de la simulation EXAFS au seuil K du cobalt

Echantillons	Rfactor	$E_0$ (eV)	Mn-O ( $\text{\AA}$ )	$\sigma$ ( $10^{-3}$ )	Mn-M ( $\text{\AA}$ )	$\sigma$ ( $10^{-3}$ )
Départ	0,025	6552(1)	1,913(5)	2,6(6)	2,864(4)	6,2(5)
Charge 4,3 V	0,026	6552	1,907(7)	3,7(8)	2,850(4)	7,1(6)
Fin charge 4,6 V	0,025	6552	1,905(9)	5,4(8)	2,864(5)	7,9(5)

Tableau III-6 : Principaux résultats de la simulation EXAFS au seuil K du manganèse

Comme expliqué dans le chapitre précédent, pour réaliser ces affinements et étudier l'évolution de la distance M-O, M-M et le facteur de Debye-Waller  $\sigma$ , nous avons fixé le nombre de voisins à 6 et nous avons fixé le  $E_0$  après l'avoir déterminé sur l'affinement de l'électrode de départ.

Pour les seuils K du nickel et du cobalt, on observe une diminution des distances M-O et M-M avant le « plateau » sans que le facteur de Debye-Waller n'augmente. Durant le « plateau », il n'y a pas d'évolution au niveau des distances ni du facteur de Debye-Waller. Les variations du paramètre  $a$  obtenu en DRX sont de l'ordre de  $0,02 \text{ \AA}$ , ce qui est en bon accord avec les variations observées par EXAFS sur la distance M-M. Concernant le seuil K du manganèse, il n'y a pas de modifications des distances Mn-O

et Mn-M durant la charge, ce sont uniquement les facteurs de Debye-Waller qui augmentent. Cette observation conforte l'hypothèse d'une modification de l'environnement local du manganèse avec notamment des migrations possibles pour cet élément durant le « plateau ».

Pour résumer, durant la première partie de la charge, c'est-à-dire avant le « plateau », jusqu'à 4,3 V, les mécanismes structuraux et électroniques se produisent comme dans le cas d'un matériau lamellaire stœchiométrique. En effet, par DRX nous avons observé une évolution des paramètres de maille identique à celle d'un matériau de type  $\text{LiMO}_2$  et les études par XAS et EELS ont confirmé que le nickel et le cobalt ainsi qu'une partie du manganèse s'oxydent jusqu'au début du « plateau ». Pendant le « plateau » électrochimique, une migration partielle de métaux de transition dans la couche de lithium (3D) se produit, migration qui a été visualisée par MET. Cette migration peut expliquer la diminution du paramètre  $c$  tandis que le paramètre  $a$  n'évolue pas durant le « plateau ». Une deuxième migration peut se produire, celle du manganèse dans la couche des métaux de transition (2D), conservant le caractère lamellaire du matériau. Par XAS et EELS, nous pouvons affirmer que le nickel et le cobalt ne participent plus en tant que processus redox durant le « plateau », c'est majoritairement l'oxygène ainsi que le manganèse qui fournissent les électrons. Il a également été confirmé par XAS couplé à des modélisations DFT que c'est essentiellement le manganèse qui migre dans la couche des métaux de transition et dans la couche de lithium.

La transformation structurale qui accompagne la disparition de l'ordre  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  lors du « plateau » conduit à de nouveaux environnements pour les métaux de transition. En conséquence, les processus redox les concernant peuvent intervenir en décharge à des potentiels différents de ceux observés en charge. Intéressons nous maintenant à l'évolution de la structure et aux processus électrochimiques en décharge.

III. a. 4. Quels changements pour la décharge ?

A la suite des migrations possible du manganèse à la fois dans son feuillet mais aussi dans la couche de lithium durant la charge, l'électrochimie du matériau en décharge est différente de ce qu'elle était lors de la première charge.

Lors de la décharge, présentée en figure III-42, le matériau restitue environ 225 mAh/g, ce qui correspond à 0,71 lithium réinséré dans le matériau, l'efficacité coulombique étant égale à 82,9 %, cela correspond à une perte de 0,15 lithium durant la décharge.

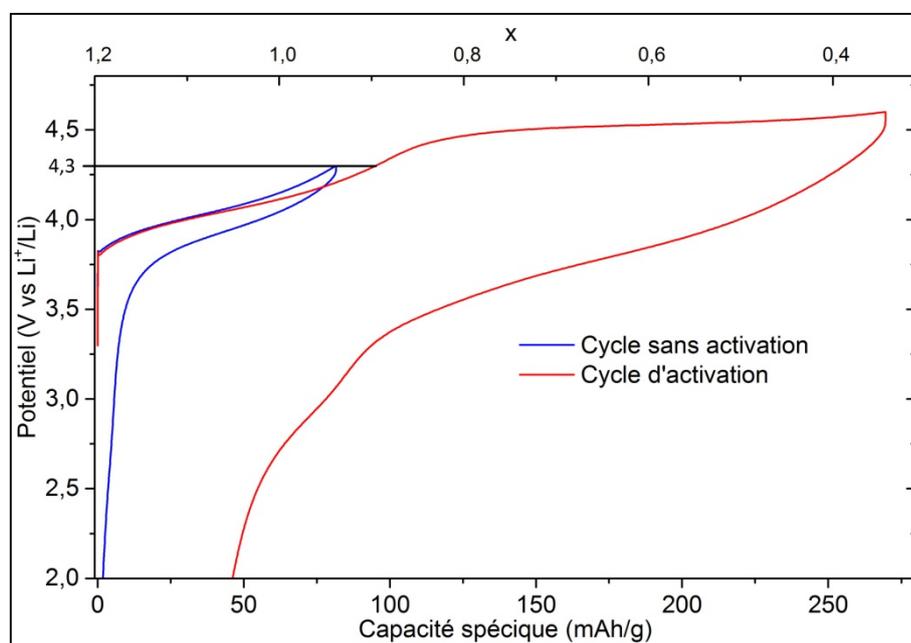


Figure III-42 : cycle électrochimique à haut potentiel pour activer le matériau

Cette décharge ne possède pas de « plateau » comme durant la charge. De plus, de nouveaux phénomènes interviennent en fin de décharge, centrés vers 3,5 V et 2,95 V, facilement observables sur la figure III-43. Pour la suite des études, des matériaux à deux potentiels bien définis (avant et après un phénomène électrochimique) ont été analysés en décharge : 3,6 V et 3,2 V. Ces observations permettent d'avancer que le cycle électrochimique est irréversible lors de l'activation, la décharge est bien différente de la charge. Ceci n'est pas observé si le cycle ne passe pas par l'étape d'activation, c'est-à-dire si l'on impose par exemple un potentiel de coupure à 4,3 V en charge.

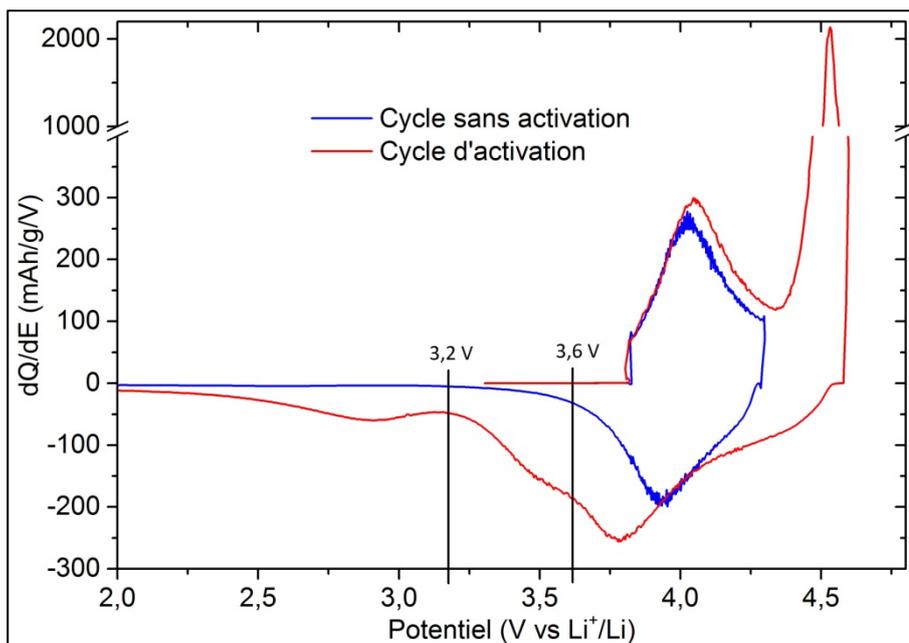


Figure III-43 : Nouveaux phénomènes en décharge après l'activation à haut potentiel

Si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution des diagrammes DRX durant la décharge, présentée sur les figures III-44 et III-45, on constate tout d'abord qu'il n'y a plus d'évolution des intensités des réflexions dues à l'ordre cationique. La réflexion  $(020)_M$  revient néanmoins à sa position de départ. A la fin de la décharge, les réflexions dues à cet ordre sont toujours présentes, mais beaucoup moins intenses que celles du matériau de départ ( $R_i = 0,8\%$  contre  $3\%$  au départ). Néanmoins, le rapport des intensités  $R_i$  n'est pas utilisable de manière quantitative puisque l'intensité de la réflexion principale de la surstructure monoclinique est très faible, ce qui augmente considérablement l'erreur sur la mesure. Il est tout de même possible d'affirmer que l'ordre cationique diminue de manière irréversible pendant la charge puisqu'il ne se reforme pas pendant la décharge. Malgré tout, le taux de microdéformation présenté dans le tableau III-7 que l'on peut considérer comme un lien avec l'évolution de la microstructure du matériau diminue durant la décharge, ce qui implique une réorganisation de la structure cristalline de manière à obtenir un matériau plus ordonné en fin de décharge. Afin d'expliquer ce phénomène, il est possible d'envisager que lors de la relithiation, les métaux de transition migrent à nouveaux dans leur couche initiale mais ils vont occuper les sites vacants des ions lithium qui sont partis durant la charge, puisque l'ordre cationique ne se reforme pas. On peut également supposer que les différentes migrations qui se produisent durant la charge peuvent entraîner des modifications sur les empilements des

feuilletés ce qui aurait pour conséquence de supprimer l'ordre à grande distance de la surstructure, la rendant indétectable par DRX.

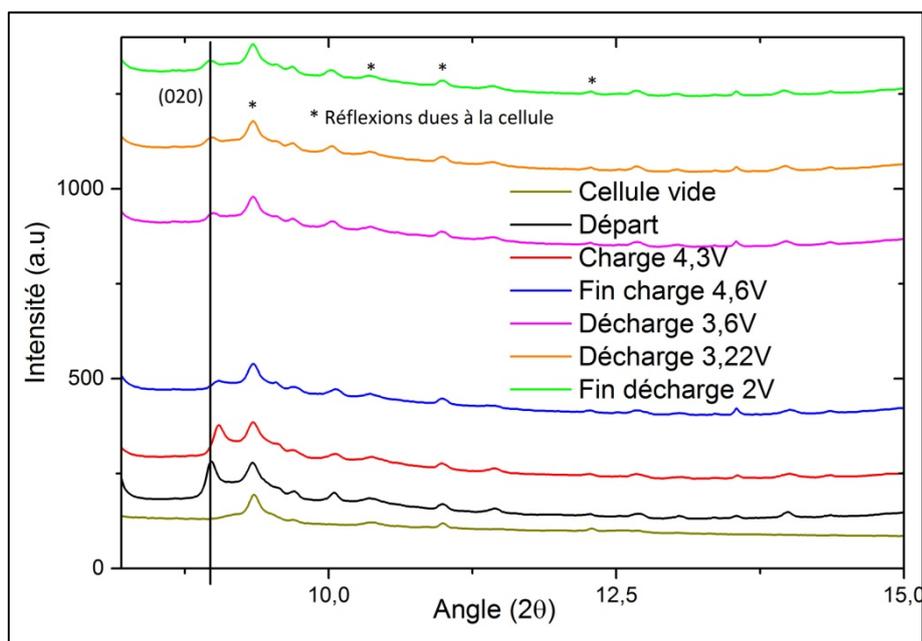


Figure III-44 : Evolution des réflexions dues à la surstructure durant le cycle d'activation

Concernant l'évolution des paramètres de mailles (figure III-45), le paramètre  $a$  augmente tout au long de la décharge, ce qui signifie que la distance entre deux métaux de transition voisins au sein de la même couche augmente. Il est possible d'interpréter cette observation par une réduction des métaux de transition tout au long de la décharge.

En ce qui concerne le paramètre  $c$ , il augmente au début de la décharge, pour des valeurs de  $x$  entre 0,3 et 0,45. Dans un second temps, le paramètre  $c$  diminue de  $x = 0,45$  jusqu'à la fin de la décharge ( $x = 1$ ). On peut supposer qu'au début de la décharge, les métaux de transition migrent de la couche de lithium vers leur couche initiale, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus sur l'évolution du taux de microdéformation (tableau III-7), ce qui aura pour effet d'augmenter les forces de répulsion entre deux couches et donc le paramètre  $c$ . Il est également possible que l'effet de la taille soit prédominant sur l'effet électrostatique. Le lithium étant le plus gros élément de la structure, la relithiation peut conduire à une augmentation du paramètre de maille. Dès lors que cette modification structurale a été effectuée, le matériau se comporte comme un matériau lamellaire et l'intercalation du lithium en

décharge va réduire les forces de répulsion entre deux couches, ce qui va avoir pour effet de diminuer le paramètre  $c$ .

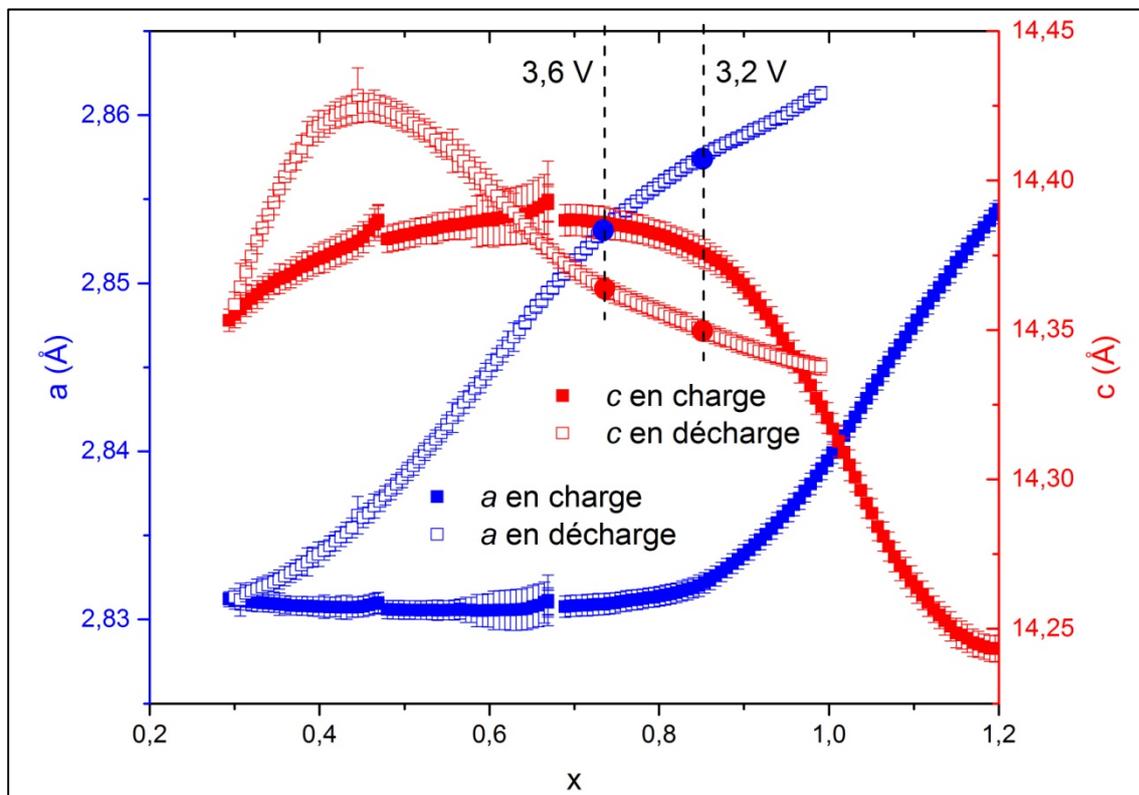


Figure III-45 : Evolution des paramètres de maille obtenus par affinement Le Bail dans le groupe d'espace  $R-3m$  lors de la décharge

Echantillons	a (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Taux de microdéformation	R <sub>wp</sub>
Départ	2,8566(7)	14,253(8)	100,73(7)	0,04(6)	7,94
Fin charge (4,6 V)	2,8353(8)	14,40(1)	100,26(9)	0,40(6)	7,67
Décharge 3,65 V	2,8525(7)	14,419(9)	101,70(8)	0,21(6)	7,98
Fin décharge (2 V)	2,8676(6)	14,353(7)	102,22(6)	0,18(5)	7,88

Tableau III-7 : Quelques résultats des affinements des diagrammes DRX obtenus par la méthode de Le Bail, utilisant le groupe d'espace  $R-3m$  (JANA)

En fin de décharge, les cristaux présentent à nouveau de manière générale un empilement de couches régulier (figure III-46 (a)). Les domaines de cohérence de

diffraction sont à nouveau suffisamment grands ce qui explique la diminution du taux de microdéformation. L'image calculée selon axe de zone  $[120]_r$  pour une défocalisation de 45 nm et un épaisseur de 4 nm est montrée en encart. Les couches de lithium apparaissent comme des lignes blanches. Cependant, quelques défauts comme ceux observés en fin de charge sont encore présents (encadré rouge sur la figure III-46 (b)) même s'ils sont généralement moins observés.

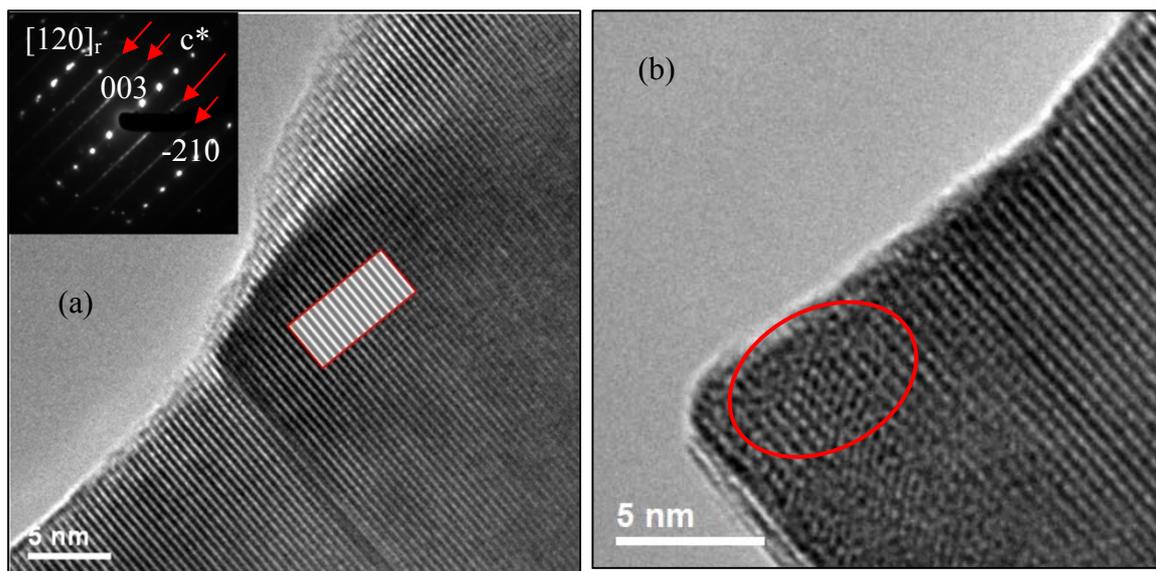


Figure III-46 : (a) Image d'un cristal obtenue par MEHR en fin de décharge ; (b) observation de défauts sur certains cristaux

On constate également sur le cliché de diffraction électronique que les réflexions dues à la surstructure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  sont toujours observées en fin de décharge (encart de la figure III-46(a)).

L'ensemble de ces résultats indique que la transformation structurale irréversible qui se produit durant le « plateau » correspond à une diminution de l'ordre de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  à grande échelle, mais les défauts qui apparaissent en charge sont moins visibles en fin de décharge. Lors du premier cycle, il y a donc une certaine réversibilité de la migration du manganèse dans la couche de lithium, mais il est peu probable que le retour du manganèse dans la couche des métaux de transition se fasse sur le même site qu'à son départ car l'ordre  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ne se reforme pas.

A la suite de ces observations, il nous faut répondre à deux questions :

- Quels éléments participent au processus redox ?
- Quel(s) élément(s) est affecté par la transformation structurale irréversible ?

Comme il a été présenté au début de cette partie, l'électrochimie en décharge est différente de celle de la charge et de nouveaux processus électrochimiques sont observés. De plus, il y a eu une transformation structurale irréversible au sein du matériau, ce qui peut induire des modifications sur les processus redox.

Si l'on s'intéresse à nouveau au cycle électrochimique réalisé durant l'étude pour l'analyse XAS en mode *operando* sur SAMBA, on constate que durant la décharge, la réintercalation de lithium est moins importante par rapport à un cycle électrochimique effectué à l'IMN (figure III-47). Néanmoins, les courbes de capacité incrémentale présentées en figure III-48 indiquent que les processus électrochimiques sont identiques mais moins intenses dans le cas de l'expérience à SOLEIL. Les résultats des analyses XAS sont donc pertinents, même si le dernier phénomène électrochimique est légèrement décalé vers un plus bas potentiel (centré vers 2,8 V).

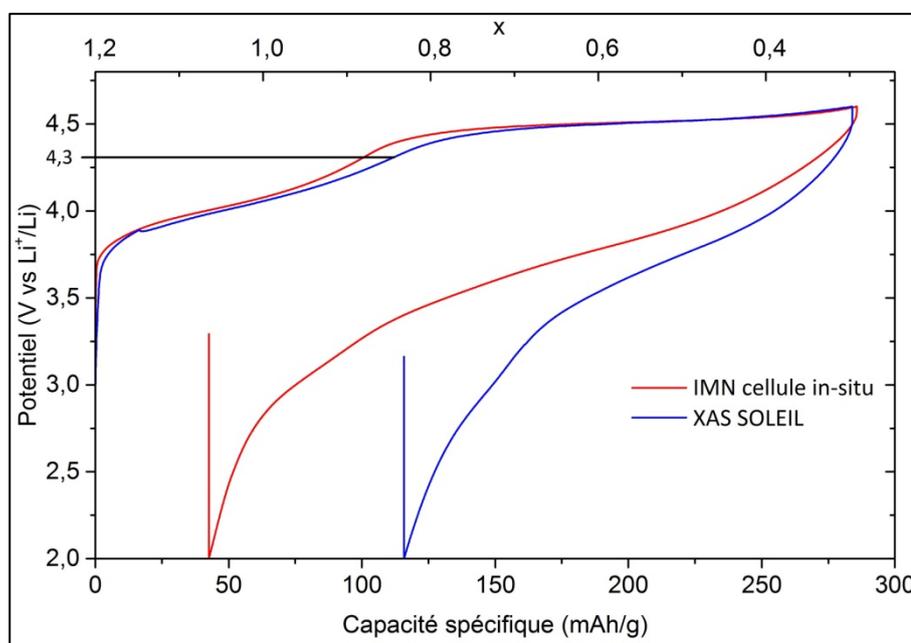


Figure III-47 : Comparaison de l'électrochimie de la cellule in-situ à l'IMN et sur SAMBA

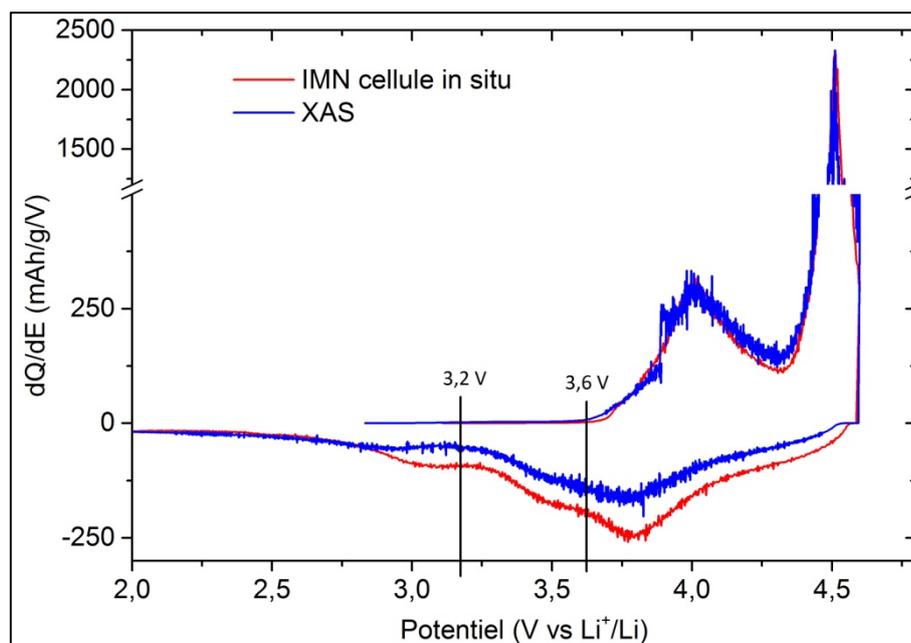


Figure III-48 : Courbes dérivées  $dQ/dV$  présentées à la figure III-47

Les spectres sélectionnés pour cette étude aux seuils K du nickel, du cobalt et du manganèse à 3,6 V et à 3,2 V correspondent aux spectres avant et après un phénomène électrochimique, repérés à l'aide des courbes de capacité incrémentale présentées au début de cette partie. Pour cette étude, les compositions aux différents états de décharge sont les suivantes :  $\text{Li}_{0,3}\text{MO}_2$ ,  $\text{Li}_{0,57}\text{MO}_2$ ,  $\text{Li}_{0,69}\text{MO}_2$  et  $\text{Li}_{0,83}\text{MO}_2$  pour respectivement la fin de la charge, l'électrode à 3,6 V, l'électrode à 3,2 V et en fin de décharge. Cela signifie que l'on a une réintercalation de 0,27 lithium, de 0,12 lithium et de 0,14 lithium lors des trois phénomènes en décharge. Tout comme pour la charge, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la position du maximum du seuil durant la décharge.

Les figures III-49 et III-50 pour le seuil K du nickel et les figures III-51 et III-52 pour le seuil K du cobalt représentent respectivement l'évolution des spectres durant la décharge et celle des positions du maximum du seuil en fonction du nombre  $x$  de moles de lithium dans le matériau. On constate tout d'abord que pour ces deux éléments, le spectre évolue tout au long de la décharge, jusqu'à approcher celui obtenu à partir du matériau de départ, le spectre en fin de décharge (courbe verte) étant très similaire à celui de départ (courbe noire). On remarque également que le maximum au seuil se déplace vers de plus basses énergies tout au long de la décharge jusqu'à retrouver sa position de départ. On peut donc considérer que la transformation structurale

irréversible qui se produit durant la charge n'a pas affecté la réductibilité de ces deux éléments.

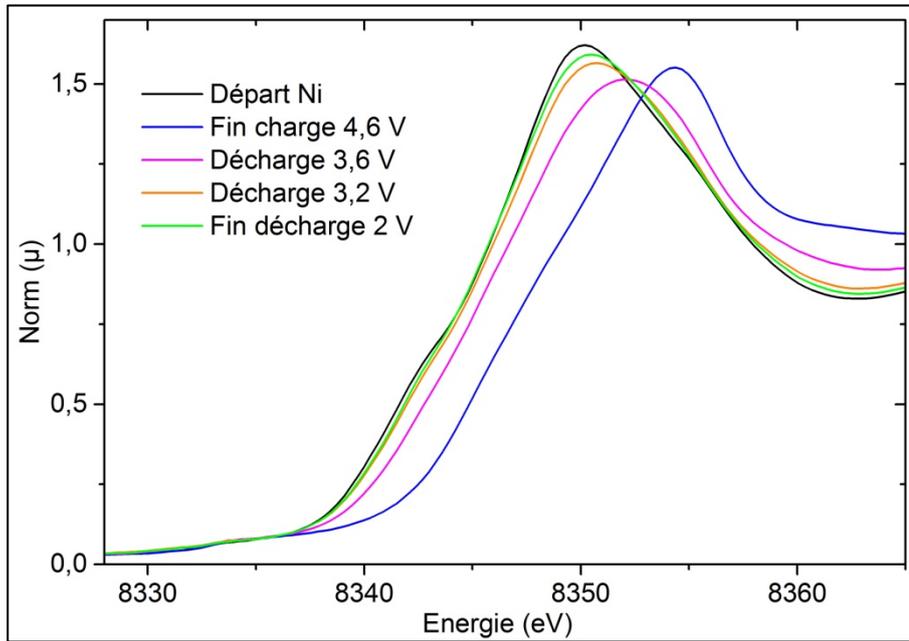


Figure III-49 : Evolution du seuil K du nickel obtenue en mode operando en décharge

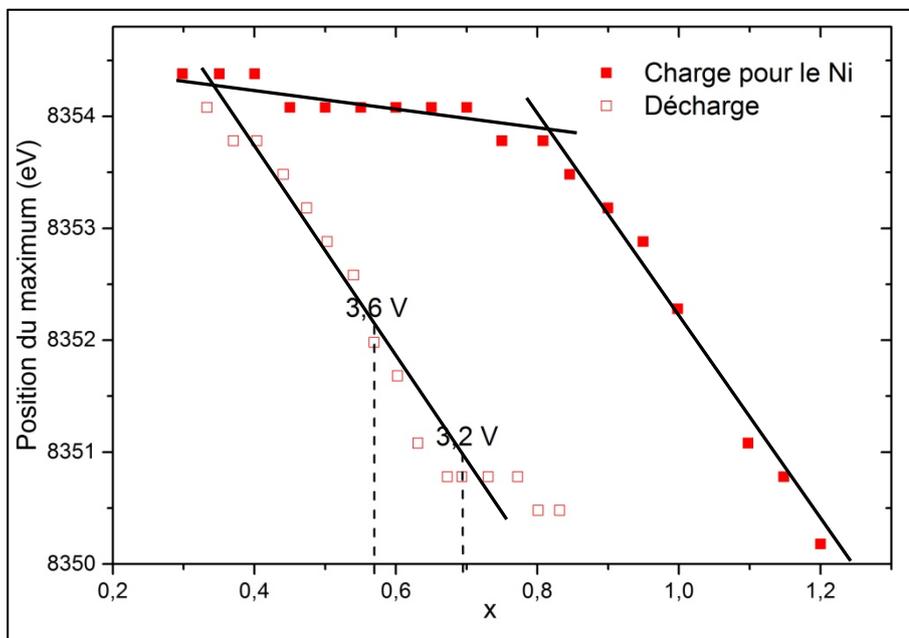


Figure III-50 : Evolution du maximum du saut au seuil K du nickel

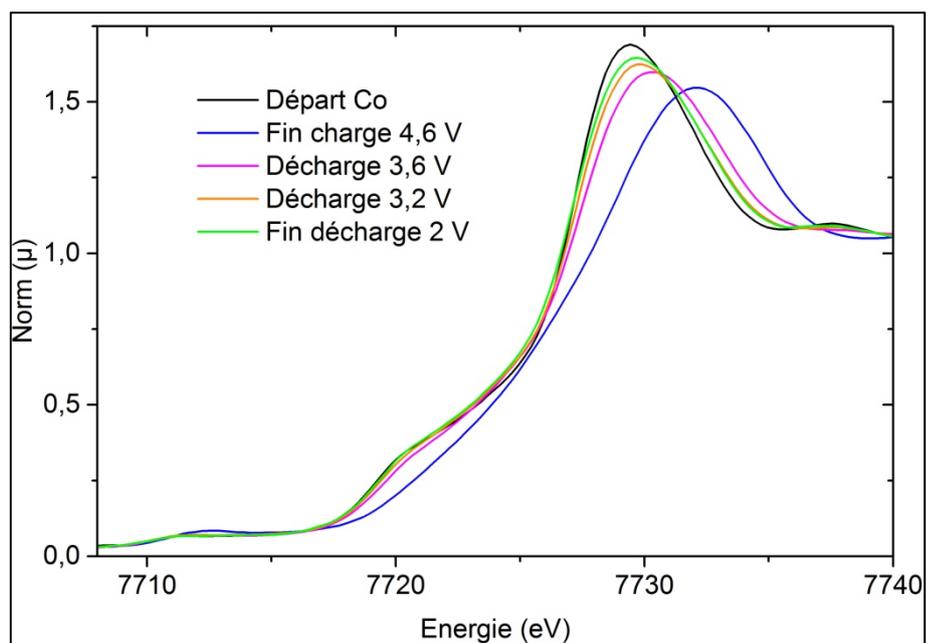


Figure III-51 : Evolution du seuil K du cobalt obtenue en mode operando en décharge

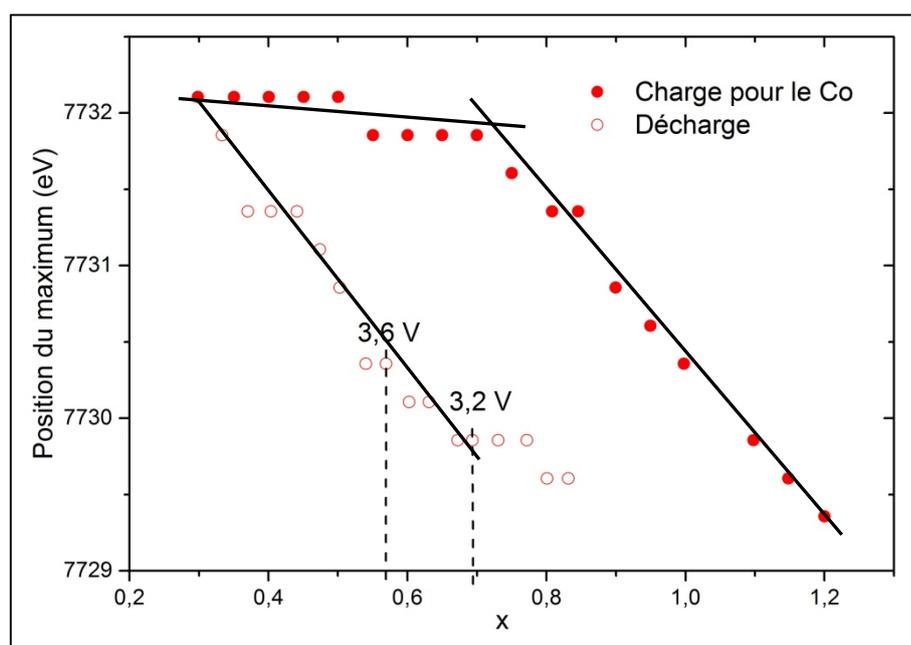


Figure III-52 : Evolution du maximum du saut au seuil K du cobalt

Cette similitude d'évolution est particulièrement claire sur les figures III-50 et III-52 qui montrent des pentes de réduction identiques aux pentes d'oxydation, démontrant que le nickel et le cobalt sont réduits dès le début de la décharge de la même façon qu'ils ont été oxydés à la charge.

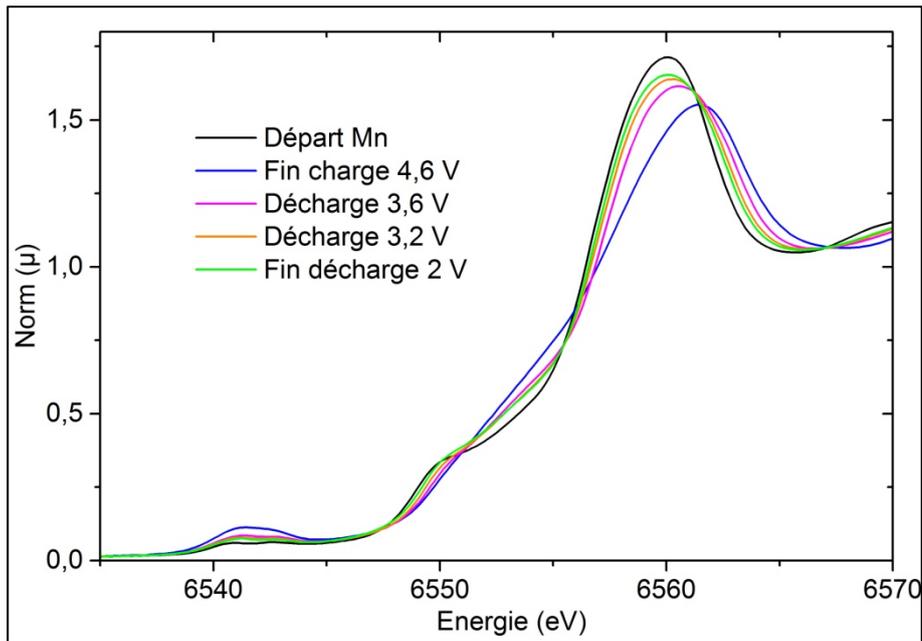


Figure III-53 : Evolution du seuil K du manganèse obtenue en mode operando en décharge

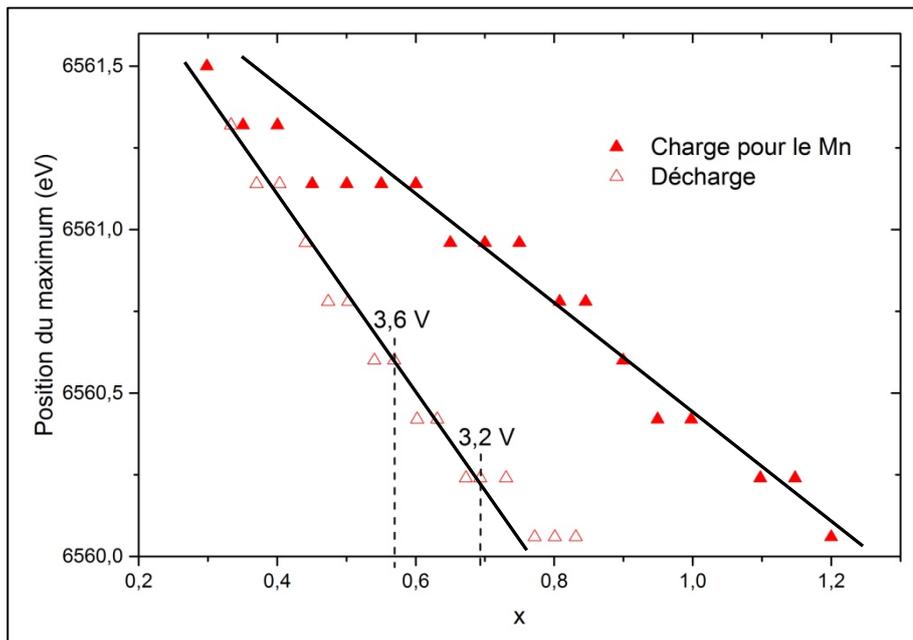


Figure III-54 : Evolution du maximum du saut au seuil K du manganèse

Les figures III-53 et III-54 représentent de la même manière l'évolution des spectres au seuil K du manganèse et le déplacement du maximum du seuil en fonction du taux de lithium. Tout comme pour le nickel et le cobalt, le manganèse évolue durant l'ensemble de la décharge. Néanmoins, la forme du spectre obtenu en fin de décharge est

légèrement différente de celle obtenu au départ. De plus, le déplacement du maximum du seuil est plus rapide comme il est possible de le voir sur la figure III-54. On note tout de même que la position du seuil est identique entre le départ et la fin de la décharge. Ceci semble indiquer que le manganèse est réduit plus vite qu'il ne s'est oxydé durant la charge. On peut donc supposer que le phénomène irréversible en charge affecte essentiellement le manganèse et stimule son processus redox lors de la décharge.

Il faut également signaler que le dernier phénomène électrochimique observé en charge (le « plateau ») qui concernait le manganèse et l'oxygène n'est pas observé en décharge. Pour ce qui concerne l'oxygène, même si le seuil revient également à sa position initiale en fin de décharge, le pré-seuil est différent (figure III-55). L'intensité de ce dernier est moins importante en fin de décharge que sur les autres spectres. L'irréversibilité de la charge est également observable sur cet élément.

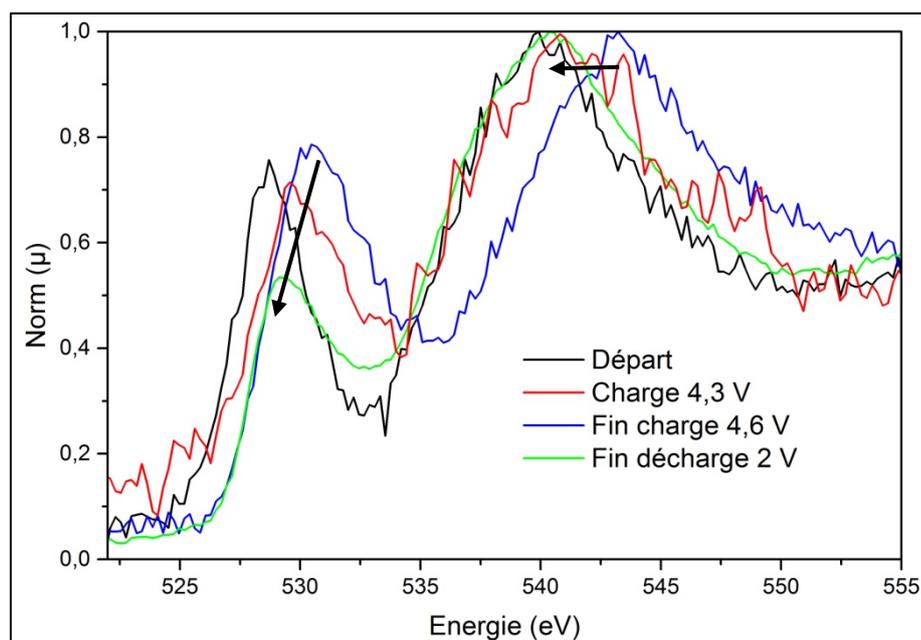


Figure III-55 : Evolution du seuil K de l'oxygène durant le cycle d'activation

Il a été possible de modéliser l'évolution des seuils K du manganèse et de l'oxygène par DFT durant la décharge. Pour cette étude, nous sommes partis de la structure  $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_3$  lamellaire (figure III-56), c'est-à-dire avec un atome de manganèse qui a migré dans le site d'une lacune de lithium dans la couche des métaux de transition et nous avons relithié cette structure sans modification supplémentaire jusqu'à  $\text{Li}_{1,5}\text{MnO}_3$ .

Ce choix de structure a été motivé par les résultats MET indiquant que le matériau obtenu en fin de décharge est essentiellement lamellaire. De plus, les résultats DRX ont montré que l'ordre  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ne se reformait pas.

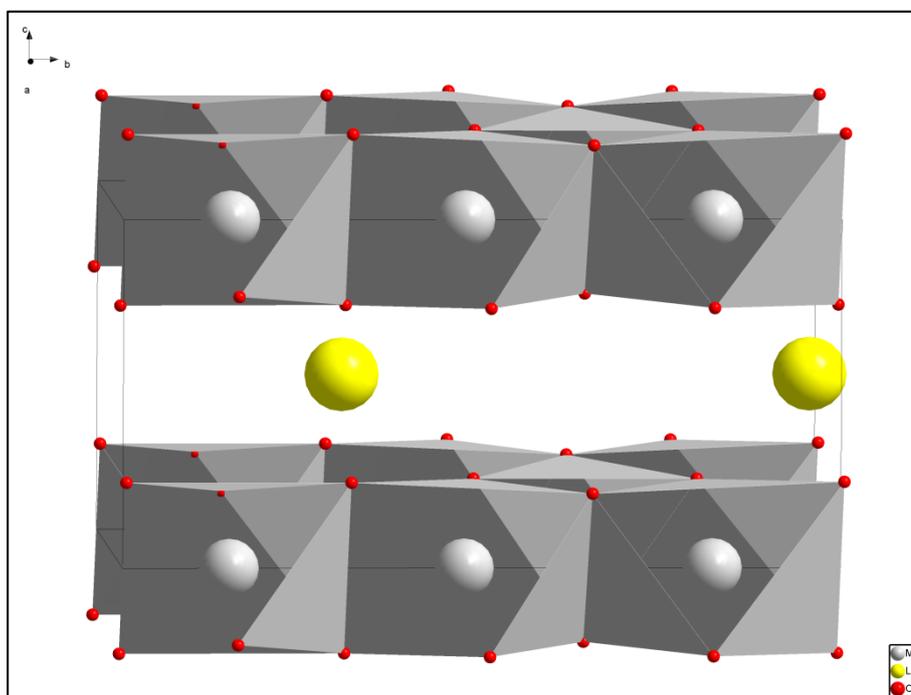


Figure III-56 : Structure  $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_3$  avec une migration d'un manganèse dans son feuillet à la place d'une lacune de lithium

Les spectres obtenus en figures III-57 et III-58 correspondent respectivement aux résultats de la modélisation des seuils K du manganèse et de l'oxygène. L'évolution pour ces deux seuils est en bon accord avec l'évolution des spectres observée expérimentalement. On a bien un déplacement vers de plus basses énergies. On constate également que la position des deux seuils expérimentaux sont très proches de celles obtenues par les spectres modélisés. Bien que la structure soit différente, les spectres modélisés pour la fin de la décharge ( $\text{Li}_{1,5}\text{MnO}_3$  lam.) sont également proches de ceux modélisés avec le modèle de départ ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  monoclinique). Après le premier cycle, peu de défauts 3D sont visibles en fin de décharge, c'est pourquoi nous n'avons pas pris en compte ce modèle dans la représentation des spectres modélisés. Sur la figure III-57, le spectre obtenu expérimentalement est très proche de celui obtenu par modélisation. Les légères différences que l'on peut observer, notamment au niveau de l'intensité sont probablement liées à la nature nano-composite du matériau, le spectre expérimental

obtenu par XAS contient également l'information du manganèse dans la structure  $\text{LiMO}_2$  qui n'a pas évolué.

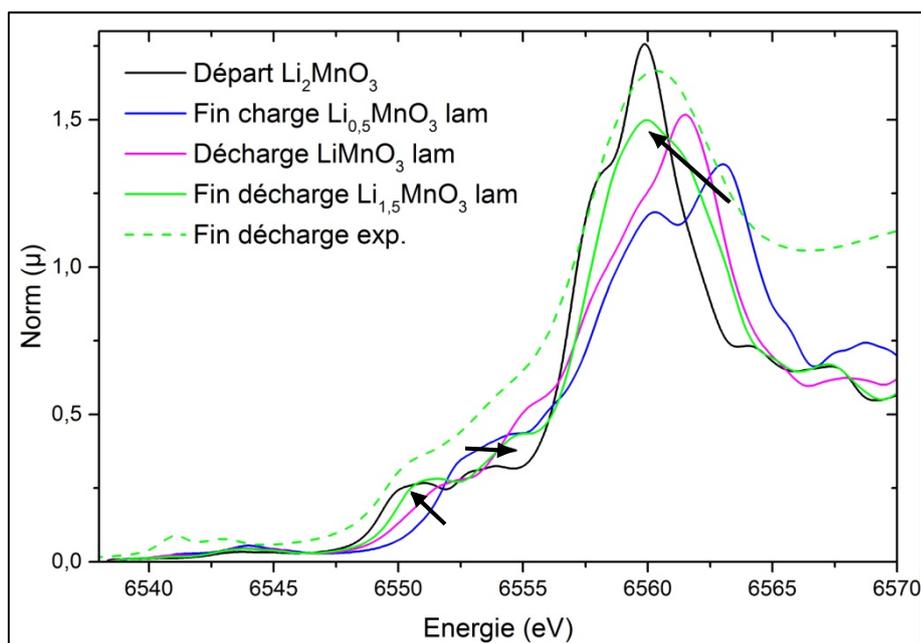


Figure III-57 : Evolution des spectres modélisés au seuil K du manganèse en décharge

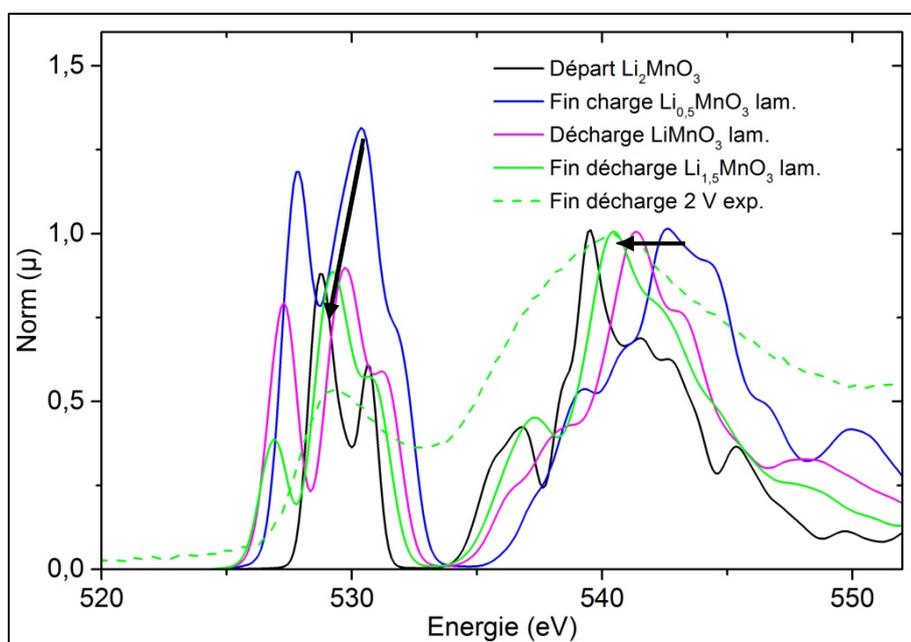


Figure III-58 : Evolution des spectres modélisés au seuil K de l'oxygène en décharge

Intéressons nous maintenant à l'évolution des spectres EXAFS et à la fonction de

distribution radiale qui en découle. Le signal EXAFS a été filtré sur les deux premières sphères sur les figures III-59 et III-60, III-61 et III-62, III-63 et III-64 pour respectivement les seuils K du nickel, du cobalt et du manganèse.

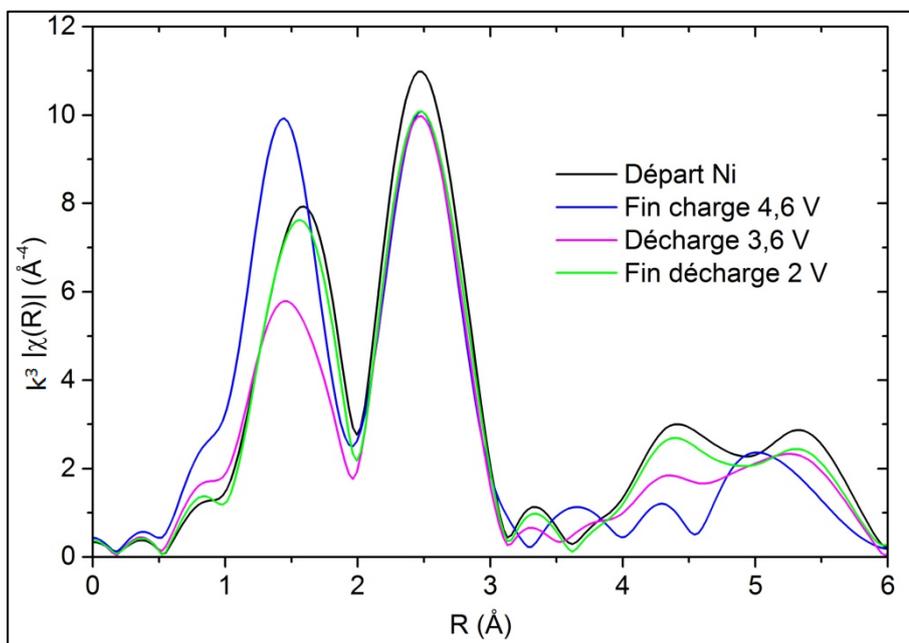


Figure III-59 : Fonction de distribution radiale du nickel en décharge

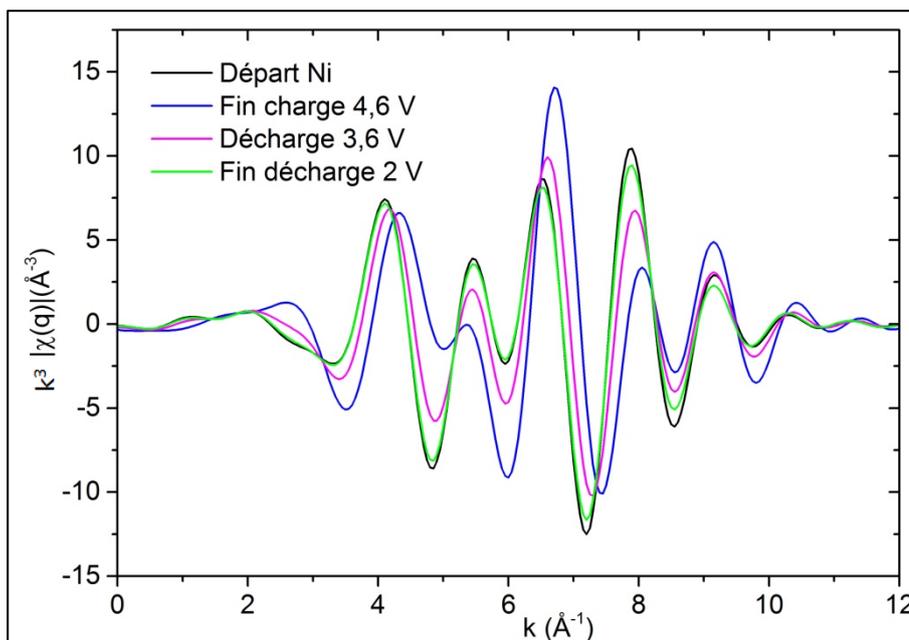


Figure III-60 : EXAFS filtré des deux premières sphères de coordination au seuil K du nickel en décharge

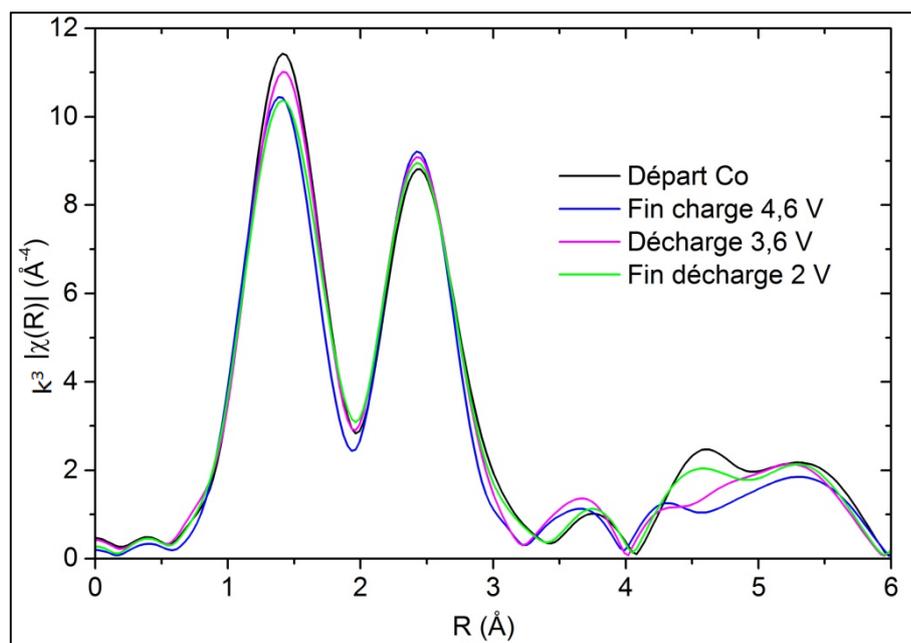


Figure III-61 : Fonction de distribution radiale du cobalt en décharge

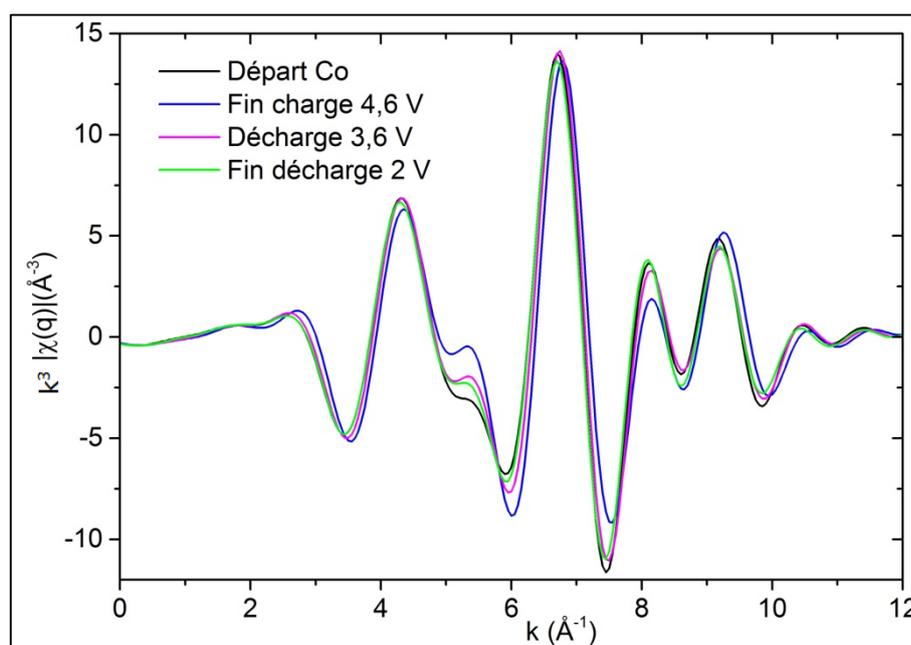


Figure III-62 : EXAFS filtré des deux premières sphères de coordinence au seuil K du cobalt en décharge

Pour les seuils K du nickel et du cobalt, on observe une évolution progressive de ces spectres durant la décharge vers un retour à l'état de départ. En fin de décharge, les

spectres EXAFS sont identiques à ceux obtenus au début de la charge. Il n'y a pas en moyenne, de transformation irréversible de l'environnement local pour ces éléments.

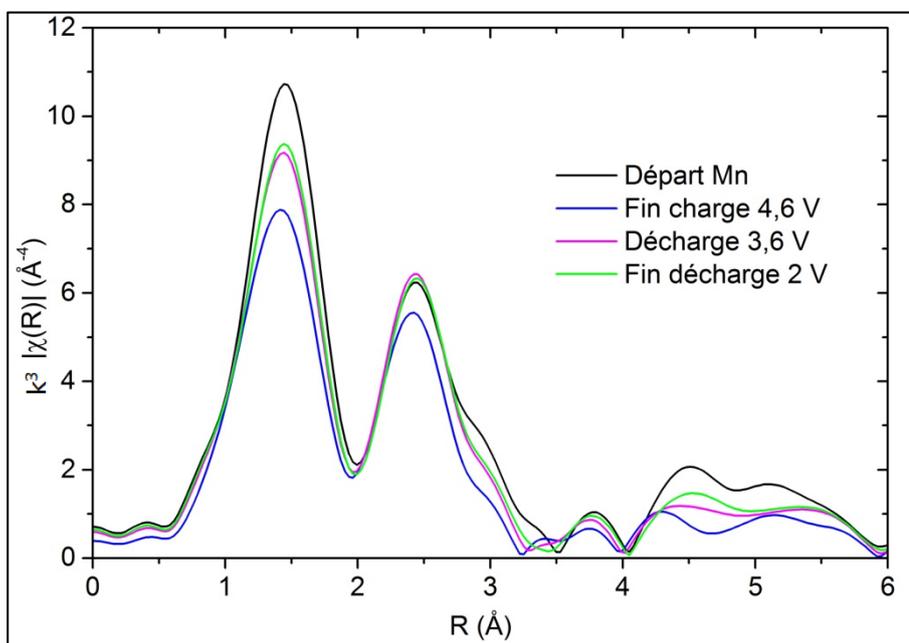


Figure III-63 : Fonction de distribution radiale du manganèse en décharge

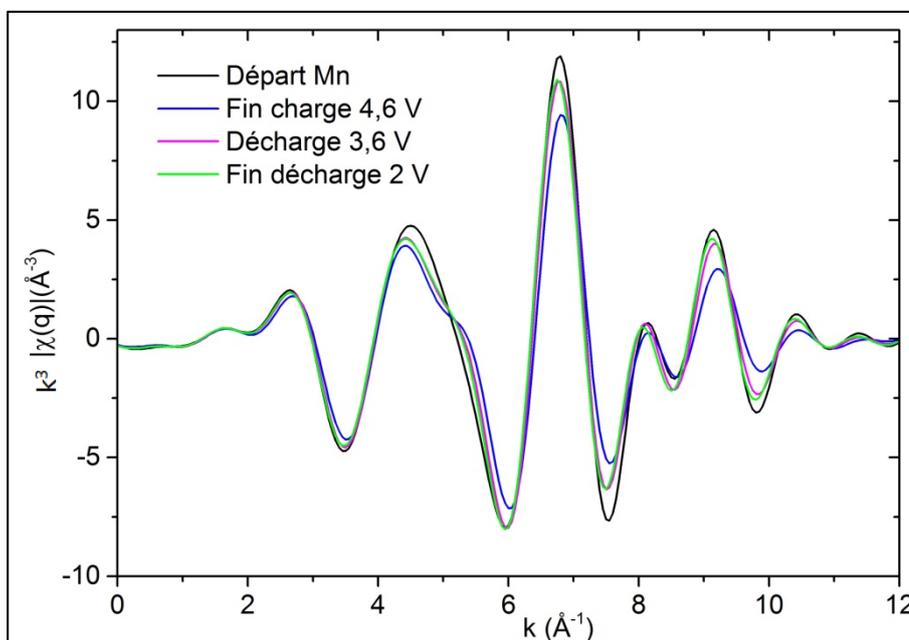


Figure III-64 : EXAFS filtré des deux premières sphères de coordination au seuil K du manganèse en décharge

### III. a. Etude du premier cycle à haut potentiel : le cycle d'activation du matériau

Au niveau du seuil K du manganèse (figures III-63 et III-64), le spectre EXAFS évolue durant la décharge vers l'état de départ. Néanmoins, le spectre obtenu en fin de décharge reste sensiblement différent de celui de départ, tout comme pour la partie XANES du signal. On peut donc conclure que l'environnement local du manganèse a subi une transformation irréversible durant le cycle d'activation.

Dans les tableaux III-8, III-9 et III-10 sont présentés les résultats des affinements effectués sur les spectres EXAFS considérant seulement les deux premières sphères de coordinence pour respectivement les seuils K du nickel, du cobalt et du manganèse. Pour rappel, nous avons fixé l'énergie  $E_0$  ainsi que la coordinence des atomes voisins. On constate que pour le seuil K du nickel, les distances Ni-O et Ni-M augmentent lors de la décharge, ce qui est attendu pour un élément qui se réduit. On note qu'en fin de décharge, les distances sont équivalentes à celles obtenues pour le matériau de départ.

Echantillons	Rfactor	$E_0$ (eV)	Ni-O (Å)	$\sigma$ ( $10^{-3}$ )	Ni-M (Å)	$\sigma$ ( $10^{-3}$ )
Départ	0,019	8342(1)	2,04(1)	4,6(13)	2,888(8)	4,3(4)
Charge 4,3 V	0,007	8342	1,909(5)	5,6(7)	2,862(3)	4,6(3)
Fin charge 4,6 V	0,007	8342	1,903(4)	5,1(6)	2,858(3)	5,3(3)
Décharge 3,6 V	0,016	8342	2,003(9)	5,4(13)	2,881(3)	5,3(3)
Fin décharge 2 V	0,016	8342	2,036(9)	4,9(12)	2,894(3)	5,0(3)

Tableau III-8 : Principaux résultats de la simulation EXAFS au seuil K du nickel

Echantillons	Rfactor	$E_0$ (eV)	Co-O (Å)	$\sigma$ ( $10^{-3}$ )	Co-M (Å)	$\sigma$ ( $10^{-3}$ )
Départ	0,012	7720(1)	1,923(6)	2,8(6)	2,848(4)	5,8(7)
Charge 4,3 V	0,013	7720	1,899(8)	3,5(8)	2,834(5)	5,8(7)
Fin charge 4,6 V	0,011	7720	1,898(7)	3,9(8)	2,837(6)	6,1(5)
Décharge 3,6 V	0,008	7720	1,914(6)	3,5(7)	2,849(5)	5,8(5)
Fin décharge 2 V	0,007	7720	1,924(5)	3,6(6)	2,862(5)	6,1(5)

Tableau III-9 : Principaux résultats de la simulation EXAFS au seuil K du cobalt

Echantillons	Rfactor	$E_0$ (eV)	Mn-O (Å)	$\sigma$ ( $10^{-3}$ )	Mn-M (Å)	$\sigma$ ( $10^{-3}$ )
Départ	0,025	6552(1)	1,913(5)	2,6(6)	2,864(4)	6,2(5)
Charge 4,3 V	0,026	6552	1,907(7)	3,7(8)	2,850(4)	7,1(6)
Fin charge 4,6 V	0,025	6552	1,905(9)	5,4(8)	2,864(5)	7,9(5)
Décharge 3,6 V	0,019	6552	1,911(7)	4,4(7)	2,876(4)	6,9(4)
Fin décharge 2 V	0,019	6552	1,913(7)	4,4(7)	2,882(4)	6,9(4)

Tableau III-10 : Principaux résultats de la simulation EXAFS au seuil K du manganèse

Concernant le seuil K du cobalt, tout comme le nickel, les distances Co-O et Co-M augmentent durant la décharge. Néanmoins, on constate sur cet élément que la distance Co-M obtenue en fin de décharge est plus grande que celle obtenue sur le matériau de départ. Pour rappel, par DRX, le paramètre  $a$  augmente constamment lors de la décharge et la valeur obtenue en fin de décharge est plus importante que celle du matériau de départ (2,8566(7) Å au départ contre 2,8676(6) Å en fin de décharge). Les résultats des simulations EXAFS sont donc en bon accord avec l'évolution du paramètre  $a$  obtenu par DRX.

Les distances Mn-O n'évoluent pas pendant la décharge mais la distance Mn-M augmente durant la décharge jusqu'à être supérieure à celle obtenue au départ. Cette observation rejoint celle faite au seuil K du cobalt. Concernant les facteurs de Debye-Waller, il n'y a pas d'évolution pour l'ensemble des seuils durant la décharge.

Pour résumer cette partie sur la première décharge d'un matériau lamellaire surlithié, en fin de décharge pour le premier cycle obtenu au laboratoire on obtient une capacité spécifique d'environ 224 mAh/g, ce qui signifie que l'on a perdu 46 mAh/g de capacité spécifique, soit approximativement 0,15 lithium. D'un point de vue structural, l'origine de cette capacité irréversible est liée à la transformation irréversible de la structure. La migration du manganèse dans la couche de lithium observée durant la charge par MEHR est partiellement réversible puisqu'en fin de décharge, les cristaux sont à nouveau assez bien organisés. L'ordre  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ne s'est pas reformé durant la décharge, conséquence soit d'une migration 2D du manganèse dans la couche des métaux de transition sur une lacune de lithium, soit à des modifications de l'empilement des couches ne générant plus l'ordre à longue distance. D'un point de vue structure électronique, il est possible que la capacité irréversible soit liée à la réduction du nombre d'électrons que le système peut accepter suite aux modifications structurales. On note que pour le nickel et le cobalt, ces deux éléments se réduisent en décharge de la même manière qu'ils se sont oxydés durant la première partie de la charge alors que le manganèse semble se réduire plus durant toute la décharge qu'il ne s'est oxydé en charge.

En conclusion, la première charge à haut potentiel sur ce matériau présente une partie réversible correspondant au fonctionnement classique d'un matériau lamellaire de type  $\text{LiMO}_2$ , à la fois observable par DRX avec la diminution du paramètre  $a$  et l'augmentation du paramètre  $c$  ou bien par XAS où les spectres des métaux de transition dont majoritairement le nickel et le cobalt ont évolué avant le « plateau » électrochimique. La deuxième partie de la charge, représentée par ce « plateau », correspond à l'activation de la structure de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . L'activation de cette structure s'accompagne d'une transformation structurale avec une migration 2D du manganèse dans la couche des métaux de transition, supposée à partir des modifications sur le seuil K du manganèse couplées aux calculs DFT utilisant ce modèle structural, mais aussi une migration 3D de cet élément dans la couche de lithium, envisagée par DRX et observée par MET. Durant le « plateau », ce sont le manganèse et l'oxygène qui fournissent les électrons au système, comme démontré par les études couplées XAS et EELS aux seuils K des métaux de transition et de l'oxygène, ce qui a été confirmé également par DFT.

La transformation structurale du matériau est partiellement irréversible puisque les paramètres de maille ne retrouvent pas leurs valeurs initiales comme le montrent les analyses DRX en mode *operando*. La charge entraîne également une modification des processus redox lors de la décharge comme observé sur les courbes de capacité incrémentale et confirmé par XAS. Le comportement électrochimique du matériau ne peut plus être défini comme la somme d'un processus lamellaire classique et d'un processus issu de l'activation de la surstructure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Le nickel et le cobalt se réduisent durant la décharge de la même manière qu'ils se sont oxydés en charge tandis que le manganèse semble plus actif et se réduit plus vite qu'il ne s'est oxydé. Enfin, la migration du manganèse dans la couche de lithium est partiellement réversible à l'issue de la décharge, les cristaux sont bien organisés, lamellaires comme observés par MET. Les études au seuil K du manganèse couplées aux calculs DFT ont confirmé cette réorganisation de la structure.

Concernant les mécanismes proposés dans la littérature et décrits dans le premier chapitre, nous n'avons pas besoin d'envisager un départ de l'oxygène au sein du matériau ou une oxydation de l'électrolyte ni de l'oxygène en  $\text{O}_2$  (liaison de type peroxy) pour expliquer de façon cohérente nos résultats expérimentaux.

### III. b. Etude du 2<sup>nd</sup> cycle

A la suite du premier cycle à haut potentiel, nous avons effectué un second cycle avec des conditions électrochimiques différentes. Pour ce second cycle, nous avons imposé un régime de C/10, entre 2 et 4,5 V et nous avons appliqué un floating en fin de charge. Le second cycle électrochimique a une allure très différente du premier cycle, même si l'on impose un haut potentiel de coupure en fin de charge (4,5 V). Notamment, aucun « plateau » n'est visible en charge, comme indiqué sur la figure III-65. Lors de la première décharge, nous avons déterminé que le matériau était transformé, ce n'est plus un nano-composite  $\text{LiMO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ . Les processus électrochimiques en sont impactés. La deuxième charge est en bon accord avec cette notion de transformation du matériau. Le composé délivre une capacité spécifique de 240 mAh/g en charge et en décharge, ce qui correspond à un échange d'environ 0,75 lithium. Le gain de capacité spécifique (220 mAh/g pour la première décharge) est dû à l'application du floating en fin de charge malgré la diminution du potentiel de coupure. On remarque enfin qu'il n'y a pas de capacité irréversible durant ce cycle, contrairement au premier cycle à haut potentiel.

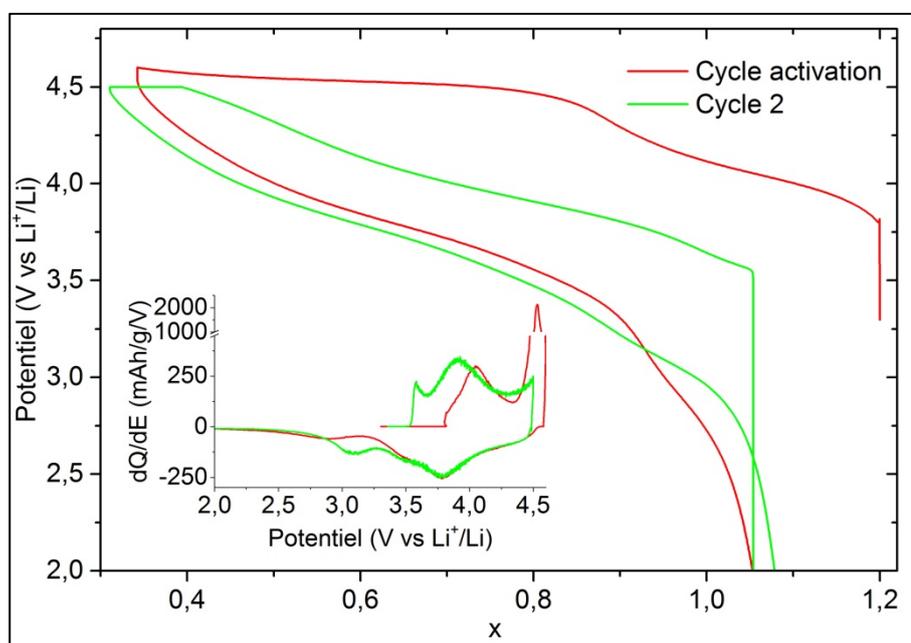


Figure III-65 : cycle électrochimique après le cycle d'activation

On constate sur la courbe de capacité incrémentale, représentée en insert sur la figure III-65, que la deuxième charge fait apparaître un nouveau phénomène

---

électrochimique centré sur 3,55 V. Un phénomène vers 3,9 V est également visible durant la charge, étant le phénomène prédominant. Enfin, un dernier phénomène commence vers la fin de la charge, à partir de 4,25 V. L'observation de trois phénomènes durant la deuxième charge indique bien que des nouveaux processus redox ont lieu. Ces nouveaux phénomènes sont probablement liés à la modification de la structure durant l'étape d'activation à haut potentiel durant la première charge. La décharge suivante est, quant à elle, très proche de la première décharge après l'activation du matériau à haut potentiel. Les trois phénomènes électrochimiques sont toujours présents, la seule différence se situe dans l'intensité et la position du dernier phénomène électrochimique. En effet, l'intensité du dernier phénomène qui apparaît vers 3 V en décharge augmente.

### III. b. 1. Comment évolue le matériau durant la deuxième charge ?

Après la transformation structurale et électronique du matériau au premier cycle, on peut s'interroger sur l'évolution de la structure durant le second cycle. Notamment, l'absence de « plateau » en fin de charge pourrait indiquer qu'il n'y a plus de transformations structurales comme dans le cas du premier cycle. Nous avons ainsi réalisé une étude par DRX en mode *operando* au synchrotron SOLEIL sur la ligne CRISTAL, dans les conditions suivantes : le cycle a été effectué à un régime de C/5 entre 2 et 4,5 V sans appliquer de floating en fin de charge.

Le cycle électrochimique correspondant à cette étude est représenté en figure III-66 avec en comparaison un second cycle effectué au laboratoire. Lors de la charge, on constate que les deux courbes sont quasiment superposables hormis la montée en potentiel au début de la charge. Cette différence peut s'expliquer par le fait que l'on a fait cycliser à un régime plus élevé lors de l'étude au synchrotron, entraînant une plus forte polarisation au début du cycle. Concernant la décharge, on remarque que le premier phénomène électrochimique est identique entre les deux études (courbe dérivée en insert). Néanmoins, tout comme pour les études précédentes au premier cycle au synchrotron, les derniers phénomènes électrochimiques sont différents. Pour l'étude au synchrotron, le deuxième phénomène centré vers 3,5 V est moins intense, ce qui signifie que moins de lithium s'est réintercalé. Le dernier phénomène est quant à lui moins

intense et apparaît à plus bas potentiel. Cette différence est récurrente pour les études au synchrotron, probablement liée à la position horizontale de la cellule.

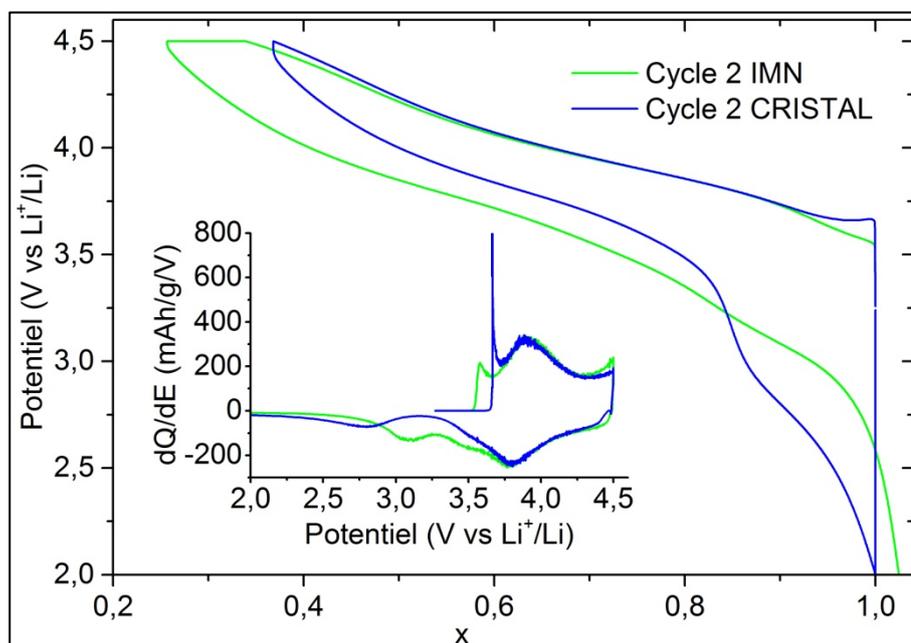


Figure III-66 : Cycle électrochimique après activation effectué à l'IMN et à SOLEIL

Les réflexions dues à l'ordre de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  étant trop faibles, nous n'avons pas superposé différents diagrammes du second cycle pour étudier l'évolution de ces réflexions.

Malgré la transformation structurale irréversible durant la première charge toutes les réflexions du matériau sont indexées dans un groupe d'espace  $R-3m$ , ce qui signifie que le matériau conserve en moyenne une structure lamellaire de type  $\text{LiMO}_2$ . Il n'y a pas de nouvelles réflexions sur les diagrammes indiquant l'apparition d'une nouvelle structure. Intéressons nous maintenant à l'évolution des paramètres de maille durant le cycle électrochimique, représentée sur la figure III-67.

On constate que le paramètre  $a$  diminue constamment lors de la charge. L'évolution de ce paramètre est différente par rapport à la première charge où durant le « plateau », le paramètre  $a$  reste constant. Lors de la deuxième charge, cette évolution du paramètre  $a$  se rapproche de ce que l'on peut observer pour un matériau lamellaire stœchiométrique, ce qui pourrait signifier que durant la charge les métaux de transition s'oxydent. De plus, par rapport à la première décharge, l'évolution de ce paramètre est

similaire, ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas de phénomène irréversible aussi marqué que lors du premier cycle.

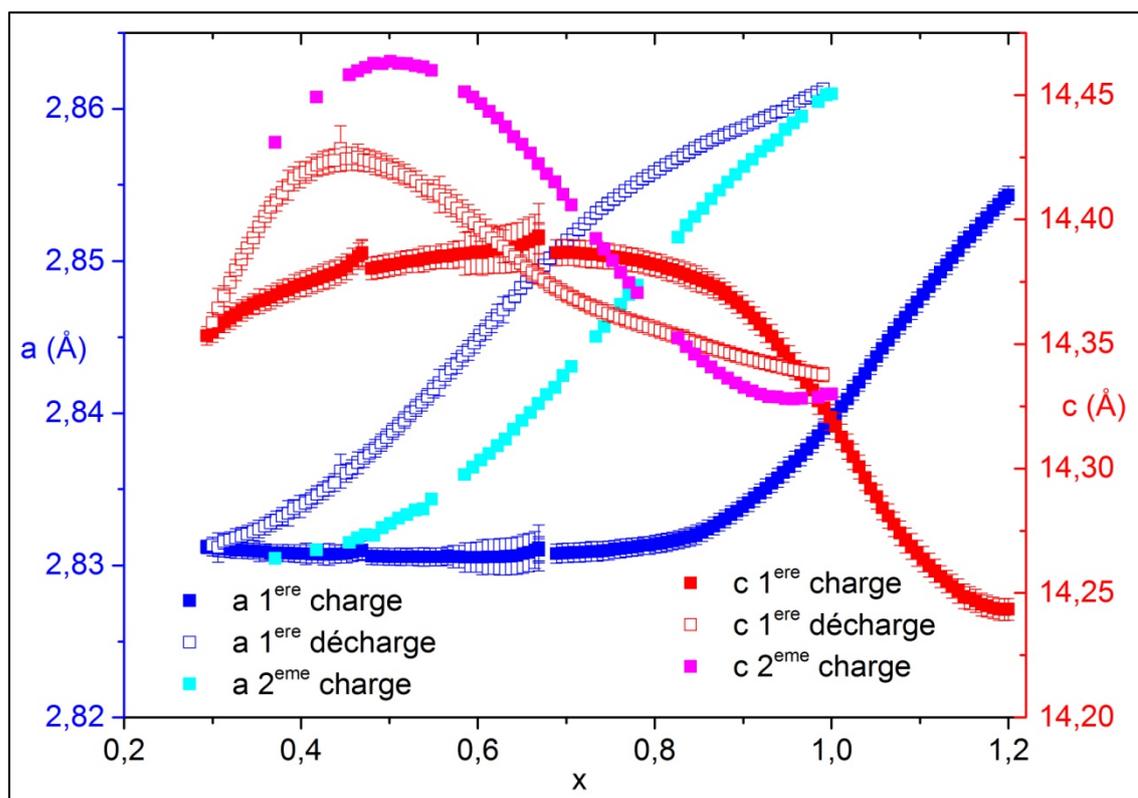


Figure III-67 : Evolution des paramètres de maille durant le second cycle obtenus par la méthode de Le Bail en utilisant le groupe d'espace  $R-3m$

Le paramètre  $c$  reste constant dans un premier temps (jusqu'à environ  $x = 0,9$ ), puis augmente entre  $0,5 \leq x \leq 0,9$  avant de diminuer jusqu'à la fin de la charge. L'évolution du paramètre  $c$  se rapproche plus de ce que l'on a pu observer durant la première charge. Néanmoins, le paramètre  $c$  continue d'augmenter même après une désintercalation de 0,3 lithium, ce qui n'est pas le cas durant la première charge. Cette évolution du paramètre est en bon accord avec une extraction du lithium et donc une augmentation des forces de répulsion sans modification de la structure cristalline. En fin de charge, le paramètre  $c$  diminue alors que le lithium continue d'être extrait de la structure. On peut donc supposer que la migration des métaux de transition (dont majoritairement le manganèse) dans la couche de lithium est toujours possible après l'extraction d'un fort taux de lithium de la structure. Cette migration a pour effet de diminuer les forces de répulsion entre deux couches de métaux de transition et donc de

diminuer la valeur du paramètre  $c$  en charge. Tout comme pour le paramètre  $a$ , si l'on compare cette évolution avec celle de la première décharge, on constate que les phénomènes structuraux semblent réversibles.

Quelques résultats des affinements des diagrammes des différents points situés avant et après un phénomène électrochimique, visible sur la courbe de capacité incrémentale, sont repris dans le tableau III-11. On constate qu'à partir de 4,3 V, c'est-à-dire pour  $x = 0,5$  lithium, le taux de microdéformation augmente légèrement et les affinements sont plus délicats à réaliser en utilisant le même modèle qu'au départ du cycle. Cela met en évidence une légère modification de la structure.

Echantillons	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Taux de microdéformation	$R_{wp}$
Départ	2,8608(5)	14,332(3)	101,58(4)	0,52(6)	8,73
Charge 3,72 V	2,8563(4)	14,333(3)	101,27(3)	0,46(4)	8,90
Charge 4,3 V	2,832(1)	14,471(7)	100,54(7)	0,6(1)	10,9
Fin charge 4,5 V	2,831(1)	14,440(6)	100,24(7)	0,7(1)	10,9

Tableau III-11 : Evolutions des différents paramètres durant la deuxième charge

D'un point de vue électrochimique, la seconde charge est très différente de la première. De plus, l'évolution des paramètres de maille et notamment celle du paramètre  $a$  lors de la seconde charge laisse suggérer que les métaux de transition pourraient s'oxyder tout au long de la charge. Afin de suivre les processus redox et de confirmer cette hypothèse, des analyses par XAS ont été effectuées en mode *operando* au synchrotron SOLEIL sur la ligne SAMBA. Pour cette étude, l'électrochimie a été effectuée à un régime plus rapide de C/5, mais en conservant la fenêtre de potentiel (entre 2 et 4,5 V) et sans floating en fin de charge. Pour cette étude, la cellule n'a pas effectué son cycle d'activation sous faisceau.

La courbe électrochimique obtenue pour cette analyse est présentée sur la figure III-68. Nous avons comparé cette courbe avec celle obtenue pour le premier cycle de la cellule qui a cyclé sous le faisceau. Le second cycle n'a pas été effectué avec la même électrode dont le matériau a été activée sous le faisceau (cycle 1), c'est pourquoi le départ du cycle 2 ne correspond pas à la fin de la première décharge.

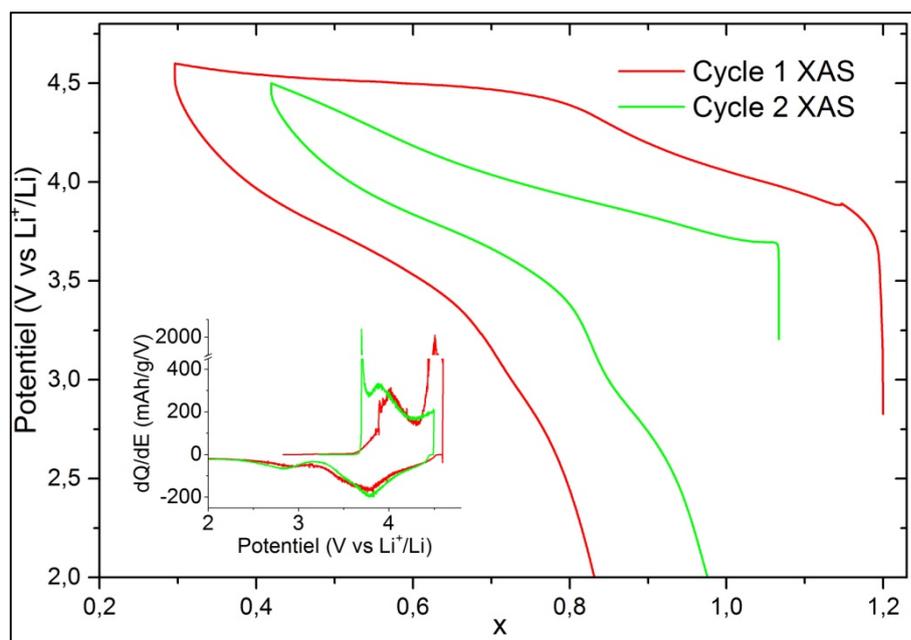


Figure III-68 : Courbes électrochimiques obtenues sur SAMBA au second cycle après l'activation hors faisceau, comparé au premier cycle sous faisceau

Les évolutions des seuils K et de la position du maximum des seuils K du nickel, du cobalt et du manganèse sont représentées respectivement sur les figures III-69 et III-70, III-71 et III-72, III-73 et III-74. Dans un premier temps, on constate que pour l'ensemble des métaux de transition, les seuils se déplacent vers de plus hautes énergies tout au long de la charge, ce qui est différent de ce que l'on a pu observer durant la première charge. De plus, si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution des positions des maximums aux seuils K du nickel et du cobalt, on constate qu'il y a peu de modifications durant la première partie de la charge, pour une délithiation d'environ 0,1 lithium. A la suite de cette première étape, la position des maximums augmente tout au long de la charge. Pour le seuil K du nickel, cette augmentation est moins importante à fort taux de délithiation (à partir d'environ  $x = 0,7$ ). Concernant le seuil K du cobalt, le maximum du seuil n'évolue pas dans un premier temps. Après  $x = 0,8$  lithium environ, le maximum du seuil se déplace vers de plus hautes énergies mais son évolution est moins importante que lors de la charge au premier cycle avant le « plateau ». Ces résultats semblent indiquer que la première partie de la charge au second cycle (jusqu'à 0,1 lithium d'extrait) n'est pas reliée à une oxydation du nickel ou du cobalt, contrairement à la suite de la charge.

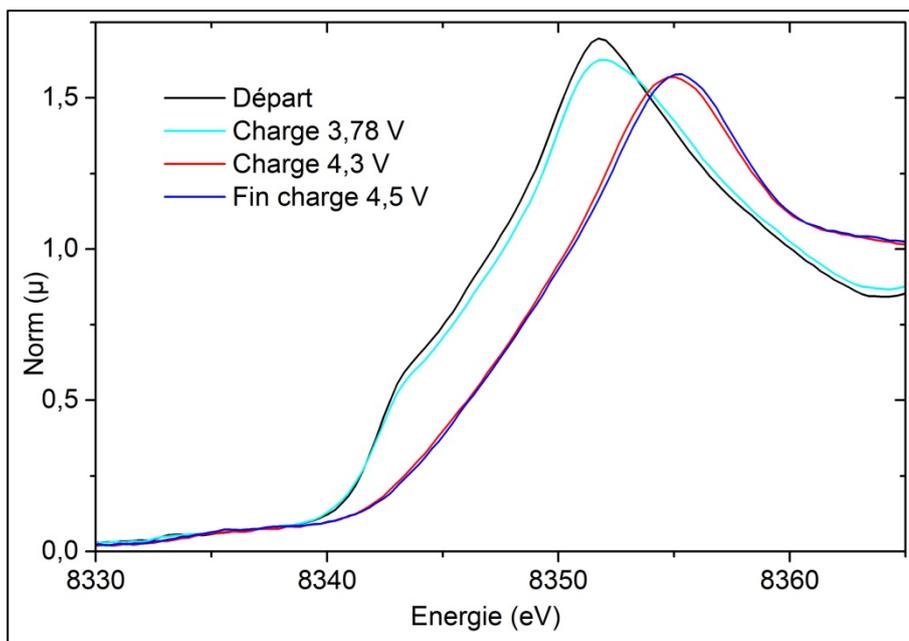


Figure III-69 : Evolution du seuil K du Ni pendant la charge du second cycle

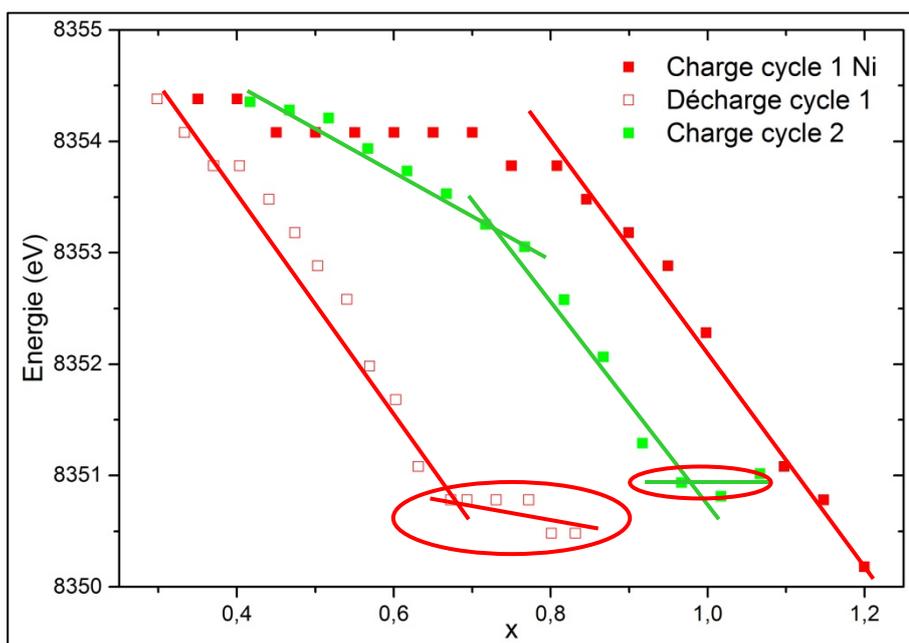


Figure III-70 : Evolution de la position du maximum du seuil du Ni au second cycle

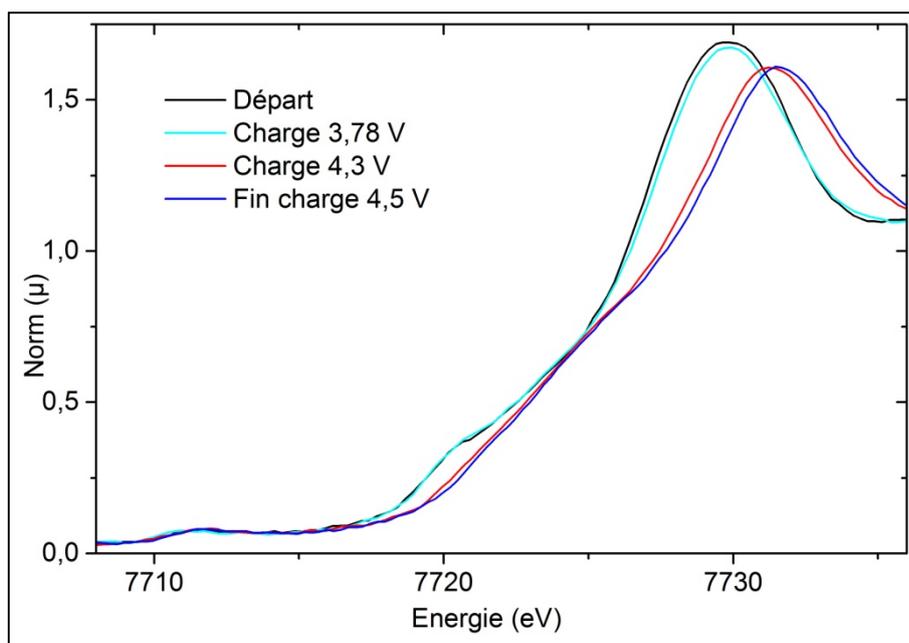


Figure III-71 : Evolution du seuil K du Co pendant la charge du second cycle

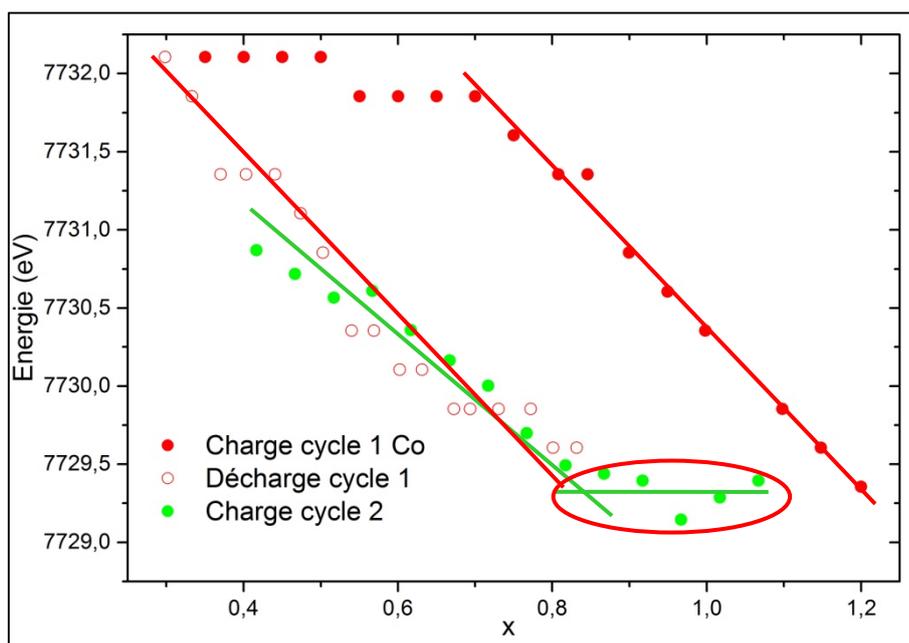


Figure III-72 : Evolution de la position du maximum du seuil du Co au second cycle

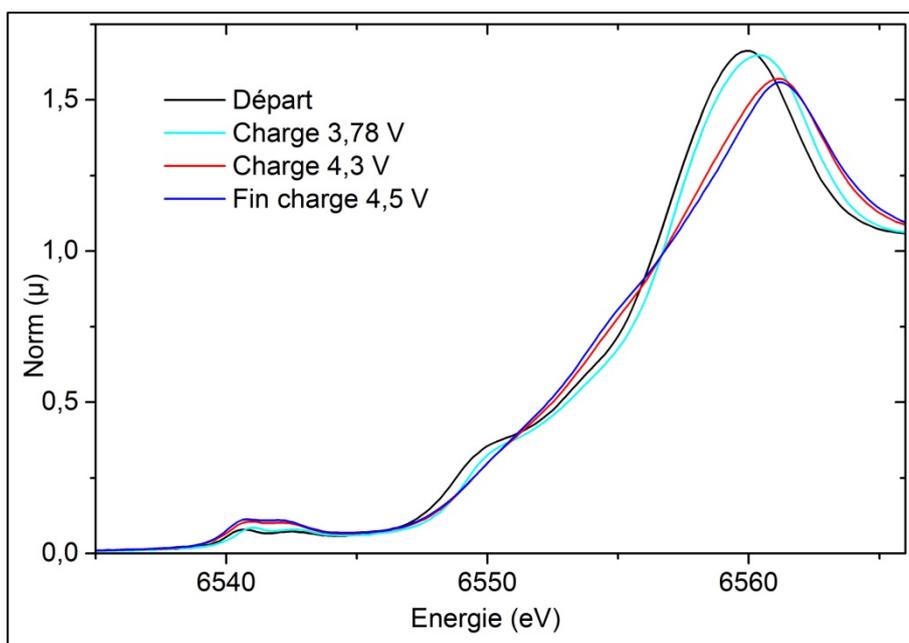


Figure III-73 : Evolution du seuil K du Mn pendant la charge du second cycle

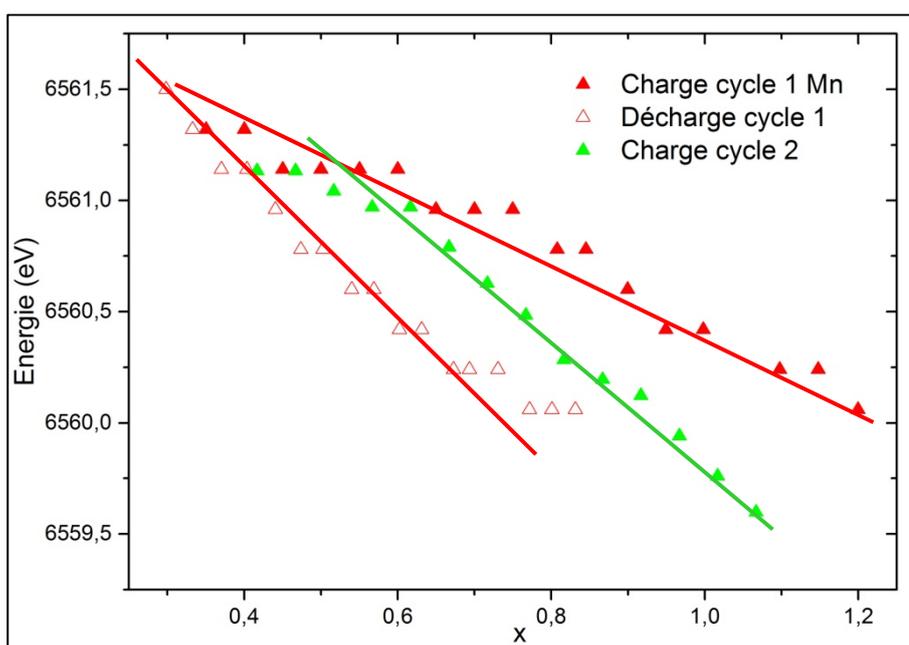


Figure III-74 : Evolution de la position du maximum du seuil du Mn au second cycle

Concernant le seuil K du manganèse, on constate que ce seuil évolue tout au long de la seconde charge, en particulier durant la première partie de la délithiation (d'environ 0,1 lithium), contrairement aux seuils K du nickel et du cobalt. Tout comme pour la première décharge, l'oxydation est plus importante après l'activation, les pentes étant

parallèles entre la première décharge et la seconde charge. Ces résultats semblent confirmer que le processus d'activation lors de la première charge affecte essentiellement le manganèse et l'oxygène. On peut également supposer que le premier phénomène électrochimique en charge est lié à l'oxydation du manganèse, les pentes du nickel et du cobalt étant décalées après cette première étape lors du second cycle.

On peut se demander si le second cycle s'effectue de manière réversible ou irréversible d'un point de vue structural et électronique.

### III. b. 2. Quelles modifications durant la deuxième décharge ?

Tout d'abord, bien que le cycle électrochimique ne présente pas de capacité irréversible, la courbe dérivée présentée en figure III-75 montre que les phénomènes qui se produisent durant la charge ne s'effectuent pas au même potentiel en décharge, en particulier pour les phénomènes qui apparaissent avec l'activation du matériau. Cela peut être dû à un effet de la polarisation de la cellule ou bien de la cinétique d'un phénomène en charge différent de la cinétique du même phénomène en décharge.

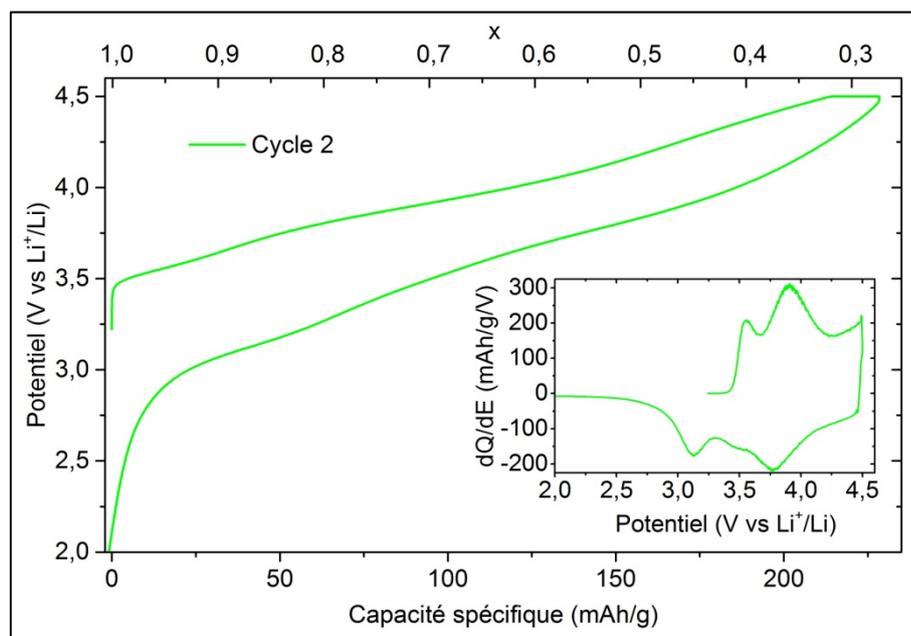


Figure III-75 : Cycle électrochimique durant le second cycle

Par DRX en mode *operando*, il a été observé précédemment une transformation de la structure qui se produit en fin de charge. Pour rappel, pour cette étude en mode *operando*, nous n'avons pas effectué de floating à la fin de la charge. Lors de la décharge, représentée sur la figure III-76, le paramètre  $a$  augmente de manière continue jusqu'à retrouver sa valeur initiale en fin de décharge. Concernant le paramètre  $c$ , il évolue de manière opposée à la charge. En effet, ce paramètre augmente dans un premier temps, jusqu'à environ  $x = 0,5$  puis diminue jusqu'à la fin de la décharge. Cela signifie que l'évolution structurale que subit le matériau durant la fin de la charge est réversible et se produit au début de la décharge. Donc, sur l'ensemble des paramètres de maille, le second cycle s'effectue de manière réversible, contrairement au premier cycle.

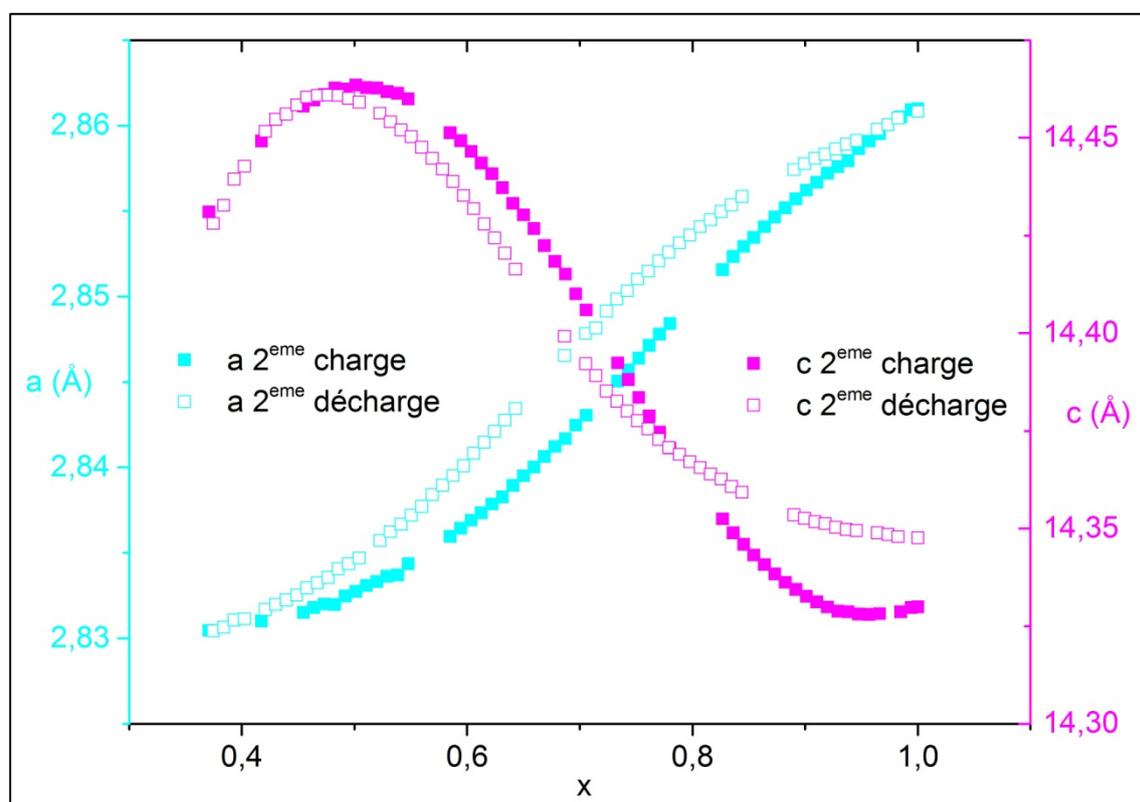


Figure III-76 : Evolution des paramètres de mailles durant le second cycle, obtenu par affinement DRX en utilisant la méthode de Le Bail avec un groupe d'espace  $R-3m$

Dans le tableau III-12 qui reprend les résultats des affinements au départ et en fin de décharge du cycle utilisant le groupe d'espace  $R-3m$ , on constate que le taux de microdéformation évolue très peu durant le cycle électrochimique. On notera tout de

même une légère augmentation de ce paramètre durant la charge mais qui revient à sa valeur initiale en fin de décharge, confirmant la réversibilité du phénomène structural.

Echantillons	a (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Taux de microdéformation	R <sub>wp</sub>
Départ	2,8608(5)	14,332(3)	101,58(4)	0,52(6)	8,73
Charge 3,72 V	2,8563(4)	14,333(3)	101,27(3)	0,46(4)	8,90
Charge 4,3 V	2,832(1)	14,471(7)	100,54(7)	0,6(1)	10,9
Fin charge 4,5 V	2,831(1)	14,440(6)	100,24(7)	0,7(1)	10,9
Décharge 3,6 V	2,8496(6)	14,393(3)	101,22(3)	0,57(6)	8,64
Décharge 3,2 V	2,8568(4)	14,365(3)	101,53(3)	0,52(5)	8,23
Fin décharge 2 V	2,8612(6)	14,352(3)	101,75(3)	0,54(6)	8,46

Tableau III-12 : Quelques résultats d'affinement DRX par la méthode Le Bail au second cycle (FullProf)

Afin d'étudier la réversibilité des processus redox, les spectres XANES des trois métaux de transition ainsi que les positions des maximums des seuils ont été tracés en figures III-77 et III-78, III-79 et III-80, III-81 et III-82 pour respectivement le nickel, le cobalt et le manganèse. Tout comme pour la première décharge, c'est l'ensemble des spectres qui évolue durant la seconde décharge. En fin de décharge, les spectres pour les trois métaux de transition sont identiques aux spectres du début du second cycle. Aucun phénomène irréversible sur les processus redox n'est présent au second cycle ou du moins n'est pas suffisamment présent pour être identifiable. On constate sur la dernière partie de la décharge, entre  $x = 0,8$  et 1 que les positions des maximums des seuils K du nickel et du cobalt se déplacent vers de plus faibles énergies moins vite que lors de la première partie de la décharge. Néanmoins, en fin de décharge, les positions pour les seuils K du nickel et du cobalt sont très proches de celles du début de la charge. Le manganèse quant à lui n'est pas affecté par ce phénomène, il n'y a pas de modification de la pente lors de la décharge. On peut supposer que le phénomène en fin de décharge est lié à la réduction du manganèse, ce qui est bien cohérent avec un processus réversible : le premier élément qui s'oxyde est le dernier élément qui se réduit.

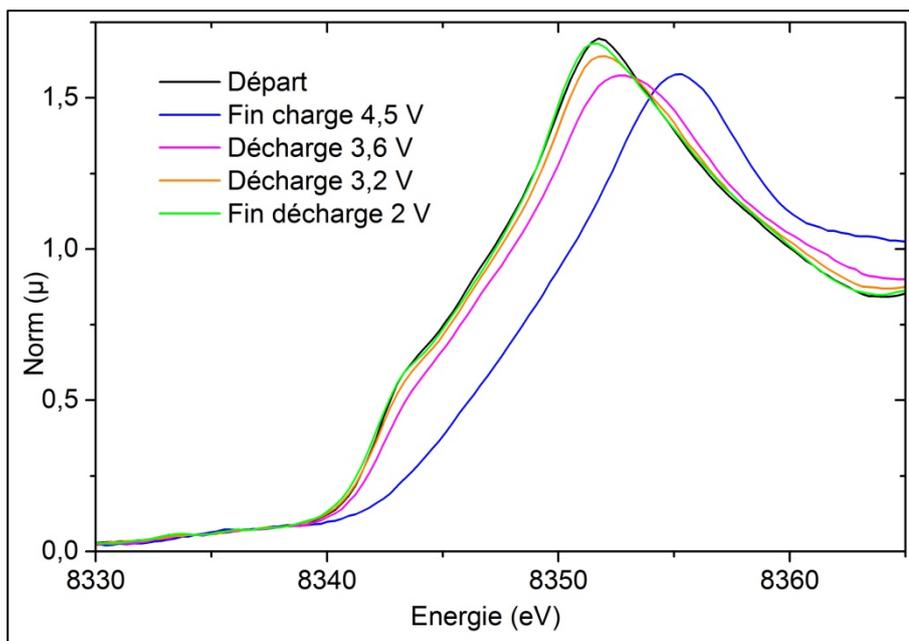


Figure III-77 : Evolution des spectres au seuil K du Ni en décharge au second cycle

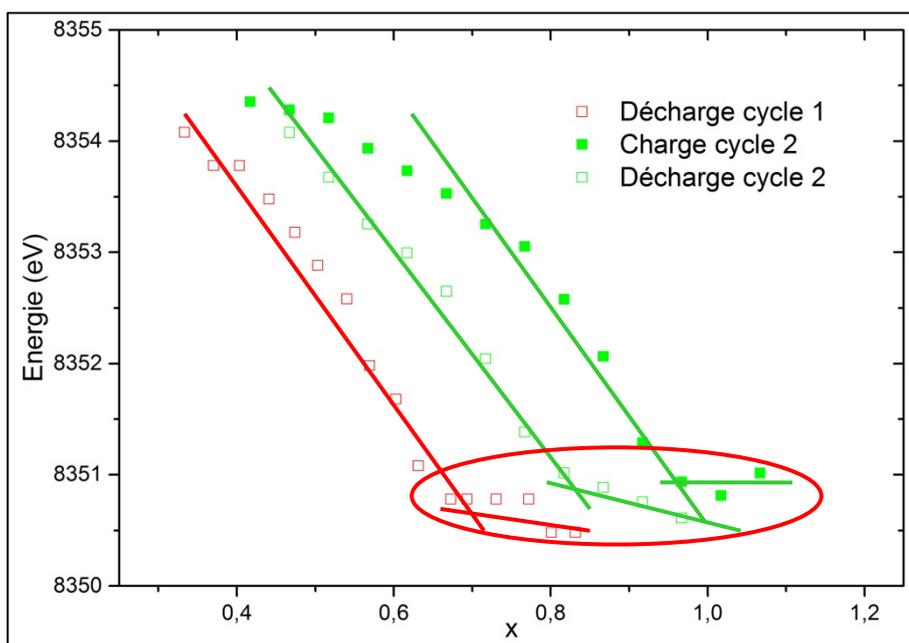


Figure III-78 : Evolution de la position du maximum au seuil K du nickel en décharge

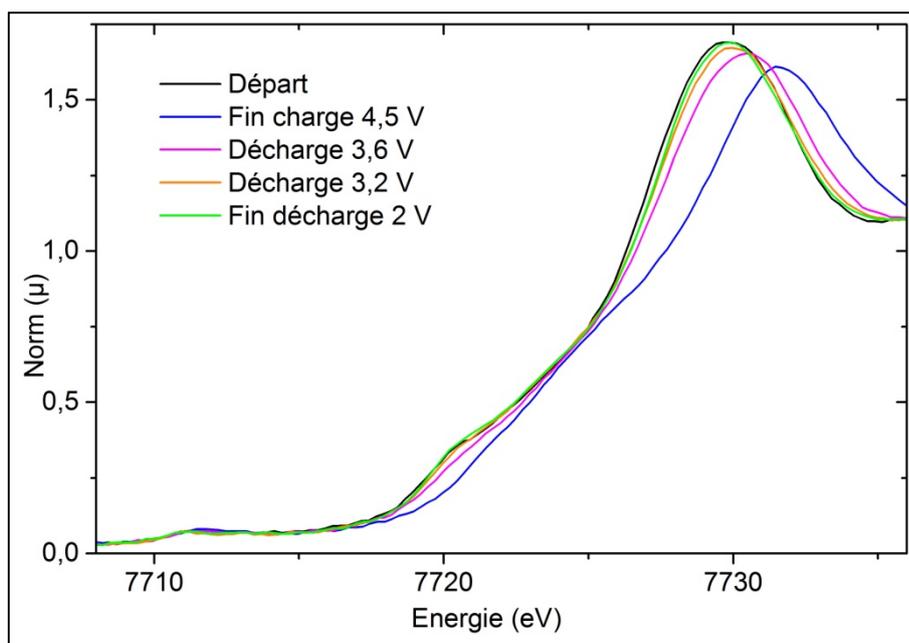


Figure III-79 : Evolution des spectres au seuil K du Co en décharge au second cycle

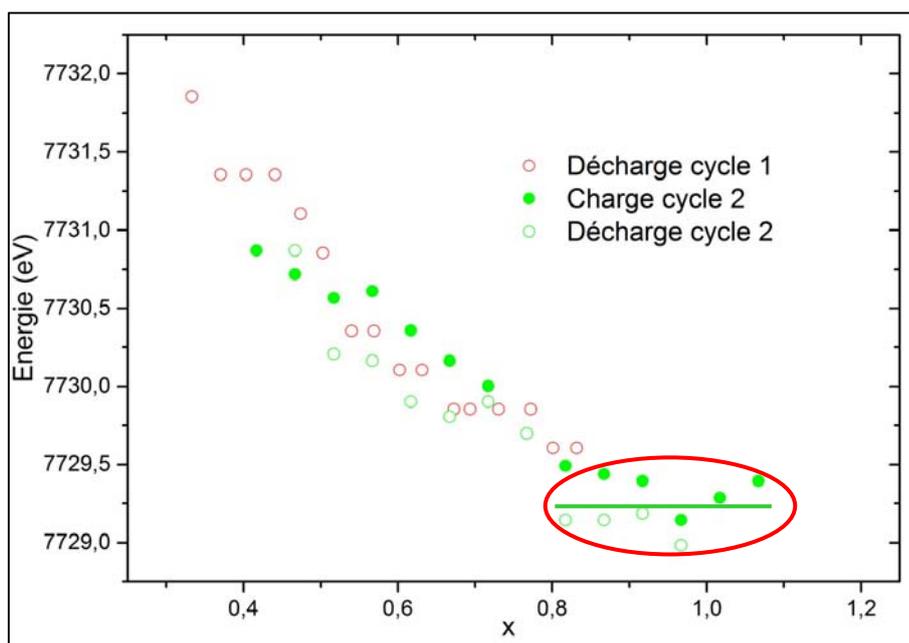


Figure III-80 : Evolution de la position du maximum au seuil K du cobalt en décharge

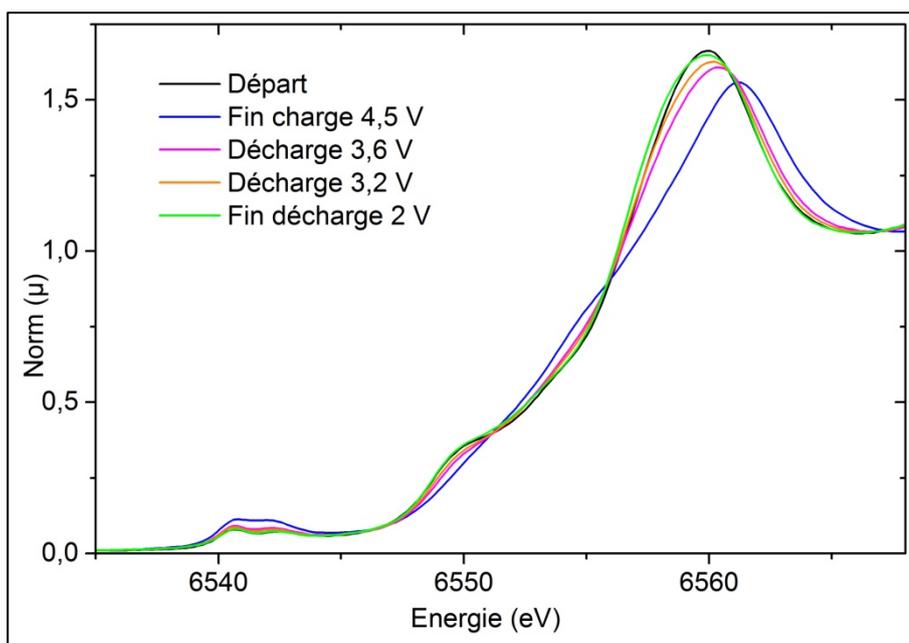


Figure III-81 : Evolution des spectres au seuil K du Mn en décharge au second cycle

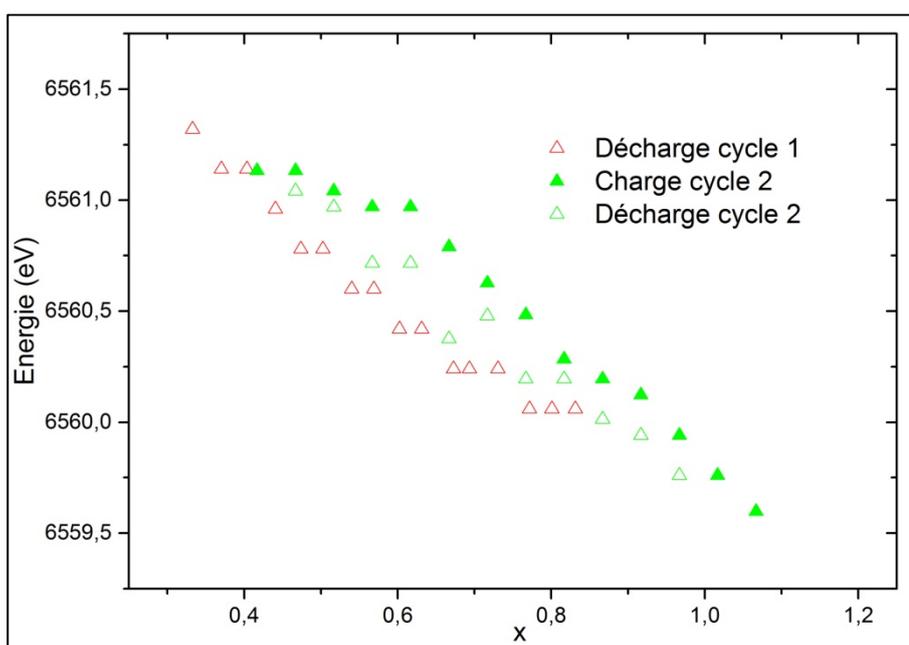


Figure III-82 : Evolution de la position du maximum au seuil K du manganèse en décharge

En conclusion, le second cycle électrochimique ne présente pas les mêmes caractéristiques que le premier cycle d'activation, même si celui-ci s'effectue aussi à haut potentiel (jusqu'à 4,5 V). Il n'y a pas de « plateau » visible sur la courbe en charge mais de nouveaux processus électrochimiques sont observés. Les phénomènes qui

apparaissent durant la première décharge sont également présents durant la décharge du second cycle. Il n'y a pas de capacité irréversible durant le second cycle mais une transformation réversible de la structure a pu être mise en évidence à partir de l'évolution du paramètre  $c$  obtenue par affinement DRX lors de la fin de la charge et au début de la décharge. Par XAS, il a été mis en évidence que l'ensemble des métaux de transition participent durant la charge et la décharge. Il semblerait également que le premier phénomène en charge ainsi que le dernier phénomène en décharge soit lié essentiellement à une oxydation/réduction du manganèse.

### III. c. Que se passe-t-il lors du vieillissement du matériau ?

Un des problèmes majeurs de cette famille de matériau est le vieillissement en cyclage, comme nous l'avons précisé dans le chapitre 1. Nous nous sommes donc intéressés au vieillissement du matériau de départ. Pour cela, nous avons fait cycler le matériau entre 2 et 4,5 V à un régime de C/5 tout en appliquant un floating en fin de charge. Le choix de ces conditions de cyclage a été préféré pour comparer nos résultats en vieillissement avec ceux de la partie précédente, c'est-à-dire avec le second cycle qui a été effectué dans les mêmes conditions, excepté l'application d'un floating en fin de charge.

Les résultats électrochimiques sont représentés sur les figures III-83, III-84 et III-85 avec respectivement, l'évolution de la capacité spécifique en décharge et l'efficacité coulombique de chaque cycle, celle de la tension de fonctionnement de la cellule en décharge avec en insert l'évolution de la densité d'énergie et enfin l'évolution des courbes de capacité incrémentale pour les cycles 2, 25, 50 et 100.

Nous avons volontairement représenté les courbes en fonction du nombre de cycles à partir du cycle 5. En effet, les 4 premiers cycles que l'on effectue en vieillissement correspondent à des tests à différents régimes qui n'ont aucun lien avec les études en vieillissement que nous souhaitons présenter.

Tout d'abord, on constate que sur les premiers cycles après l'activation, la capacité spécifique augmente légèrement avant de chuter continuellement (environ 210 mAh/g au cycle 100 contre environ 220 mAh/g au début du cyclage). Le fait que la capacité spécifique augmente légèrement durant les premiers cycles laisse supposer que le

matériau continue de s'activer pendant ces premiers cycles. Après une dizaine de cycles, la capacité spécifique diminue sans que l'efficacité coulombique diminue, ce qui signifie qu'il n'y a pas de perte de capacité entre la charge et la décharge d'un même cycle (pas de capacité irréversible liée à la reformation d'une couche de passivation).

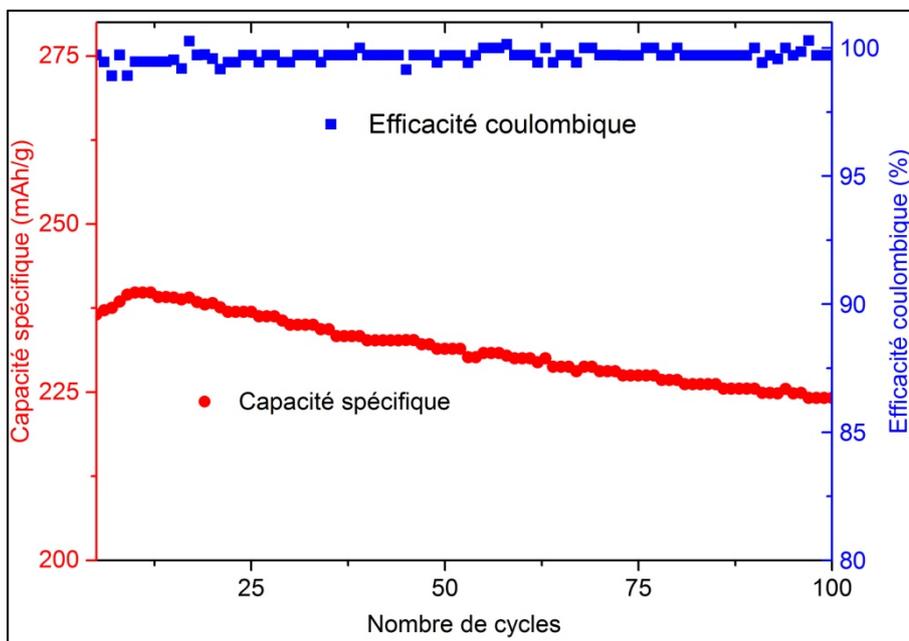


Figure III-83 : Diminution de la capacité spécifique durant le cyclage mais peu de capacité irréversible par cycle

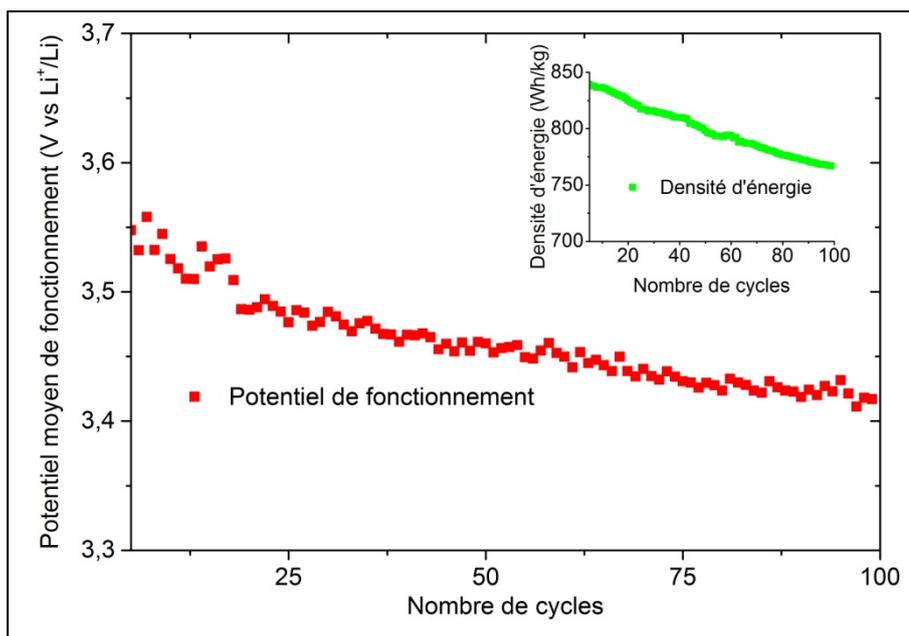


Figure III-84 : Diminution du potentiel de fonctionnement de la cellule pendant le cyclage

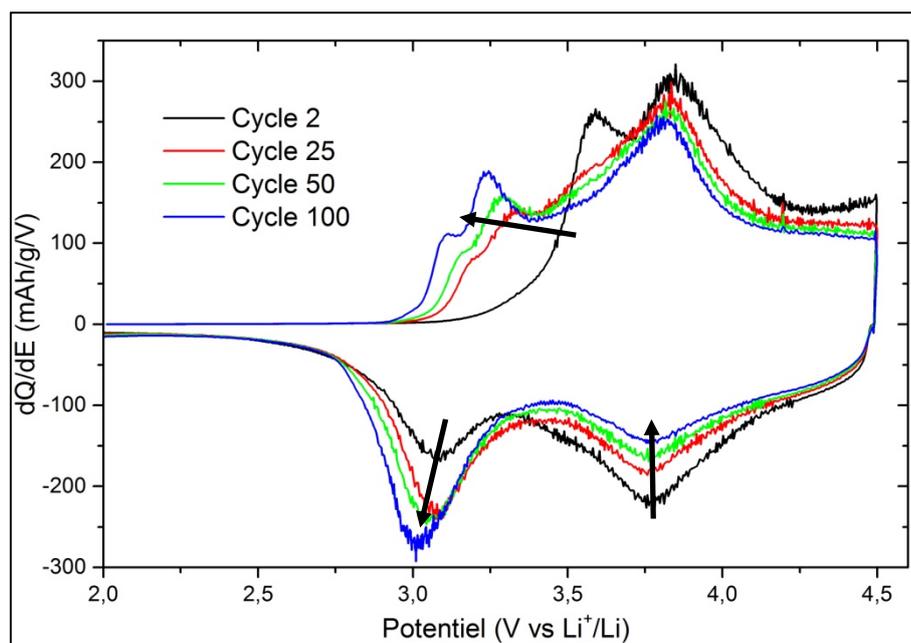


Figure III-85 : Evolution des courbes dérivées pour les cycles 2, 25, 50 et 100

Le potentiel moyen de fonctionnement de la cellule, calculé comme le rapport entre la densité d'énergie et la capacité spécifique en décharge, diminue tout au long du cyclage, jusqu'à atteindre environ 3,4 V après 100 cycles contre 3,55 V au départ. Cette diminution du potentiel moyen de fonctionnement est en lien avec l'évolution des courbes de capacité incrémentale de plusieurs cycles présentée en figure III-85.

Afin de comprendre ce phénomène, des études de l'évolution de la structure atomique et des processus redox ont été réalisés.

Une étude par DRX en mode *operando* sur la ligne CRISTAL au synchrotron SOLEIL a été réalisée sur une électrode ayant effectué 470 cycles au laboratoire. La capacité de la cellule a chuté jusqu'à atteindre 170 mAh/g environ.

Le taux de lithium a été arbitrairement recalé à  $x = 1$  au début de la charge car ce taux s'est décalé vers des valeurs négatives durant le cyclage. Ceci peut être dû au fait que l'on cycle face à une négative constituée d'un réservoir « infini » de lithium et donc si l'on en perd en charge à travers des réactions parasites, on pourra toujours avoir une grande quantité de lithium réintercalé en décharge.

Nous avons effectué le cycle électrochimique entre 2 et 4,6 V sans appliquer de floating en fin de charge et à un régime de C/5 en tenant compte cette nouvelle capacité pour ne pas extraire le lithium trop rapidement. La figure III-86 représente la courbe

électrochimique que nous avons obtenue dans ces conditions. Environ 0,32 lithium ont été extraits du matériau. La figure III-87 représente un agrandissement de la réflexion  $(003)_R$  des diagrammes obtenus sur une électrode de départ, en fin de décharge après le premier cycle et en fin de décharge après 470 cycles.

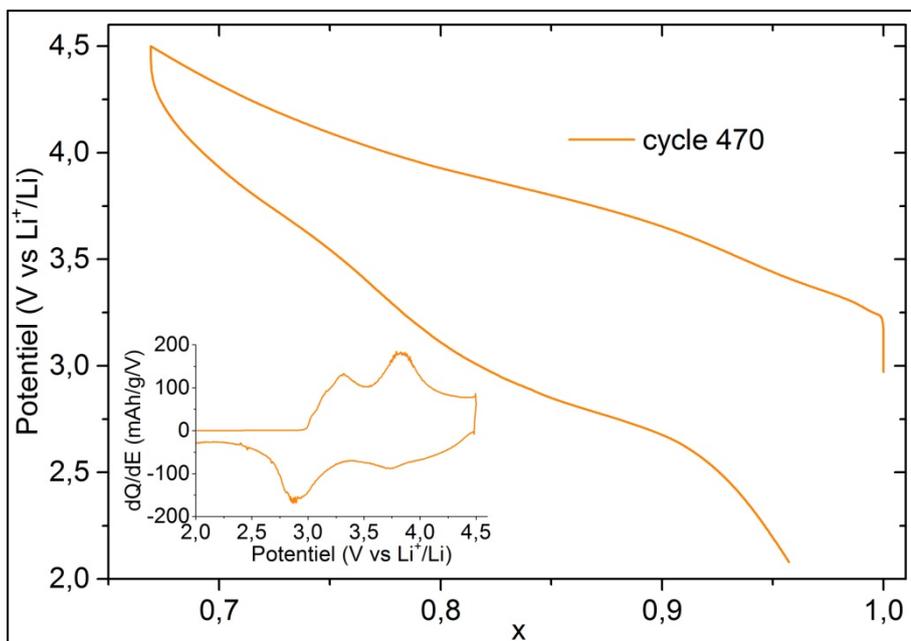


Figure III-86 : Performance électrochimique du cycle 470 effectué à SOLEIL

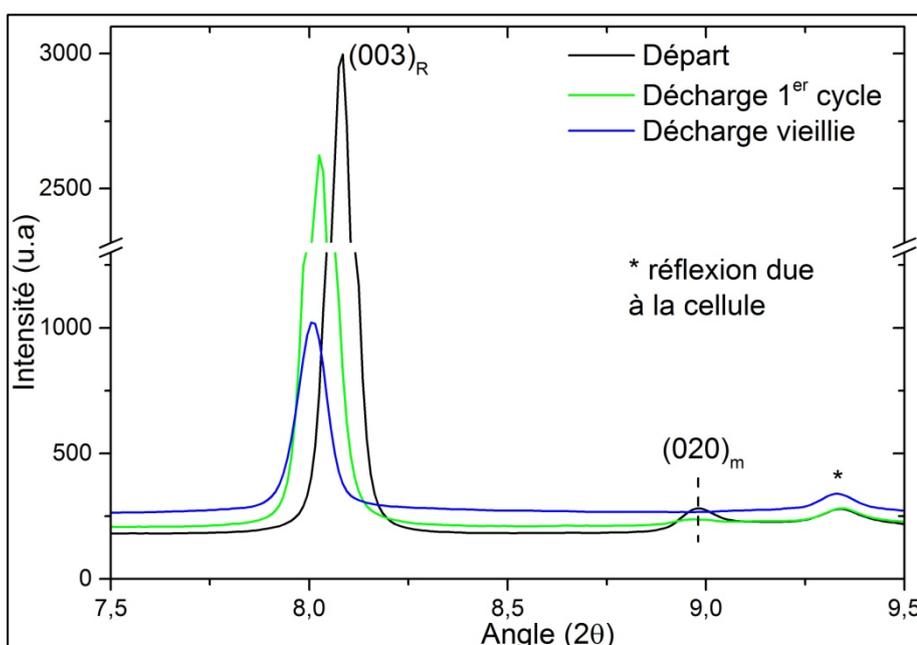


Figure III-87 : Diagramme DRX de l'électrode ayant vieilli sur 470 cycles en fin de décharge

Les diagrammes ont été normalisés sur les pics de la cellule qui ne sont pas modifiés. On constate dans un premier temps que la réflexion  $(003)_R$  est beaucoup plus large que celle du départ. Cela signifie soit que la taille des cristallites a diminué soit que le taux de microdéformation a augmenté.

On remarque également sur cette figure que la réflexion  $(020)_M$  représentant la structure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  sur le diagramme de l'électrode vieillie n'est plus observable. La surstructure a pu disparaître soit à cause de défauts d'empilements qui limiteraient la longueur de cohérence, soit par les migrations des métaux de transition.

Par la suite, nous avons effectué des affinements par la méthode de Le Bail sur les diagrammes obtenus en mode *operando*. La figure III-88 représente l'évolution des paramètres de maille durant le cycle électrochimique. Par rapport au cycle 2, le paramètre  $a$  évolue de manière assez similaire : en charge ce paramètre diminue constamment tandis qu'il augmente tout au long de la décharge. Le paramètre  $c$  quant à lui évolue de manière très différente durant ce cycle électrochimique par rapport au cycle 2. Cela met en évidence que le matériau n'est plus le même ou du moins ne fonctionne plus de la même façon qu'au début du cyclage.

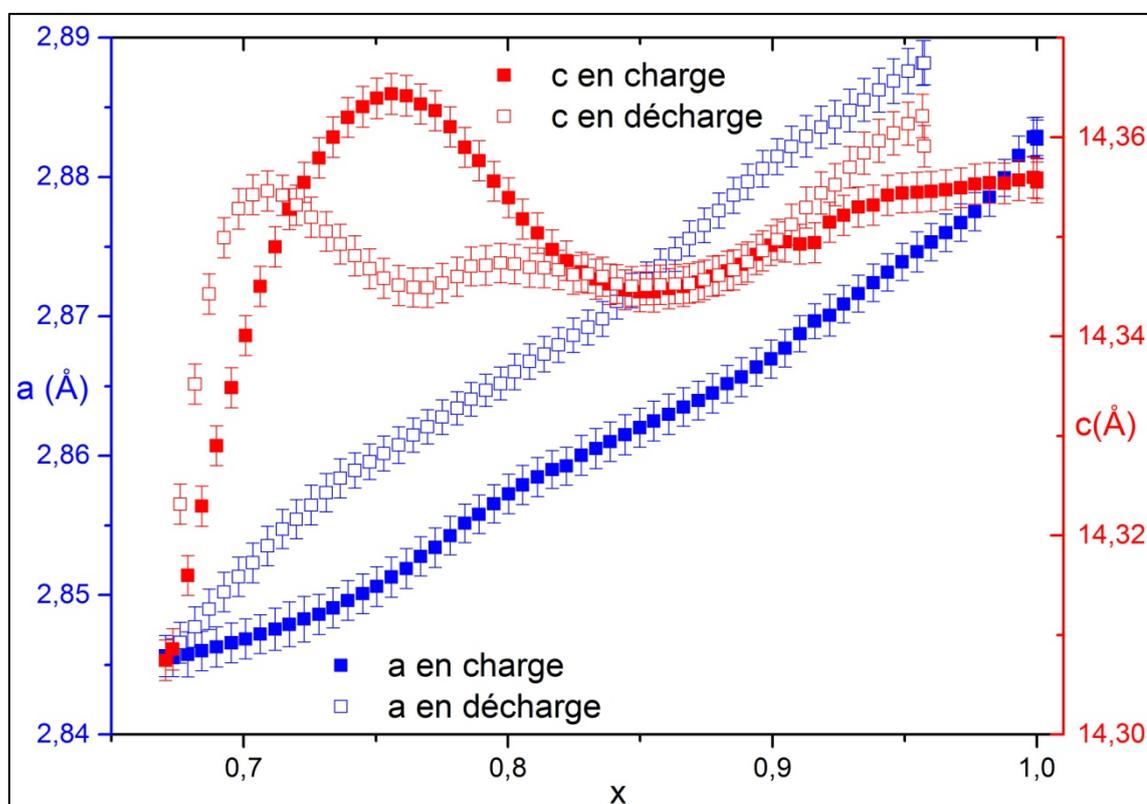


Figure III-88 : Evolution des paramètres de maille sur une électrode vieillie après 470 cycles

Le résultat de l'affinement du départ au cycle 470 par la méthode de Le Bail a été repris dans le tableau III-13 et comparé avec les résultats obtenus sur une électrode de départ (matériau avant activation) et sur une électrode en fin de première décharge (matériau relithié juste après l'activation) dans les mêmes conditions d'acquisition au synchrotron. Nous avons également étudié une électrode ayant effectué 100 cycles puis nous l'avons analysée par DRX au laboratoire. A partir de ce tableau, on constate une augmentation du paramètre de maille  $a$  avec le cyclage. Cette augmentation peut s'expliquer par le fait qu'avec le cyclage, de plus en plus d'atomes de manganèse vont rester piégés dans la couche de lithium, ce qui va laisser des sites vacants dans la couche des métaux de transition accessibles aux ions lithium. Or, le lithium étant un atome plus gros que le manganèse ( $R_{Li(I)} = 0,72 \text{ \AA}$  contre  $R_{Mn(IV)} = 0,53 \text{ \AA}$ ), le paramètre  $a$  augmente avec le cyclage. Le paramètre  $c$  quant à lui augmente dans un premier temps puis diminue après 470 cycles. L'augmentation du paramètre  $c$  peut s'expliquer par le fait qu'avec le cyclage, on perd un petit peu en réversibilité ce qui signifie qu'il y a de moins en moins de lithium qui se réinsère dans le matériau. Néanmoins, pour l'électrode après 470 cycles le paramètre  $c$  diminue. Cette diminution peut être liée à la migration de plus en plus importante du manganèse dans la couche de lithium, ce qui entraîne une diminution des forces de répulsion entre deux couches de métaux de transition.

Echantillons	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Taux de microdéformation	$R_{wp}$
Départ	2,8566(7)	14,253(8)	100,73(7)	0,04(6)	7,94
Fin décharge 1 <sup>er</sup> cycle (2 V)	2,8676(6)	14,353(7)	102,22(6)	0,18(5)	7,20
Fin décharge 100 <sup>eme</sup> cycle (2V)	2,8764(6)	14,397(6)	103,16(6)	0,10(3)	14,05
Fin décharge 470 <sup>eme</sup> cycle (2 V)	2,8815(5)	14,343(4)	103,13(3)	-	6,01

Tableau III-13 : Résultats des affinements par la méthode de Le Bail sur les diagrammes DRX obtenus au laboratoire et au synchrotron (470<sup>eme</sup> cycle) sur des composés lithiés avec ou sans cyclage

Afin de vérifier l'hypothèse que le manganèse est de plus en plus piégé dans la couche de lithium en vieillissement, un affinement par la méthode de Rietveld a été effectué sur le diagramme obtenu pour l'électrode vieillie après 100 cycles (*ex-situ*).

### III. c. Que se passe-t-il lors du vieillissement du matériau ?

Nous avons utilisé le modèle avec les positions et les taux d'occupation que nous avons définis au départ, c'est-à-dire avec seulement 2,5 % de nickel dans la couche de lithium et aucun autre métal de transition (tableau III-14). Le paramètre de déplacement isotrope (Biso) dans la couche de lithium est très faible pour ces affinements, ce qui signifie qu'il manque de la densité électronique sur cette position et donc il faut augmenter le nombre de métaux de transition dans la couche de lithium. Ce résultat est en bon accord avec les observations précédentes.

Eléments	x	y	z	Biso	Occupation
Li (3b)	0	0	0,5	0,061(9)	97,5 %
Ni (3b)	0	0	0,5	0,061(9)	2,5 %
Li (3a)	0	0	0	1,707(3)	22,5 %
Ni (3a)	0	0	0	1,707(3)	14,5 %
Co (3a)	0	0	0	1,707(3)	9 %
Mn (3a)	0	0	0	1,707(3)	54 %
O (6c)	0	0	0,266(3)	1,508(5)	100 %

Tableau III-14 : Positions et facteurs de Debye-Waller obtenus par affinement Rietveld pour un taux d'occupation fixé

Une étude par MEHR a été réalisée sur des électrodes en fin de charge et en fin de décharge après un vieillissement de 100 cycles. Une image MEHR selon l'axe de zone rhomboédrique  $[100]_r$  d'un cristal du matériau actif, vieilli en fin de charge, ainsi que le cliché de diffraction correspondant, sont représentés en figure III-89. Comme dans le cas des premiers cycles, les taches les plus intenses peuvent toutes être indexées en considérant une maille  $[100]_r.[110]_r$  d'une structure lamellaire  $\text{LiMO}_2$ . Cependant après 100 cycles, les réflexions correspondant à une structure 3D, bien qu'encore diffuses, sont beaucoup mieux définies. Ceci semble indiquer qu'après 100 cycles, les défauts de type 3D sont plus fréquents. Ainsi, le cliché de diffraction observé peut être complètement indexé en considérant la superposition des axes de zone  $[100]_r$  et  $[110]_r$  maclés d'une structure lamellaire  $\text{LiMO}_2$  et l'axe de zone  $[010]_{3D}$  du modèle 3D (figure III-89 (b) et (c)) utilisé pour les calculs DFT.

Afin de mieux différencier sur l'image MEHR les domaines lamellaires des domaines de type 3D, nous avons filtré l'image expérimentale en utilisant un filtre de Fourier. Dans la figure III-90 sont présentés l'image filtrée, les deux images calculées pour les modèles lamellaires et 3D en encart ainsi que deux élargissements de deux

zones du cristal montrant la coexistence des domaines lamellaires et 3D. L'image calculée selon l'axe de zone  $[010]_{3D}$  de la structure 3D, pour une valeur de la défocalisation de 52 nm et une épaisseur de 3 nm est superposée aux images élargies.

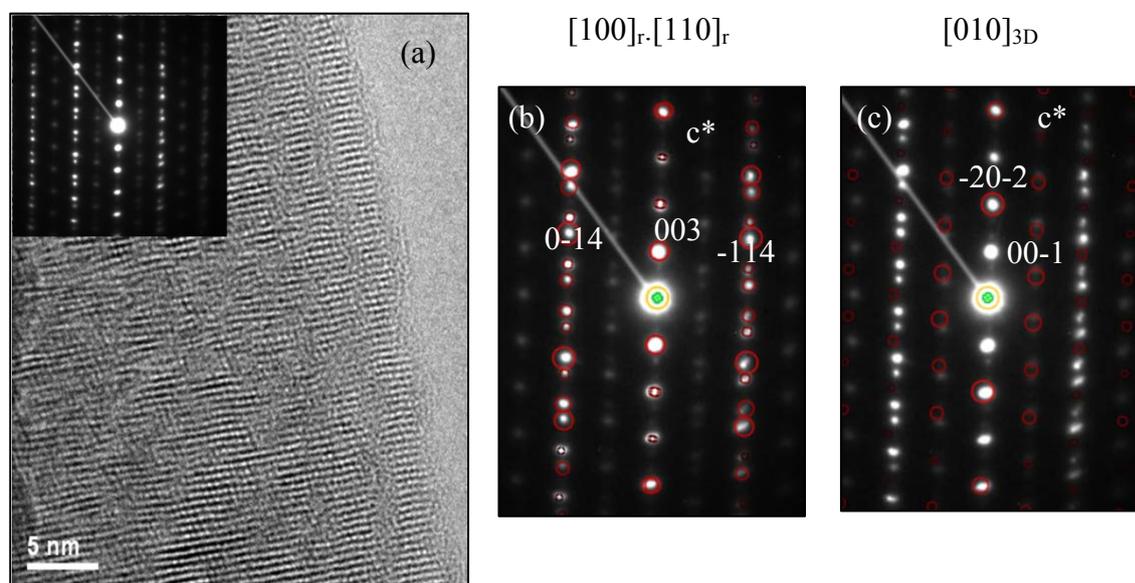


Figure III-89 : (a) Image MEHR expérimentale d'un cristal vieilli après 100 cycles en fin de charge avec son cliché de diffraction (b) Indexation du cliché avec la structure  $LiMO_2$  et (c) Indexation du cliché avec la structure 3D

Notre étude MEHR confirme qu'en fin de charge, après 100 cycles, les grains sont constitués de nano-domaines lamellaires séparés par des parois de défauts 3D, ce qui peut perturber la diffusion des atomes de lithium et compliquer sa réintercalation lors de la décharge. Le taux de défauts 3D en fin de charge semble augmenter significativement avec le cyclage, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus avec le taux de microdéformation.

En fin de décharge la coexistence des domaines lamellaires (rectangle bleu) et 3D (cercle rouge) est encore visible sur le cliché de diffraction électronique mais également sur l'image MEHR expérimentale et filtrée (figure III-91). La transformation structurale observée en fin de charge est donc irréversible. Le contraste 3D calculé pour une valeur de la défocalisation de 50 nm et une épaisseur de 4 nm est superposé en encart.

On constate donc que la quantité de défauts 3D augmente ainsi que l'intensité du phénomène autour de 3 V. Ces résultats confortent l'hypothèse que le dernier phénomène en décharge est lié à la quantité de défauts dans le matériau.

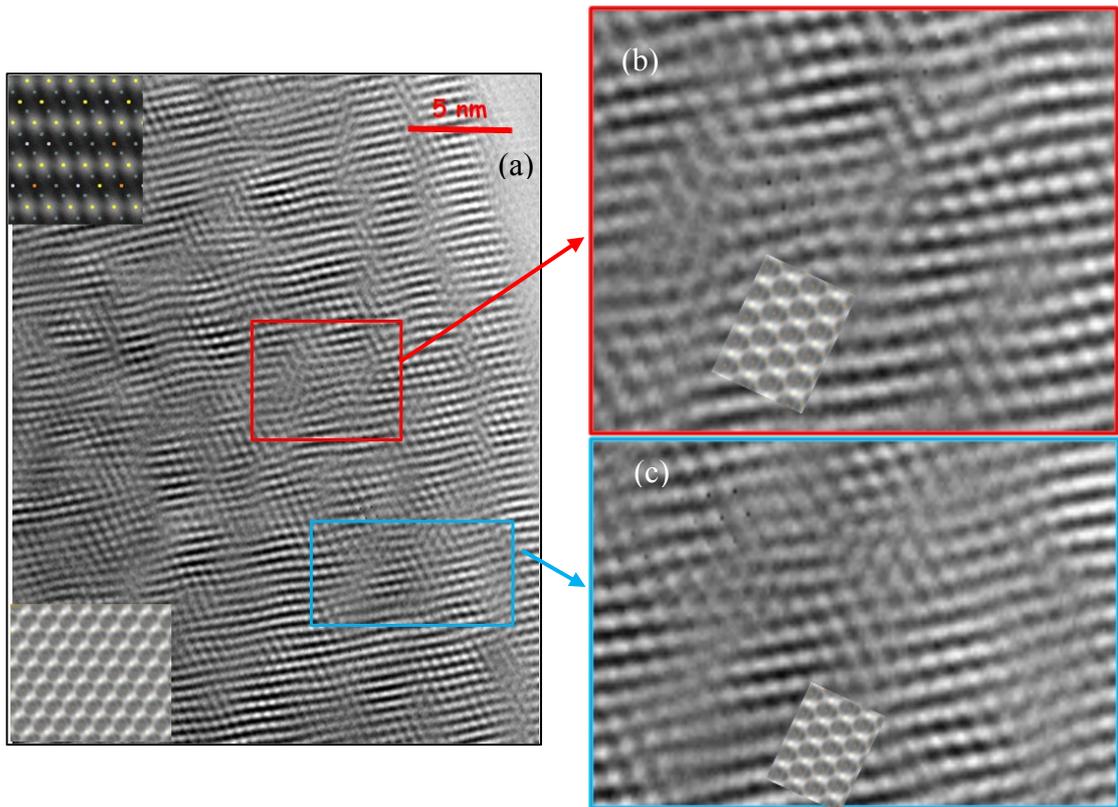


Figure III-90 : (a) Image MEHR filtrée du cristal vieilli après 100 cycles avec (b) et (c) des domaines possédant une structure 3D

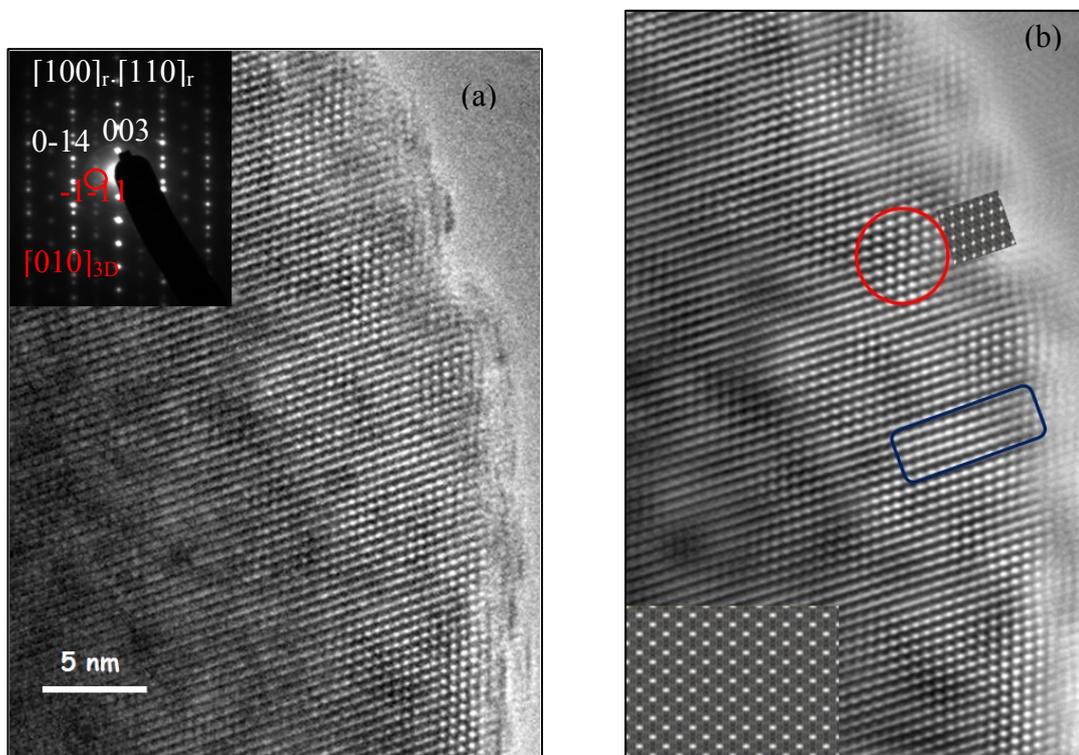


Figure III-91 : (a) Image MEHR expérimentale avec son cliché de diffraction ; (b) Image filtrée avec les images du modèle 3D en encart

Nous nous sommes intéressés à l'évolution des processus redox durant le vieillissement. Des analyses par XAS en mode *ex-situ* sur la ligne SAMBA au synchrotron SOLEIL ont été réalisées sur l'électrode vieillie en fin de décharge, après 470 cycles. Les spectres de l'électrode vieillie sont comparés avec les spectres obtenus en fin de première décharge et en fin de charge du second cycle. Ils sont représentés sur les figures III-92, III-93 et III-94 pour respectivement les seuils K du nickel, du cobalt et du manganèse.

Au niveau du seuil K du nickel, le spectre obtenu en fin de décharge sur une électrode vieillie est plus proche du spectre en fin de décharge du premier cycle plutôt qu'au spectre obtenu en fin de charge au second cycle. On constate également que la position du maximum du seuil est très proche pour les électrodes en fin de décharge. Cela semble signifier que le nickel est capable de s'oxyder et de se réduire de manière réversible jusqu'à 470 cycles.

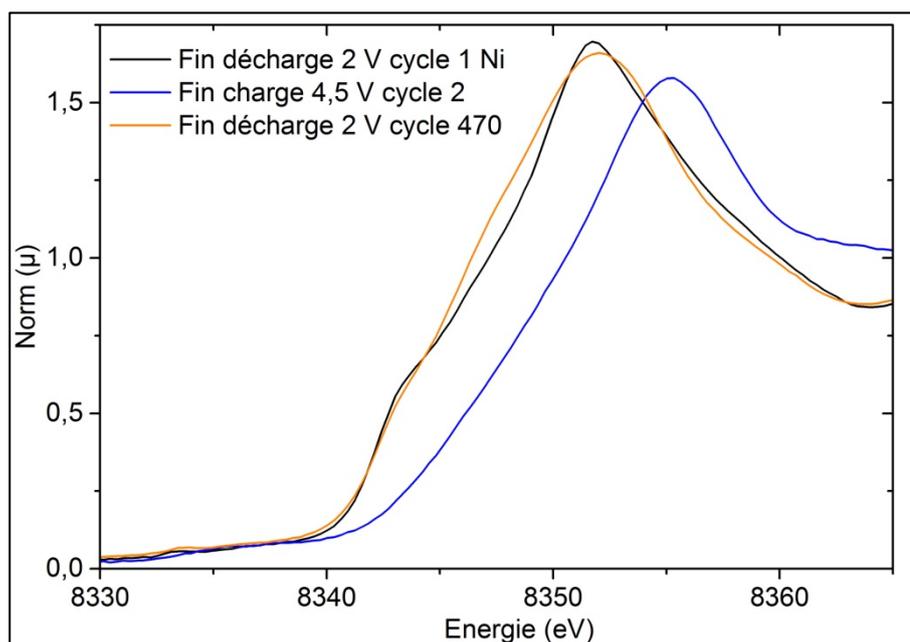


Figure III-92 : Seuil K du Ni entre le 1<sup>er</sup> cycle et une électrode vieillie

Concernant le seuil K du cobalt, l'allure du spectre obtenu en fin de décharge après 470 cycles semble être un intermédiaire entre le spectre obtenu au début et à la fin de la charge du second cycle. On note tout de même que la position du maximum du seuil pour le spectre vieilli est plus proche de celle obtenue pour le spectre en fin de charge

du second cycle. Cela pourrait signifier que le cobalt ne se réduit pas aussi bien qu'il ne s'oxyde durant le cyclage, ce qui peut expliquer une partie de la perte de capacité.

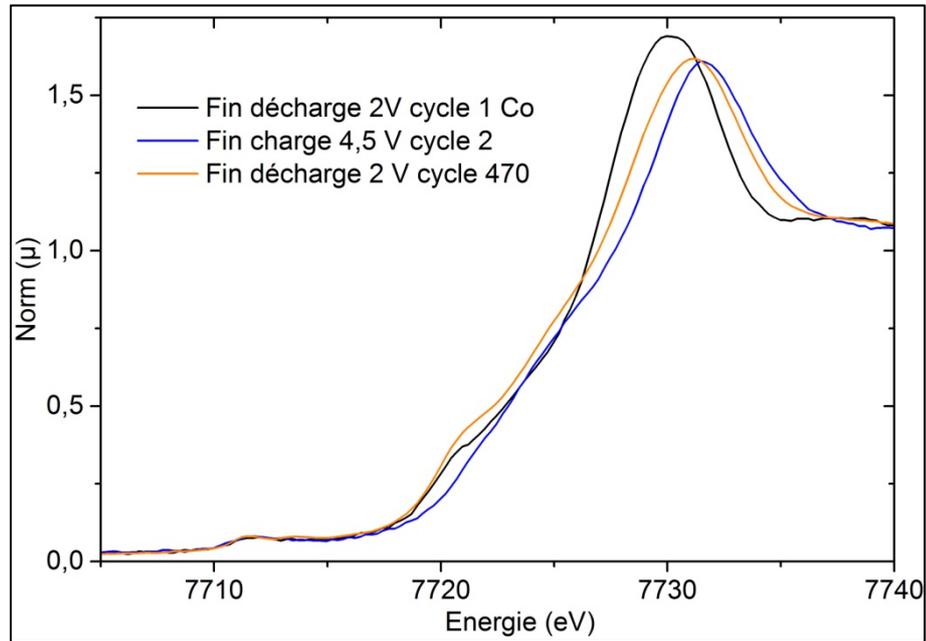


Figure III-93 : Seuil K du Co entre le 1<sup>er</sup> cycle et une électrode vieillie

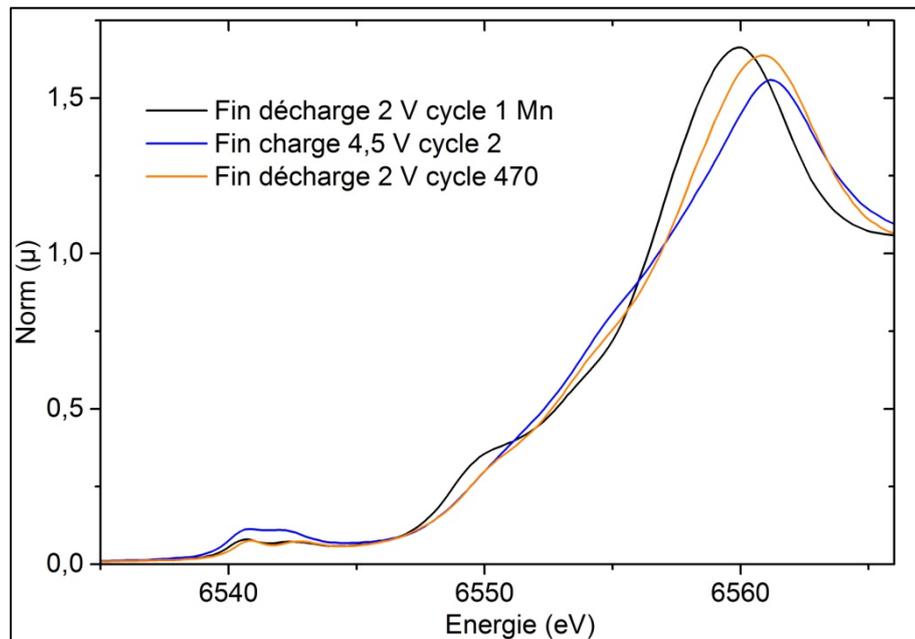


Figure III-94 : Seuil K du Mn entre le 1<sup>er</sup> cycle et une électrode vieillie

Le comportement du seuil K du manganèse est identique à celui du seuil K du cobalt. En effet, on constate sur la figure III-94 que le spectre obtenu à partir de l'électrode vieillie est intermédiaire entre la fin de la première décharge et la fin de la charge du second cycle. De plus, si l'on s'intéresse à la position du maximum du seuil, celui se situe également entre les deux extrêmes du second cycle. Tout comme pour le cobalt, on peut supposer que le manganèse ne se réduit pas aussi bien qu'il ne s'oxyde durant le cyclage, ce qui entraîne une perte de capacité.

Une étude par EELS a été effectuée sur des électrodes ayant cyclé 100 cycles, afin de déterminer si l'oxygène continuait d'évoluer pendant un cycle de charge/décharge en vieillissement. La figure III-95 représente les spectres obtenus pour cette étude et ils sont comparés avec ceux de la première charge et de la première décharge. On constate que le seuil K de l'oxygène se situe entre les deux spectres de fin de première charge et de décharge, ce qui confirme la modification de la structure. Néanmoins, ce seuil K de l'oxygène n'évolue pas entre la charge et la décharge pour une électrode ayant effectué 100 cycles.

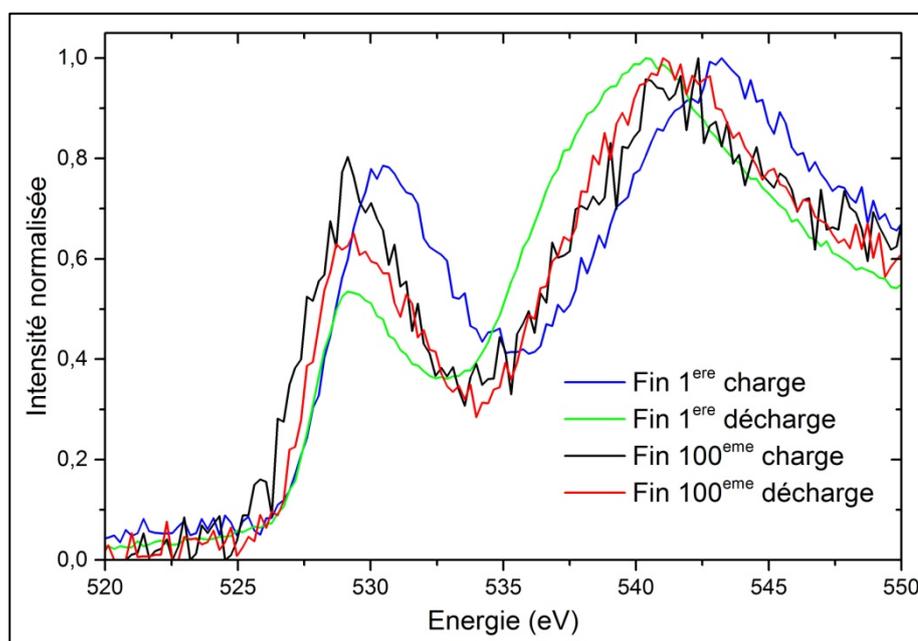


Figure III-95 : Seuil K de l'oxygène entre le 1<sup>er</sup> et le 100<sup>ème</sup> cycle

L'augmentation de l'intensité du pré-seuil entre les spectres vieillis et le spectre en fin de première décharge peut être liée à la modification de la structure mais aussi au

fait qu'il y ait de moins en moins d'électrons dans le système (décalage du taux de lithium et diminution de la capacité avec le cyclage).

Afin de confirmer l'hypothèse que le manganèse se retrouve de plus en plus piégé dans la couche de lithium en cyclage, ce qui entraîne une diminution du potentiel de fonctionnement, nous nous sommes intéressés à la partie EXAFS du signal pour le spectre obtenu sur l'électrode vieillie. Les figures III-96, III-97 et III-98 représentent les EXAFS des deux premières sphères filtrées pour respectivement les seuils K du nickel, du cobalt et du manganèse.

Au seuil K du nickel, les EXAFS du départ du second cycle et la fin de décharge de l'électrode vieillie sont très similaires. Pour ce seuil, il n'y a pas eu de transformation sur l'environnement local, même après 470 cycles.

Le seuil K du cobalt est légèrement différent entre le début du second cycle et la fin de la décharge de l'électrode vieillie. Néanmoins, ces deux spectres sont très proches et diffèrent de celui obtenu en fin de charge du second cycle. On peut supposer que l'environnement local du cobalt a été légèrement modifié durant le cyclage.

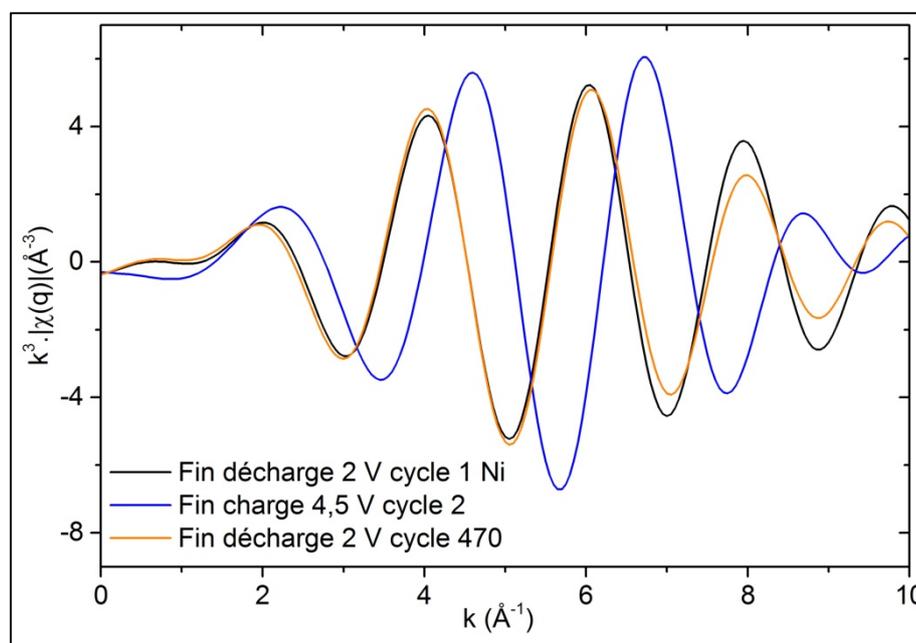


Figure III-96 : Evolution de la partie EXAFS en vieillissement au seuil K du Ni

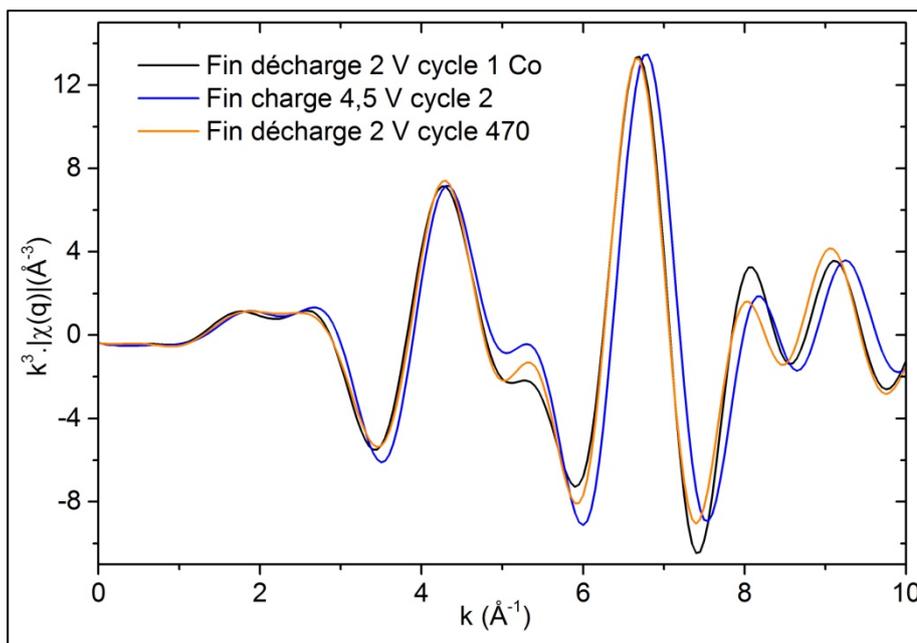


Figure III-97 : Evolution de la partie EXAFS du signal en vieillissement au seuil K du cobalt

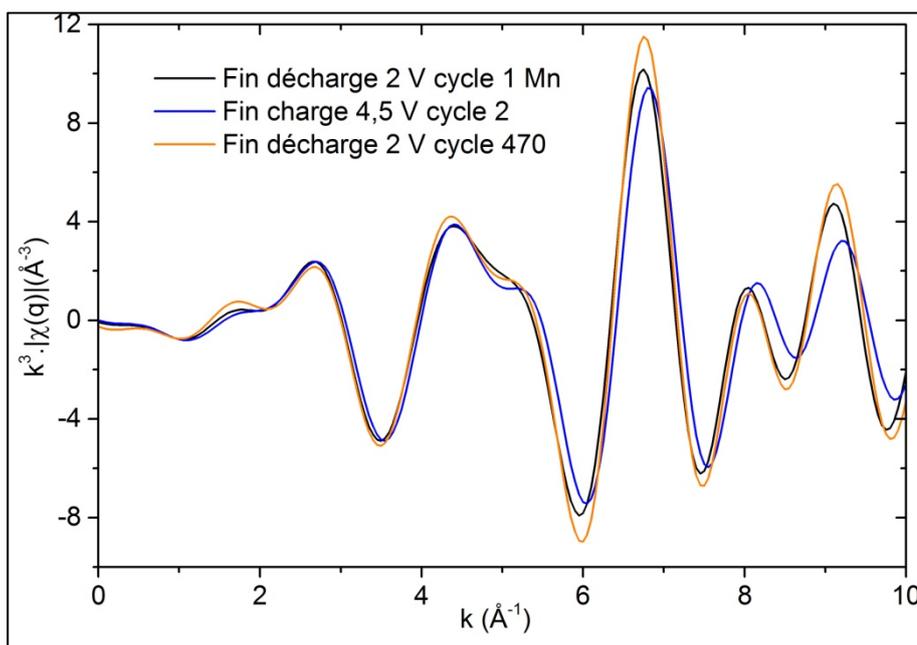


Figure III-98 : Evolution de la partie EXAFS en vieillissement au seuil K du Mn

Le seuil K du manganèse est plus difficile à interpréter. Il a été montré par MEHR qu'en fin de charge au premier cycle d'activation, des défauts 3D étaient visibles et que ces défauts étaient de plus en plus nombreux et également présents en fin de décharge pour les électrodes vieilles. On peut donc supposer que le spectre obtenu pour

---

l'électrode vieillie correspond à la contribution d'au moins ces deux environnements distincts. Néanmoins, sur l'ensemble du spectre EXAFS, le spectre de l'électrode vieillie en fin de décharge est plus proche de celui obtenu sur l'électrode de départ. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'environnement local est assez proche entre les deux modèles, le manganèse conserve 6 atomes voisins d'oxygènes en première sphère de coordinence et 6 atomes voisins de métaux de transition sur la second sphère avec des distances assez proches.

### III. d. Conclusion pour ce chapitre

Pour résumer ce chapitre, nous allons répondre aux différentes questions que nous nous sommes posées dans le chapitre 1.

Tout d'abord, le matériau de départ que nous avons utilisé a été caractérisé par DRX et MET afin de déterminer quelle description nous allons utiliser. Ces analyses ont révélé que ce matériau est un nano-composite  $\text{LiMO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ .

La capacité supplémentaire que l'on peut extraire à partir de cette famille de matériaux, caractérisée par un « plateau » vers 4,5 V, est liée à la présence de la structure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . L'activation de cette structure permet d'extraire plus de lithium et les électrons fournis par le système sont obtenus à partir du manganèse et de l'oxygène, comme le montrent les spectroscopies XAS et EELS. Les calculs DFT ont conforté ces observations. De plus, vers la fin de la charge, des migrations des métaux de transition (majoritairement le manganèse) vont être possibles, notamment une migration dans la couche des métaux de transition (2D) mais aussi certains dans la couche de lithium (défauts 3D), ce qui a également été imagé par MEHR et confirmé par la comparaison des spectres XAS modélisés par DFT et des spectres expérimentaux.

Cette activation s'accompagne d'une transformation partiellement irréversible de la structure, liée à la migration du manganèse, ce qui fait apparaître de nouveaux processus redox. Lors de la décharge, l'ensemble des processus redox ne peut plus être assigné de manière distincte à une composante du matériau composite comme c'était le cas pour la charge. Le nickel et le cobalt se réduisent de la même manière qu'au début de la charge et semblent moins actifs en fin de décharge sur le dernier phénomène. Concernant le

manganèse, cet élément se réduit plus vite qu'il ne s'est oxydé en charge et reste actif jusqu'à la fin de la décharge.

L'effet nano-composite permet au matériau une certaine stabilité, ce qui entraîne une meilleure cyclabilité de ce dernier par rapport au matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Cependant, une capacité irréversible est observée en fin de décharge. Ceci peut être expliqué par le fait que le manganèse ayant migré dans la couche de lithium lors de la charge va pouvoir revenir seulement partiellement dans la couche de métaux de transition lors de la décharge. Il est alors possible d'imaginer que le lithium ne peut plus se réintercaler aisément dans ce nouveau matériau, la diffusion du lithium étant plus faible lors du dernier phénomène électrochimique, probablement lié aux défauts 3D. Il y a donc moins de sites disponibles pour cet élément ce qui pourrait expliquer la perte de capacité importante au premier cycle.

Lors du second cycle, il a été possible de constater par XAS que seul le manganèse participe au processus redox pendant le premier phénomène en charge (vers 3,5 V) et durant le dernier phénomène en décharge (vers 3 V). Ce comportement du manganèse est une conséquence de la modification de la structure durant la première charge. De plus, durant ce second cycle, la position du maximum au seuil de cet élément se déplace et conserve la même pente en oxydation et en réduction que celle déterminée lors de la décharge du premier cycle.

La perte de capacité et la diminution de la tension de fonctionnement sont probablement liées à la migration du manganèse qui ne se fait que de manière partiellement réversible lors du cyclage. La perte de capacité peut être expliquée par le fait que le manganèse est de plus en plus piégé sur les sites de la couche de lithium, ce qui diminue le nombre de sites possibles pour cet élément. La diminution du potentiel de fonctionnement est due également à cette migration de moins en moins réversible du manganèse, ce qui induit une transformation de la structure de plus en plus importante et donc une activité électrochimique de moins en moins liée à une structure de type  $\text{LiMO}_2$ , mais plus liée à la nouvelle structure avec des défauts tridimensionnels actifs à bas potentiel autour de 3 V.

\*\*\*\*\*

## Chapitre 4

Influence de la température d'activation et de la  
microstructure/revêtement du matériau de départ

\*\*\*\*\*

## **IV. Influence de la température d'activation et de la microstructure/revêtement du matériau de départ**

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence que les transformations structurales et donc électroniques avec notamment une migration possible des métaux de transition, induisaient une modification des processus électrochimiques. Il est probable que ces transformations soient également à l'origine de la perte de capacité et à diminution du potentiel de fonctionnement de la cellule en cyclage. Le fait d'activer à plus haute température devrait augmenter la diffusion des ions lithium et donc potentiellement améliorer les performances du matériau, notamment au niveau des phénomènes limités d'un point de vue cinétique en fin de décharge. Dans ce chapitre, l'influence de ce paramètre sur le cycle d'activation et sur le cyclage est étudiée.

De plus, la présence d'un revêtement en surface du matériau de départ (C1), étudié dans le chapitre 3 et que l'on va considérer comme notre référence pour la suite, a probablement une influence sur les propriétés électrochimiques observées. Comme il a été expliqué dans le chapitre 1, des réactions de surface ont lieu durant l'activation du matériau, avec la possibilité d'une perte d'oxygène sous forme de gaz et de la dissolution de métaux de transition. L'intérêt du revêtement serait de limiter ces phénomènes et d'améliorer l'interface électrode/électrolyte pour une meilleure cyclabilité. L'influence de ce paramètre est également étudiée dans ce travail. Pour se faire, nous avons comparé les performances du matériau C1 avec un revêtement à celles du matériau C2 de même composition chimique mais sans revêtement de surface.

### IV. a. Quelle est l'influence de la température lors du cycle d'activation sur les mécanismes structuraux et électroniques?

La température a une influence sur les barrières cinétiques pour différents matériaux. Ce paramètre peut avoir une influence positive comme négative sur un système. Il est donc intéressant d'évaluer l'impact de ce paramètre sur les performances du matériau de référence (C1). Il est possible qu'à plus haute température, le nombre d'ions lithium extraits de la structure soit plus important lors de la charge. On peut s'attendre également à ce que la diffusion des ions lithium soit améliorée, ce qui devrait avoir une

#### IV. a. Quelle est l'influence de la température lors du cycle d'activation sur les mécanismes structuraux et électroniques?

influence positive sur le dernier phénomène en décharge. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes uniquement intéressés à l'influence de la température sur le premier cycle d'activation. Les conditions de cyclage utilisées furent les mêmes qu'à température ambiante, à savoir un régime de C/5 entre 2 et 4,5 V en appliquant un floating en fin de charge.

##### IV. a. 1. Modification des propriétés électrochimiques

L'influence de la température a été étudiée sur le premier cycle électrochimique. Le cycle d'activation a été effectué sur le composé 1 (avec un revêtement), entre 2 et 4,6 V, à un régime de C/10, soit à température ambiante, soit à 60 °C. Le comportement électrochimique, présenté en figure IV-1, met en évidence des différences en charge et en décharge.

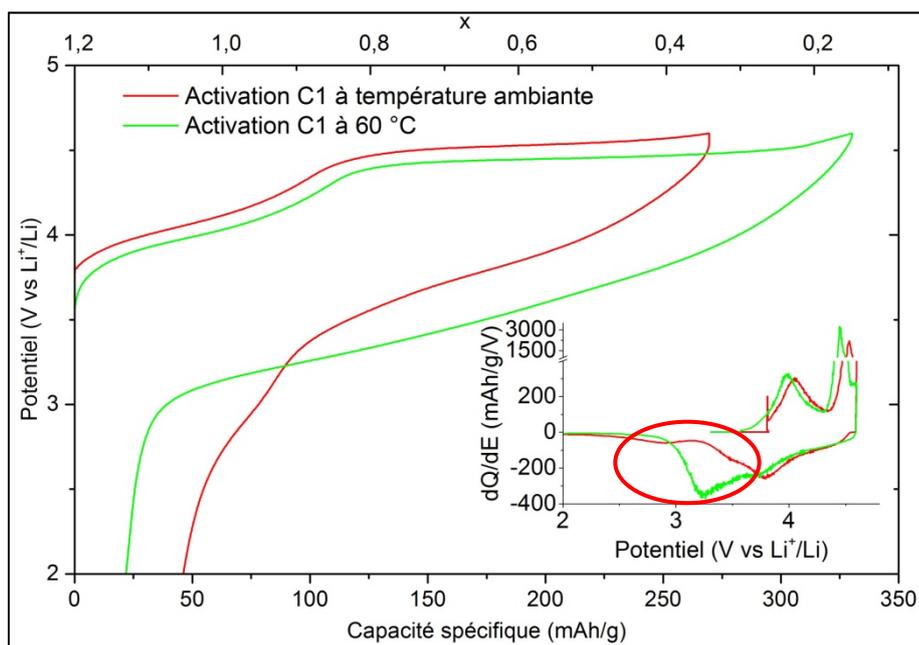


Figure IV-1 : Cycle d'activation du composé 1 à température ambiante et à 60 °C avec les courbes de capacité incrémentale en insert

Lors de la charge, on constate que les phénomènes se produisent à des potentiels sensiblement plus bas lorsque l'activation est effectuée à 60 °C, ce qui peut être

expliqué par une polarisation plus faible grâce à une meilleure diffusion. Ceci est confirmé sur les courbes de capacité incrémentale présentes sur cette même figure. Hormis ce décalage en potentiel, il n'y a pas de différences concernant la capacité extraite au premier phénomène. C'est sur le « plateau » qu'il y a un effet bien visible de la température. En effet, à 60 °C, ce phénomène électrochimique se produit autour de 4,4 V au lieu de 4,5 V à température ambiante et la capacité extraite de ce phénomène est plus importante qu'à température ambiante (environ 230 mAh/g à 60 °C contre 175 mAh/g à température ambiante). La capacité totale obtenue en fin de charge est d'environ 325 mAh/g (contre 270 mAh/g à température ambiante). La longueur du « plateau » étant plus importante, cela laisse supposer que la température facilite l'activation du matériau. Il est également possible que la transformation structurale du matériau soit plus importante.

Le profil électrochimique de la décharge est aussi différent en fonction de la température d'activation, ce qui est clairement mis en évidence sur les courbes de capacité incrémentale. Bien que le premier phénomène en décharge ne soit pas très différent les deux derniers phénomènes ne se produisent pas de la même manière. A température ambiante, il est possible d'observer deux phénomènes bien distincts lors de la fin de la décharge (autour de 3,5 V et 3 V) alors qu'à 60 °C ces deux phénomènes sont regroupés sous un seul pic vers 3,25 V et sont plus intenses. En effet, la capacité obtenue en fin de décharge lorsque l'on active le matériau à 60 °C est plus importante que la capacité obtenue pour le même matériau activé à température ambiante (environ 310 mAh/g à 60 °C contre 225 mAh/g à température ambiante). La température a donc un effet positif sur la capacité irréversible, l'efficacité coulombique étant égale à 95,38 % lors du premier cycle à 60 °C, contre 83,33 % à température ambiante. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, les phénomènes en fin de décharge sont probablement liés aux migrations des métaux de transition dans le matériau lors de son activation. Même si plus de défauts sont créés lors de la charge, une décharge à plus haute température permet de ne plus être limitée par la moins bonne diffusion des ions lithium.

Néanmoins, comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, l'apparition de défauts 3D est également responsable de la diminution du potentiel de fonctionnement lors du cyclage. Puisque l'activation du matériau est plus importante à 60 °C, l'étude en vieillissement a été effectuée à température ambiante, afin de limiter la dégradation trop

#### IV. a. Quelle est l'influence de la température lors du cycle d'activation sur les mécanismes structuraux et électroniques?

rapide des performances. Les conditions de cyclage utilisées sont les mêmes que celles de la cellule qui a été activée à température ambiante, c'est-à-dire entre 2 et 4,5 V avec l'application d'un floating en fin de charge, à un régime de C/5. Les courbes de cyclage correspondants sont présentées sur les figures IV-2 et IV-3. Pour rappel, nous avons effectué quatre cycles de tests sans lien avec le cyclage que nous présentons ici. C'est pourquoi les résultats en cyclage sont représentés à partir du cycle 5.

On constate sur la figure IV-2 que même si la capacité obtenue à l'issue du premier cycle est très importante (310 mAh/g), lorsque l'on fait cycliser le matériau à température ambiante, il n'arrive pas à garder une aussi bonne capacité qu'au premier cycle, on revient à une valeur de l'ordre de 235 mAh/g. Cela démontre qu'il y a des barrières cinétiques non négligeables sur les processus redox au sein de ce matériau et en particulier sur les derniers phénomènes à la fois en fin de charge et en fin de décharge comme cela a pu être démontré par des études GITT dans la littérature. En effet, dès le début du cyclage la capacité chute, elle est de l'ordre de 235 mAh/g pour les deux cellules. La capacité spécifique diminue tout au long du cyclage et de manière plus importante après environ 70 cycles lorsque l'activation a été faite à 60 °C. Après 100 cycles, on obtient une meilleure capacité si l'on a effectué l'activation à température ambiante plutôt qu'à 60 °C.

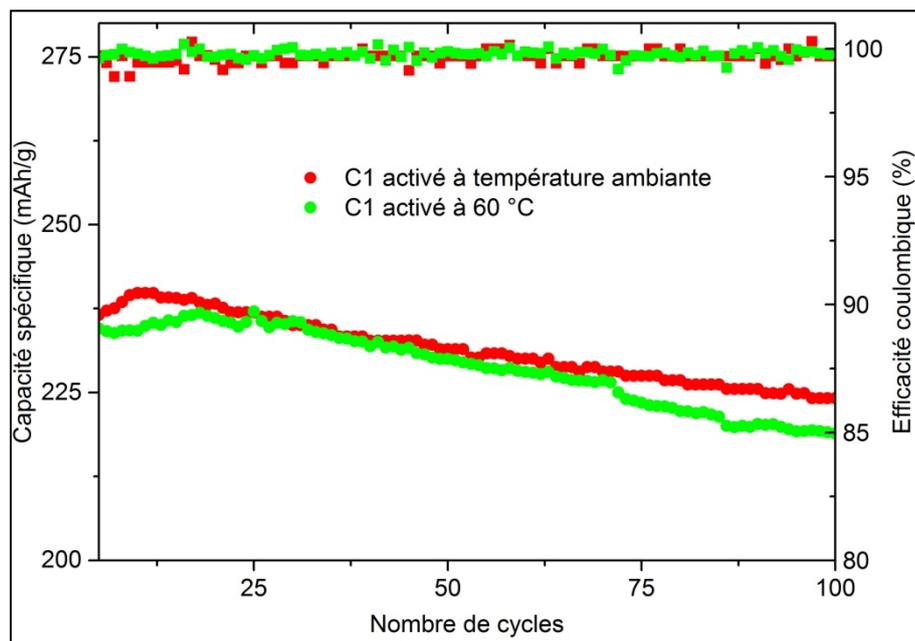


Figure IV-2 : Evolution de la capacité spécifique de C1 en fonction de la température utilisée lors de l'activation

Si l'on s'intéresse maintenant au potentiel de fonctionnement moyen de la cellule, présenté en figure IV-3, on constate que globalement, cette grandeur est plus faible dans le cas où l'activation a été effectuée à 60 °C plutôt qu'à température ambiante. Néanmoins, la diminution est la même que l'on active à température ambiante ou bien à 60 °C. Malgré le fait que le premier cycle soit différent, il n'y a pas de différence sur son évolution entre ces deux cellules sur cette grandeur, la diminution du potentiel est bien la même tout au long du cyclage. Il n'y a donc pas d'influence de la température d'activation sur l'évolution du potentiel de fonctionnement moyen de la cellule.

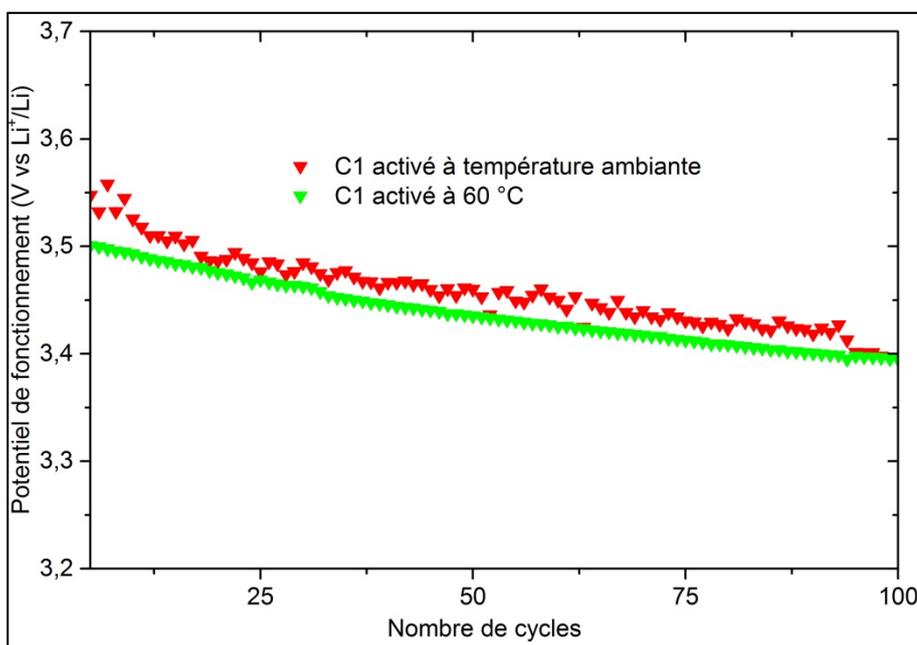


Figure IV-3 : Diminution du potentiel de fonctionnement de C1 suivant la température utilisée lors de l'activation

Comme nous avons pu le constater précédemment, le cycle d'activation est très différent à température ambiante et à 60 °C. Nous nous sommes donc attachés à étudier l'effet de la température sur les mécanismes structuraux et les processus redox lors du premier cycle.

IV. a. Quelle est l'influence de la température lors du cycle d'activation sur les mécanismes structuraux et électroniques?

IV. a. 2. Quelle est l'influence de la température sur les mécanismes structuraux ?

Les performances électrochimiques du premier cycle à 60 °C laissent penser qu'il y a une meilleure activation du composé à cette température. Il faut maintenant pouvoir le vérifier par des analyses structurales. Nous avons pour cela étudié le matériau en mode *ex-situ* par DRX au laboratoire et chaque électrode a été obtenue en appliquant un régime de C/10. Si l'activation est plus importante à haute température, le paramètre *c* et l'ordre  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  devraient évoluer de manière plus importante.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'ordre de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . La figure IV-4 montre les réflexions dues à cet ordre observées sur les diagrammes de DRX obtenus en fin de décharge, pour le composé de départ C1 activé à température ambiante et à 60 °C. Sur cette figure, l'abscisse n'est pas en angle ( $2\theta$ ) car les expériences synchrotron n'ont pas été effectuées sur la même période. La longueur d'onde n'étant pas la même, nous avons représenté les diagrammes en fonction de  $1/d$ .

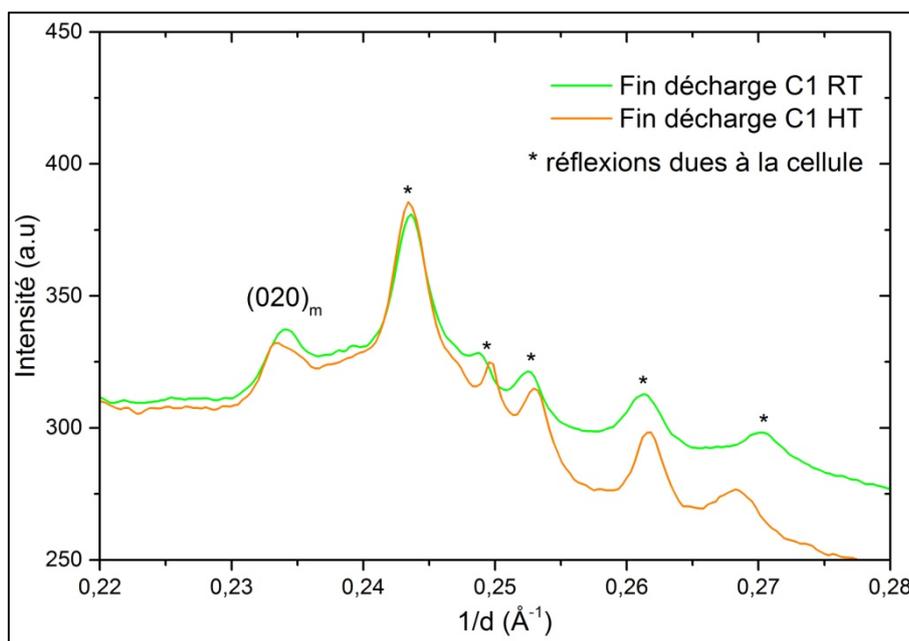


Figure IV-4 : Evolution de l'ordre de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  suivant la température d'activation de C1

On constate que malgré une meilleure activation du matériau d'après la courbe électrochimique, l'ordre de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  est toujours présent en fin de décharge

lorsque l'on effectue le premier cycle à 60 °C. Il n'y a pas de nette différence entre ces deux tests. De plus, il est possible que l'ordre puisse se rétablir en partie avec un effet de la température.

Concernant l'évolution des paramètres de maille, les figures IV-5 et IV-6 représentent respectivement le paramètre  $a$  et le paramètre  $c$  à différents états de charge de la cellule. On note dans un premier temps qu'il n'y a que très peu d'effet de la relaxation sur le paramètre  $a$ , les valeurs obtenues en mode *ex-situ* sont assez similaires à celles obtenues en mode *operando*. Ceci ne semble plus vrai pour le paramètre  $c$ , notamment en fin de charge. En effet, pendant le « plateau », ce paramètre diminue en mode *operando* alors qu'en mode *ex-situ* on retrouve la même valeur entre le début et la fin du « plateau ».

Le paramètre  $a$  évolue de la même manière quelque soit la température lors du cycle d'activation. Néanmoins, pour un même taux de  $x$  dans le matériau en décharge, le paramètre  $a$  est plus élevé lorsque l'on active à 60 °C, ce qui est dû à une désintercalation plus importante en charge à cette température. On note tout de même qu'en fin de décharge, il y a plus d'irréversibilité sur ce paramètre lorsque l'activation est effectuée à 60 °C.

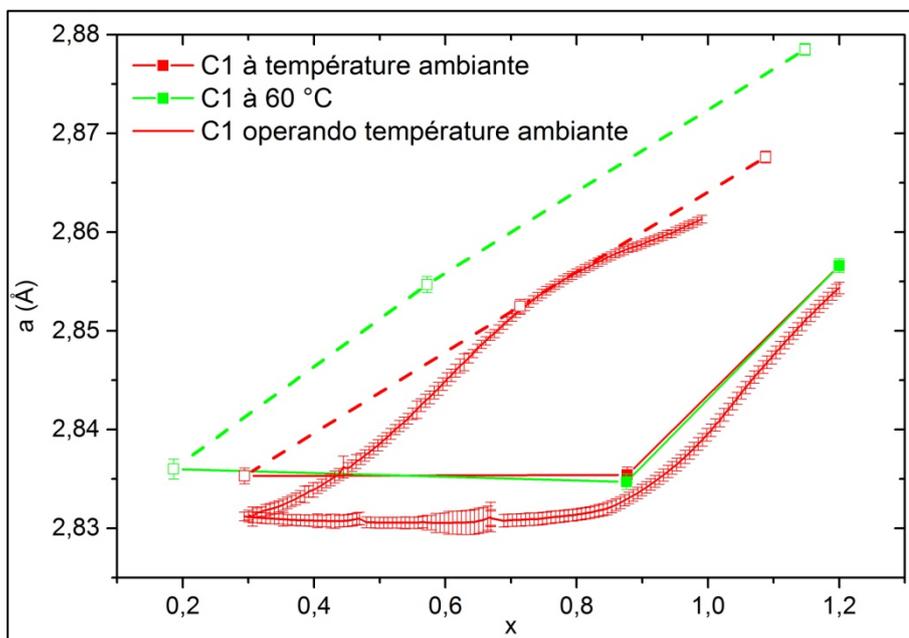


Figure IV-5 : Evolution du paramètre  $a$  en fonction de la température lors de l'activation

IV. a. Quelle est l'influence de la température lors du cycle d'activation sur les mécanismes structuraux et électroniques?

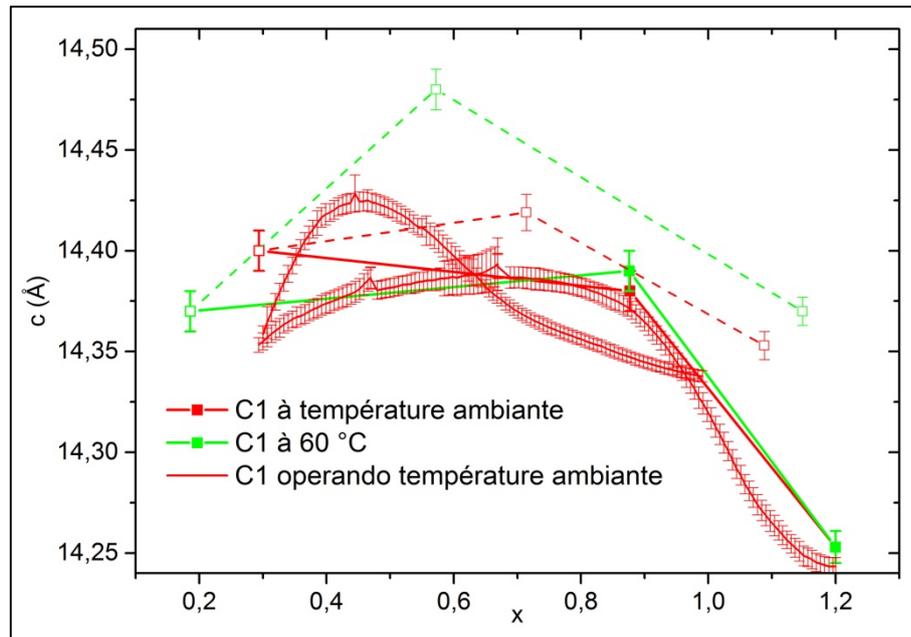


Figure IV-6 : Evolution du paramètre  $c$  en fonction de la température lors de l'activation

Avant le début du « plateau », le paramètre  $c$  évolue de la même manière à température ambiante et à 60 °C. Néanmoins, l'évolution du paramètre  $c$  est plus importante lorsque l'activation s'effectue à 60 °C durant le cycle. Cette tendance peut être expliquée par le fait qu'à 60 °C, la migration cationique est favorisée et plus de défauts 3D sont créés en charge, ce qui conduit à une diminution importante du paramètre  $c$  en fin de charge (en comparant les données *ex-situ*). De même lors de la décharge, le paramètre  $c$  augmente plus fortement, ce qui confirme une présence plus importante d'élément de transition dans la couche de lithium qui migrent à nouveau dans la couche des métaux de transition. En fin de décharge, le paramètre  $n$  n'est pas revenu à sa valeur initiale, indiquant un phénomène irréversible, plus important à 60 °C. Cela peut signifier qu'il y a plus de métaux de transition qui sont piégés en fin de décharge à haute température par rapport à l'étude faite à température ambiante.

Nous avons également pu suivre l'évolution du taux de microdéformation au sein du matériau à différents états de charge. Les résultats des affinements sont reportés dans les tableaux IV-1 et IV-2 pour respectivement l'activation à température ambiante et à 60 °C. Tout comme l'étude précédente, le taux de microdéformation augmente tout au long de la charge. Néanmoins, lors de la décharge, le taux de microdéformation ne diminue pas dès le début mais seulement après le premier phénomène électrochimique.

En fin de décharge, les valeurs obtenues pour le taux de microdéformation sont identiques pour l'étude effectuée à température ambiante et à 60 °C.

Echantillons	a (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Taux de microdéformation	R <sub>wp</sub>
Départ	2,8566(7)	14,253(8)	100,73(7)	0,04(6)	7,94
Fin charge (4,6 V)	2,8353(8)	14,40(1)	100,26(9)	0,40(6)	7,67
Décharge 3,65 V	2,8525(7)	14,419(9)	101,70(8)	0,21(6)	7,98
Fin décharge (2 V)	2,8676(6)	14,353(7)	102,22(6)	0,18(5)	7,88

Tableau IV-1 : Affinement DRX par la méthode de Le Bail sur C1 activé à température ambiante

Echantillons	a (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Taux de microdéformation	R <sub>wp</sub>
Départ	2,8566(7)	14,253(8)	100,73(7)	0,04(6)	7,94
Charge 4,3 V	2,8347(8)	14,39(1)	100,19(9)	0,29(6)	7,74
Fin charge (4,6 V)	2,836(1)	14,37(1)	100,19(9)	0,46(9)	7,58
Décharge 3,6 V	2,8547(8)	14,48(1)	102,21(9)	0,55(6)	7,05
Fin décharge (2 V)	2,8785(6)	14,370(7)	103,11(6)	0,15(5)	8,22

Tableau IV-2 : Affinement DRX par la méthode de Le Bail sur C1 activé à 60 °C

Afin de compléter ces observations, des analyses par MEHR ont été réalisées sur des électrodes obtenues en fin de charge et de décharge lors du cycle d'activation à 60 °C. Bien qu'il ne soit pas possible de quantifier à partir des images MEHR, notre étude semble indiquer que la désintercalation des ions lithium à 60 °C s'accompagne d'une modification plus importante de la microstructure. Comme indiqué sur les images MEHR présentées dans la figure IV-7, la formation de défauts 3D en fin de charge semble plus importante à 60 °C. En effet, les intensités des tâches de diffraction dues aux défauts 3D observées sur les clichés de diffraction électronique correspondants sont plus importantes à 60 °C (flèches rouges).

En fin de décharge, comme dans le cas des électrodes activées à température ambiante, l'empilement des couches est à nouveau assez régulier à 60 °C (figure IV-8).

IV. a. Quelle est l'influence de la température lors du cycle d'activation sur les mécanismes structuraux et électroniques?

Une image MEHR filtrée est présentée en encart pour faciliter l'interprétation du contraste sur cette figure IV-8(b). Cependant, comme le montrent les clichés diffraction sur la figure IV-8, la surstructure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  qui était encore visible en fin de décharge à température ambiante semble moins présente à  $60^\circ\text{C}$ .

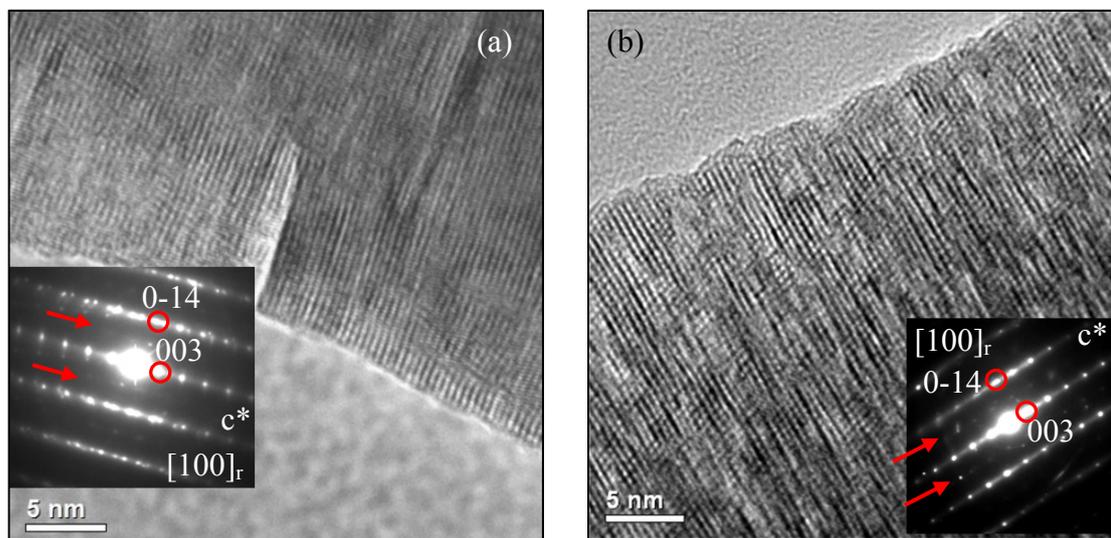


Figure IV-7 : (a) Image MEHR d'une électrode activée à température ambiante et (b) à  $60^\circ\text{C}$  obtenues en fin de charge

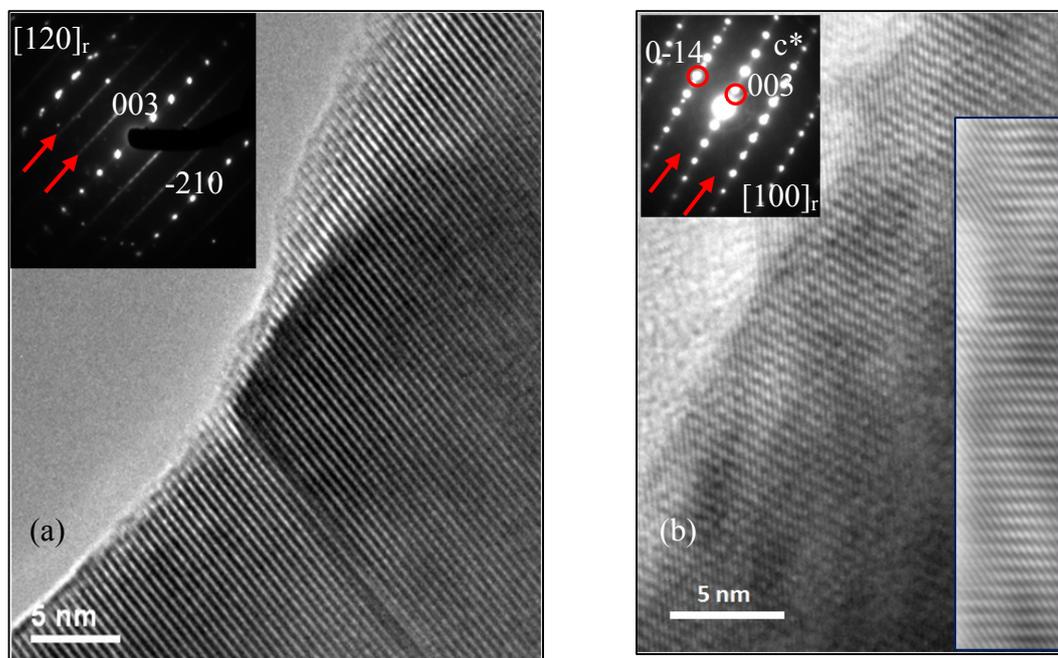


Figure IV-8 : (a) Image MEHR d'une électrode activée à température ambiante et (b) à  $60^\circ\text{C}$  obtenues en fin de décharge

Ces observations confirment que la transformation de la surstructure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  est plus importante à  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , comme suggéré par l'évolution des réflexions correspondantes et du paramètre  $c$  en DRX.

A la suite de cette étude structurale, nous pouvons nous demander sur quel(s) processus redox la température a une influence.

#### IV. a. 3. Etude des processus redox

Afin d'étudier l'influence de la température sur les processus redox, nous avons étudié l'évolution des seuils par XAS en mode *ex-situ* sur la ligne SAMBA au synchrotron SOLEIL. Chaque électrode a été obtenue en utilisant un régime de C/10 lors de l'activation. Pour rappel, comme montré sur la figure IV-9, la signature électrochimique des phénomènes en décharge n'est pas la même selon que l'on active le matériau à température ambiante ou bien à  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Cependant en charge, le taux de délithiation est très proche entre les deux cycles quelque soit le potentiel étudié.

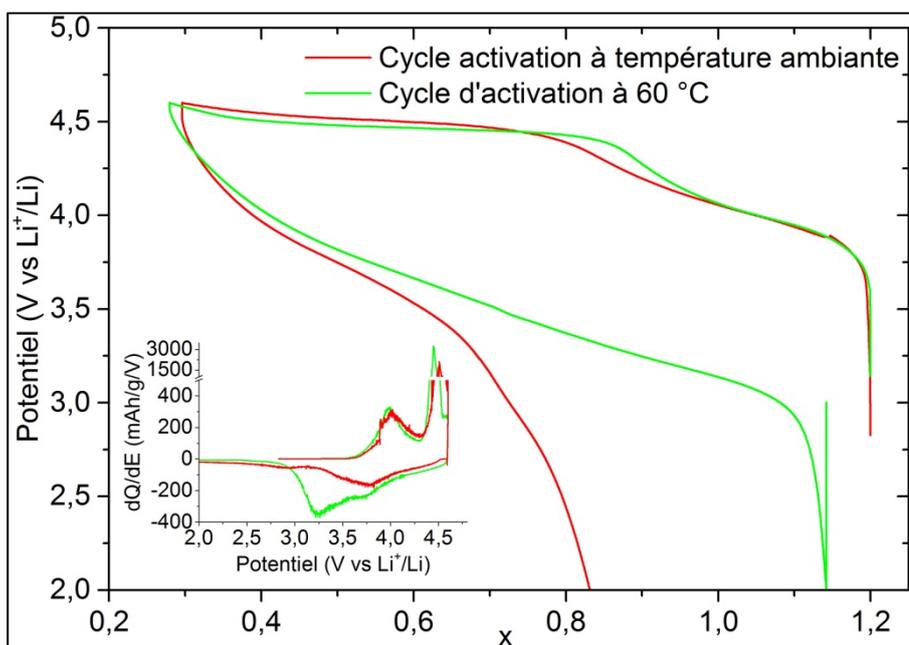


Figure IV-9 : Electrochimie suivant la température utilisée lors du cycle d'activation

IV. a. Quelle est l'influence de la température lors du cycle d'activation sur les mécanismes structuraux et électroniques?

Les figures IV-10, IV-11 et IV-12 représentent respectivement les positions des maximums des seuils K du nickel, du cobalt et du manganèse durant le cycle d'activation.

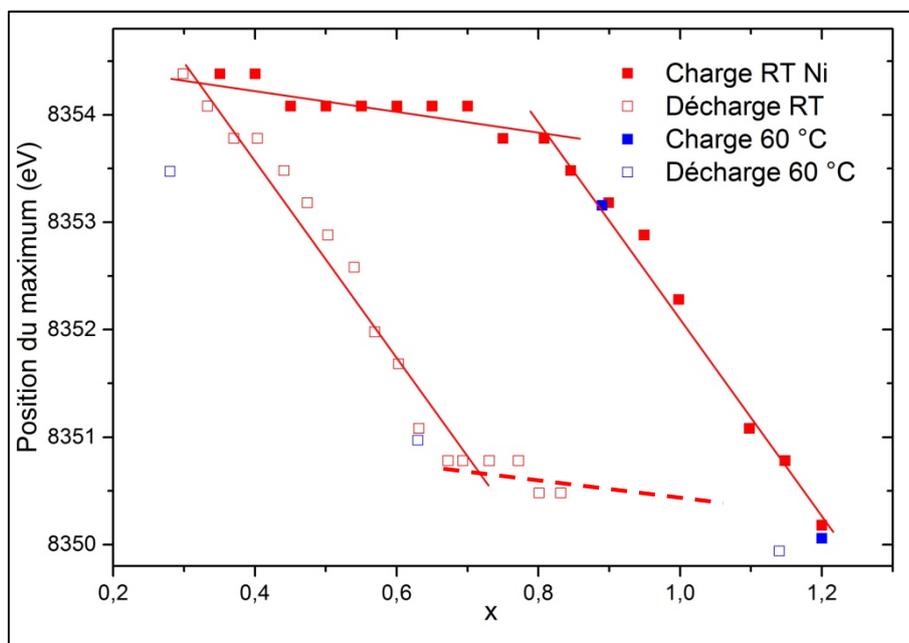


Figure IV-10 : Déplacements des positions du maximum du seuil K du nickel selon la température utilisée lors du cycle d'activation

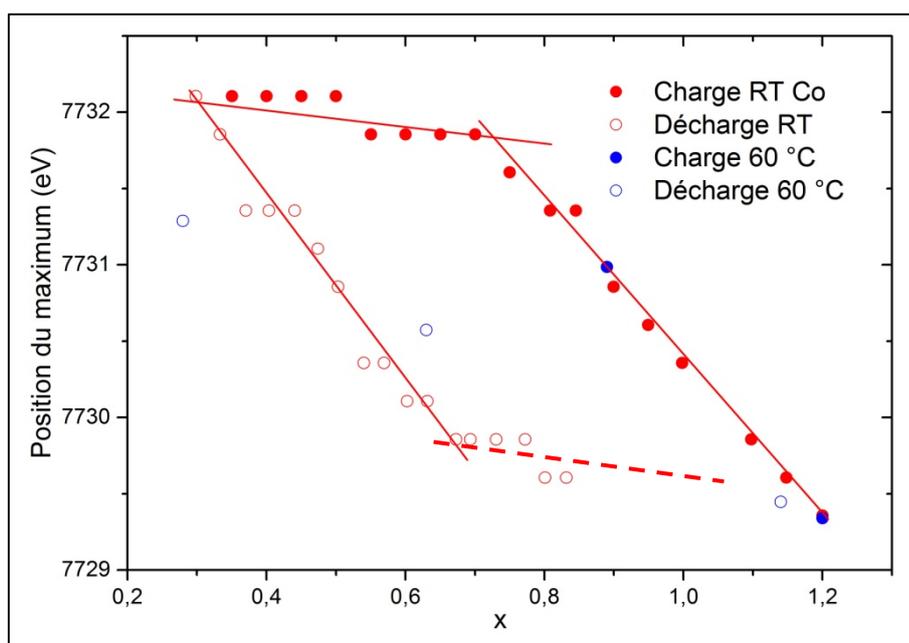


Figure IV-11 : Déplacements des positions du maximum du seuil K du cobalt selon la température utilisée lors du cycle d'activation

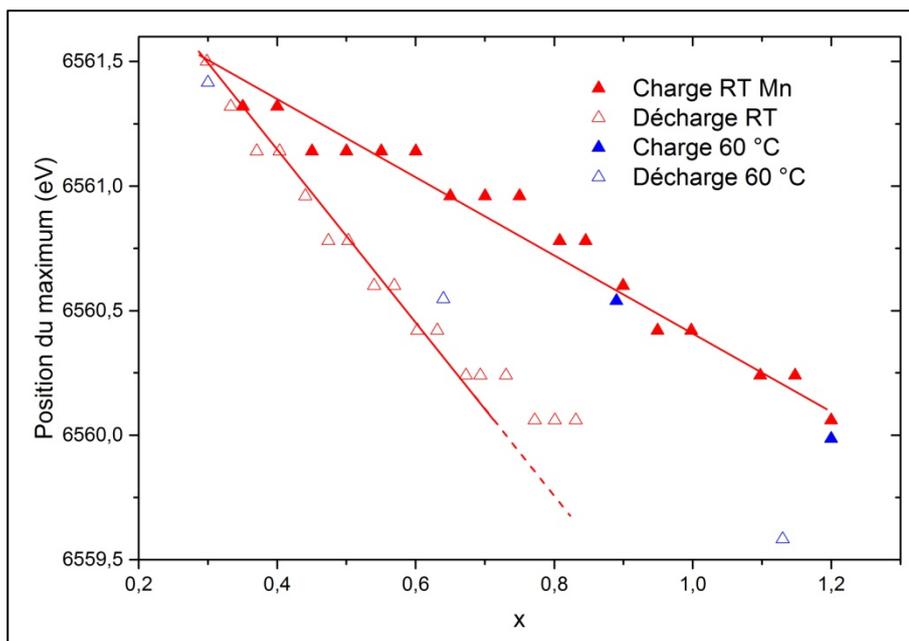


Figure IV-12 : Déplacements des positions du maximum du seuil K du manganèse selon la température utilisée lors du cycle d'activation

On constate sur ces figures que les points obtenus en mode *ex-situ* à 60 °C se situent assez bien sur les courbes obtenues en mode *operando* à température ambiante, excepté le point en fin de charge pour le nickel et le cobalt. Le manganèse n'est pas affecté et le maximum du seuil augmente de manière continue tout au long de la charge, quelque soit la température utilisée pour activer le matériau.

En décharge, le nickel semble se réduire de la même manière quelque soit la température utilisée pour l'activation. A 60 °C, on constate que le point obtenu en fin de décharge est très proche de celui de départ, ce qui confirme la modification de la pente déjà visible sur les expériences *operando*. Ce résultat semble confirmer que cet élément ne participe pas davantage au processus redox durant la fin de la décharge.

Le cobalt évolue de manière similaire si l'activation s'effectue à 60 °C. En effet, avant le « plateau », les points des maximums du seuil se situent assez bien sur la droite obtenue en mode *operando* à température ambiante. En fin de charge, le point est décalé car la délithiation a été plus importante et il se trouve à une plus basse énergie, ce qui peut signifier que le cobalt s'est moins oxydé durant la charge à 60 °C. En décharge, le premier point vers  $x = 0,65$  est un petit peu éloigné de la droite de décharge *operando* mais cela reste cohérent. Tout comme pour le nickel, le point obtenu en fin de décharge à 60 °C confirme que le cobalt n'est plus actif vers la fin de la décharge.

#### IV. a. Quelle est l'influence de la température lors du cycle d'activation sur les mécanismes structuraux et électroniques?

---

Concernant le seuil K du manganèse, l'évolution de la position du maximum du seuil lors de la décharge est identique quelque soit la température utilisée pour l'activation, c'est-à-dire un déplacement vers de plus basses énergies de manière continue. On note tout de même qu'en activant à 60 °C, la pente est moins importante qu'à température ambiante. De plus, il est possible de réintercaler plus de lithium dans le composé à 60 °C et contrairement aux seuils K du nickel et du cobalt, la position du maximum de seuil K du manganèse se retrouve à une plus basse énergie en fin de décharge par rapport à sa position initiale. Ce résultat confirme que l'augmentation de l'intensité du phénomène à bas potentiel est liée à une activité plus importante du manganèse.

#### IV. a. 4. Conclusions pour cette partie

La signature électrochimique du cycle d'activation est différente suivant la température que l'on utilise. Le « plateau » en charge se produit à plus bas potentiel (4,4 V) à 60 °C et les deux derniers phénomènes observés en décharge à température ambiante sont regroupés sous un seul pic de plus forte intensité lorsque l'on active à 60 °C. Bien que l'activation semble plus importante d'un point de vue électrochimique, les analyses par DRX révèlent que la surstructure de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  est toujours présente en fin de décharge. Cependant, bien que le paramètre  $a$  ne varie pas durant le « plateau », le paramètre  $c$  de la maille R-3m varie plus fortement à 60 °C. Cela montre bien que la structure est plus modifiée et que la transformation structurale est plus importante à haute température, créant plus de défauts 3D en charge et donc un phénomène plus intense en fin de décharge.

La température d'activation semble avoir peu d'influence sur les processus redox ayant lieu lors du cycle d'activation. Bien que pendant le « plateau » en charge à 60 °C, les seuils K du nickel et du cobalt se déplacent un peu moins vers de plus hautes énergies, la position du maximum revient à sa position initiale en fin de décharge, comme dans le cas d'une activation à température ambiante. Ceci laisse supposer qu'il n'y a pas de phénomène irréversible sur ces deux seuils, quelque soit la température que l'on utilise. L'irréversibilité concerne seulement le manganèse et cela indépendamment de la température d'activation utilisée. En effet, la position du maximum du seuil K du manganèse diminue tout au long de la décharge jusqu'à atteindre une valeur d'énergie

plus basse que celle mesurée au début de la charge. Ce résultat confirme que la transformation structurale irréversible du matériau a une influence notable sur la réductibilité du manganèse et donc sur l'intensité du dernier phénomène en décharge, contrairement au nickel et au cobalt.

Concernant les performances électrochimiques du matériau en cyclage après une activation à 60 °C, on constate qu'elles sont très proches de celles obtenues lorsque l'on active le matériau à température ambiante. On obtient néanmoins une meilleure capacité après 100 cycles si l'on active à température ambiante, avec une même diminution du potentiel de fonctionnement.

Donc, même si à 60 °C on améliore les performances du premier cycle, on crée plus de défauts (phénomène électrochimique plus important en fin de décharge, évolution du paramètre  $c$  plus importante), ce qui entraîne une diminution des performances plus rapidement que si on active le matériau à température ambiante. La température n'a pas ici une influence positive pour ce type de matériau, sauf si on trouve un moyen de stabiliser les performances en cyclage, avec peut-être un nouveau matériau.

Bien que nous n'ayons pas étudié la stabilité de l'électrolyte, il est probable qu'à 60 °C il y ait des phénomènes de dégradation plus importants qu'à température ambiante, ce qui peut également avoir une influence sur les performances électrochimiques.

## IV. b. Influence de la microstructure et d'un revêtement sur les propriétés d'un matériau surlithié

### IV. b. 1. Caractérisation structurale des deux matériaux de départ

Les deux matériaux étudiés dans ce travail ont la même stœchiométrie, comme confirmé par ICP (données du fournisseur). La seule différence dans leurs synthèses c'est que pour le matériau de départ étudié dans le chapitre 3 (C1), une étape supplémentaire a été effectuée afin d'ajouter une couche de revêtement en surface.

Une première analyse par DRX a été réalisée au laboratoire. Les diagrammes obtenus sont représentés sur la figure IV-13. Hormis les réflexions dues à l'ordre de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  observées entre  $2\theta = 20-30^\circ$  dans les deux composés, toutes les réflexions peuvent être indexées dans le groupe d'espace  $R-3m$  correspondant à une structure lamellaire de type  $\text{LiMO}_2$ . Il n'y a aucune différence au niveau de la position des réflexions sur le diagramme DRX entre le composé 1 et le composé 2.

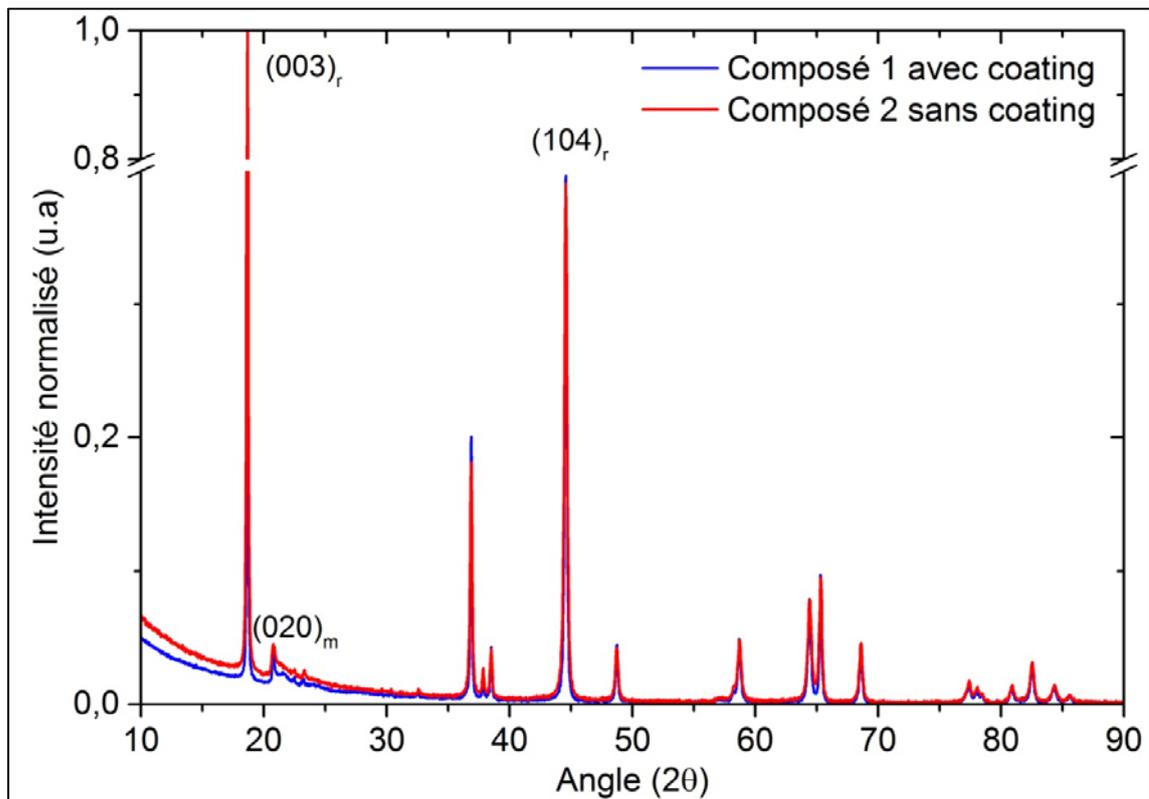


Figure IV-13 : Diagrammes DRX des composés 1 (avec revêtement) et 2 (sans revêtement)

Néanmoins, un agrandissement des réflexions  $(003)_R$  et  $(104)_R$ , visible sur la figure IV-14, montre des profils de raies plus larges pour le composé 2 (C2). Cet élargissement laisse supposer que la microstructure des deux matériaux est différente et que la taille des domaines de diffraction cohérente de C2 est plus faible.

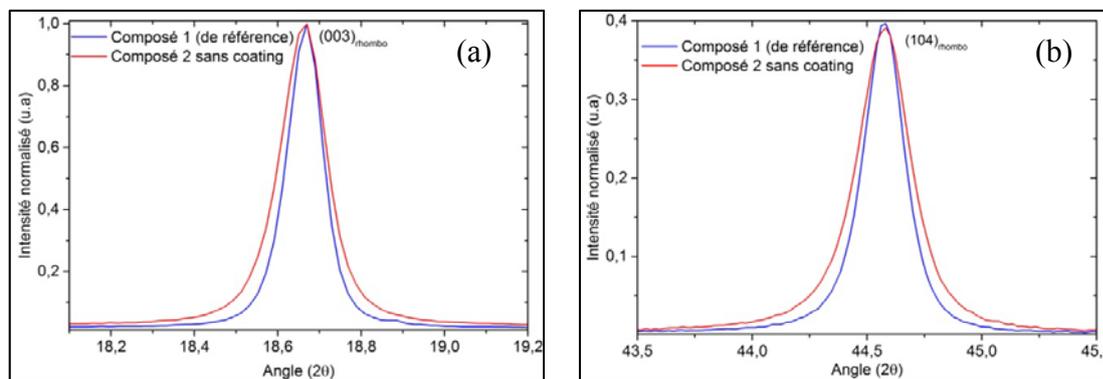


Figure IV-14 : (a) Réflexion  $(003)_R$  et (b) réflexions  $(104)_R$  des diagrammes DRX pour C1 et C2

Un affinement par la méthode de Rietveld a été réalisé sur ce composé. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau IV-3, en les comparant avec ceux obtenus précédemment pour le composé 1 (C1). Les paramètres de maille sont identiques et le taux d'échange entre le nickel (couche des métaux de transition) et le lithium (couche de lithium) est également très proche pour les deux matériaux (2,5 contre 2,8 % pour respectivement le composé 1 et le composé 2). La seule différence que l'on peut observer par DRX est le taux de microdéformation, le composé 2 possédant un taux de microdéformation plus important que le composé 1. On peut donc supposer qu'il y a plus de défauts au sein du composé 2.

	a (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Taux de microdéformation	Echange Li/Ni (%)	R <sub>wp</sub>
C1	2,8554(6)	14,254(7)	100,64(6)	0,09(6)	2,5	7,36
C2	2,854(1)	14,24(1)	100,5(1)	0,26(9)	2,8	6,99

Tableau IV-3 : Résultats des affinements par la méthode Rietveld à l'aide de JANA

Cette hypothèse est confirmée par MEHR. Une image de haute résolution d'un cristal du deuxième matériau est présentée en figure IV-15. A l'échelle du nanomètre, ce

composé peut également être décrit comme un nano-composite  $\text{LiMO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ . Ainsi, sur le cliché de diffraction électronique correspondant présenté en insert de la figure IV-15, des lignes diffuses sont observées comme dans le cas du composé C1, indiquant la présence d'une surstructure de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .

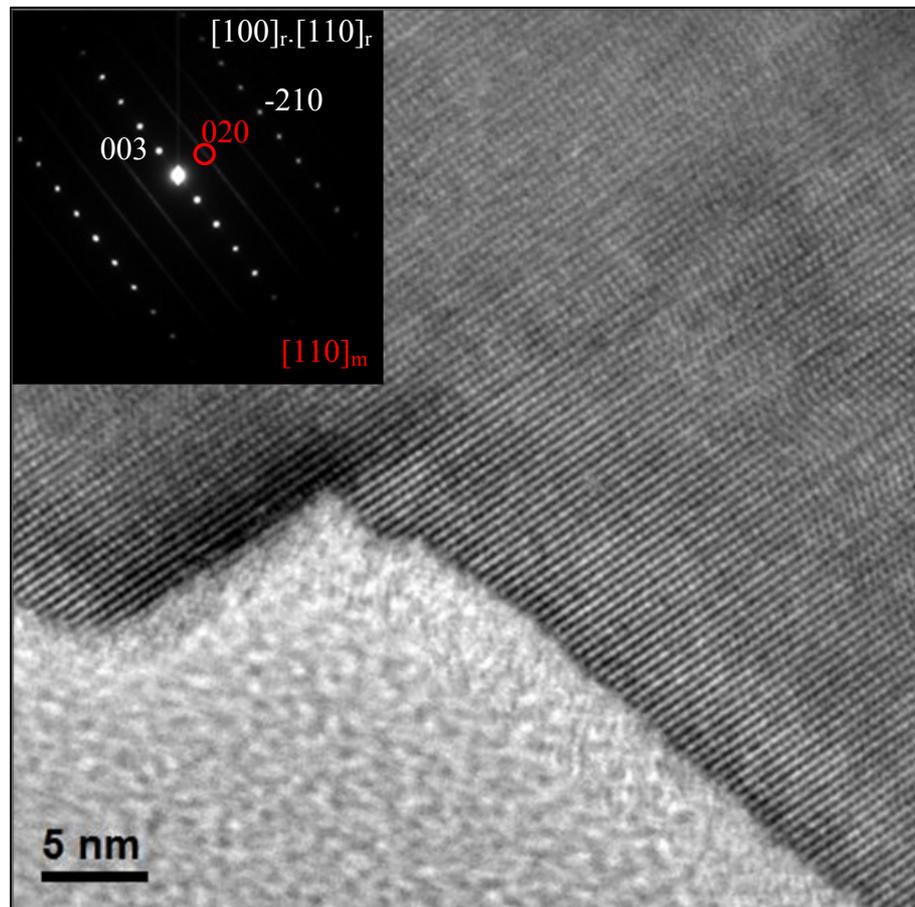


Figure IV-15 : Image MEHR du composé 2 au départ

Lorsque l'on compare les cristaux du composé 1 et du composé 2, on s'aperçoit que la longueur des domaines de diffraction cohérente (sans défauts) est plus grande pour le composé 1 que pour le composé 2 (figures IV-16). Ces résultats expliquent le taux de microdéformation supérieur pour C2.

En conclusion, ces deux matériaux ont la même stœchiométrie mais le composé 1 possède un revêtement et des domaines de diffraction cohérente plus grand que le composé 2.

Maintenant que la structure des deux matériaux a bien été identifiée, comparons leurs comportements électrochimiques.

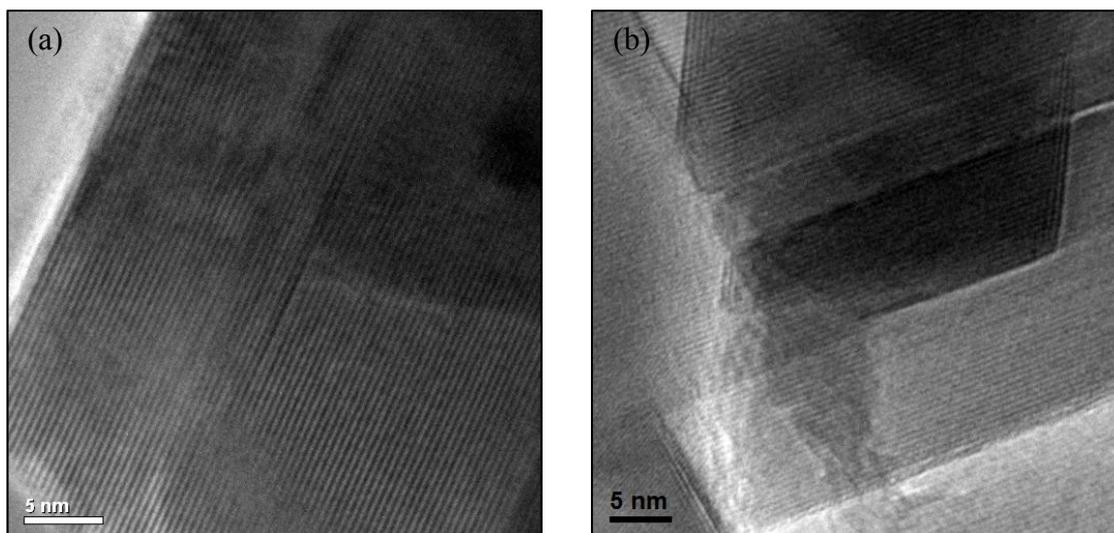


Figure IV-16 : (a) Images MEHR de C1 et (b) de C2 au départ

#### IV. b. 2. Les performances électrochimiques

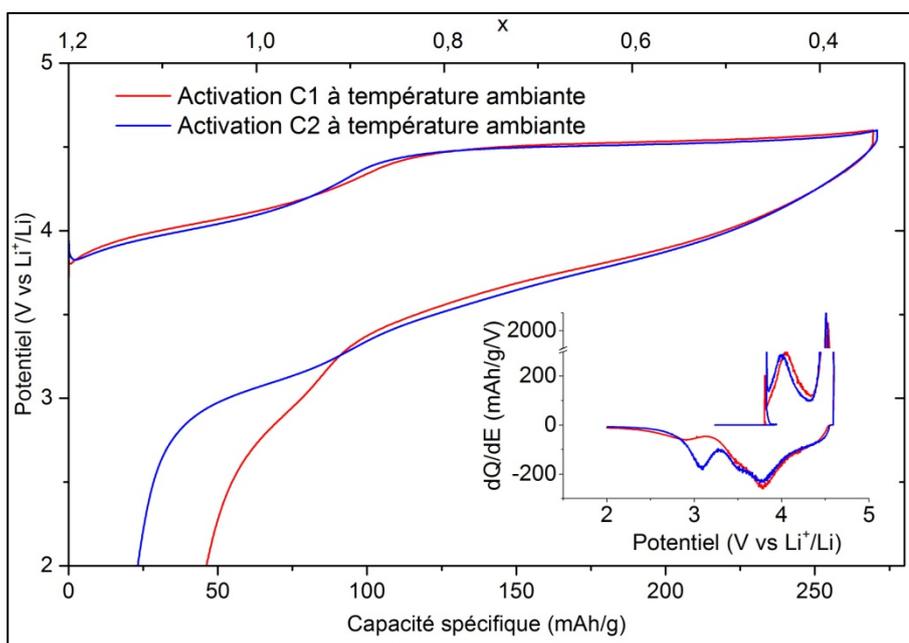


Figure IV-17 : Cycle d'activation des composés C1 et C2

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux performances électrochimiques obtenues lors du premier cycle d'activation. Le composé 2 a été activé dans les mêmes conditions électrochimiques que le composé 1, c'est-à-dire une activation entre 2 et 4,6 V, à température ambiante et à un régime de C/10. Les courbes

obtenues sont représentées en figure IV-17. On constate que la capacité obtenue en fin de charge est identique pour les deux composés, autour de 270 mAh/g. La décharge est néanmoins différente, on obtient plus de capacité spécifique avec C2 qu'avec C1. Le gain de capacité est identifié sur courbes de capacité incrémentale comme étant dû à une plus grande intensité du phénomène en fin de décharge. A l'issue du premier cycle, C1 a une capacité spécifique réversible de l'ordre de 225 mAh/g alors que C2 a une capacité spécifique réversible de l'ordre de 250 mAh/g.

L'absence de revêtement permet une meilleure réactivité du dernier phénomène en décharge, qui peut être reliée à une création de défauts plus importante, ce qui améliore l'efficacité coulombique du premier cycle (83,3 % pour C1 contre 92,6 % pour C2).

Néanmoins, nous avons vu dans le chapitre précédent que dans le cas du composé 1 la création de ces défauts entraîne une diminution des performances électrochimiques en cyclage. Dans le but de valider ces observations pour le composé 2, nous avons donc étudié ce composé en vieillissement entre 2 et 4,5 V, à température ambiante, à un régime de C/5 et en appliquant un floating en fin de charge. La capacité spécifique ainsi que le potentiel moyen de fonctionnement pour chaque cycle ont été comparés avec les données du composé 1 obtenues dans les mêmes conditions. Les résultats de cette étude sont représentés en figures IV-18 et IV-19. Tout comme précédemment, nous présentons les résultats à partir du cycle 5, mais déjà la capacité de C2 à chuter.

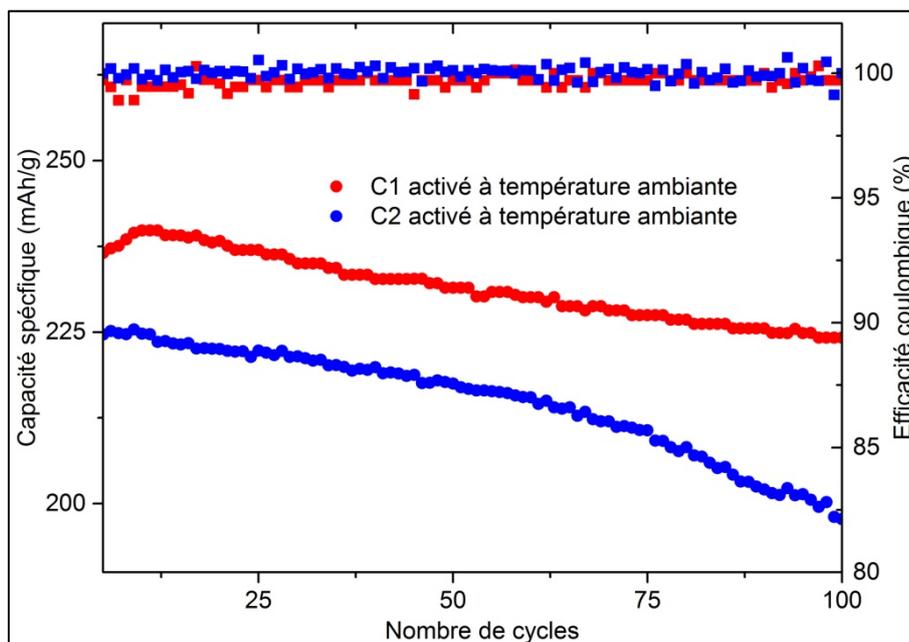


Figure IV-18 : Evolution de la capacité spécifique en cyclage pour les composés C1 et C2

On constate sur la figure IV-18 que la capacité spécifique obtenue pour le composé 2 diminue tout au long du cyclage jusqu'à descendre en dessous de 200 mAh/g, ce qui est bien plus bas que la capacité obtenue après 100 cycles avec le composé 1 qui est de l'ordre de 225 mAh/g. On constate également que l'efficacité coulombique du système est proche de 100 %, il y a très peu de capacité irréversible entre une charge et une décharge d'un même cycle. D'un point de vue électrochimique, les résultats semblent indiquer qu'il est préférable de protéger les matériaux par un revêtement et de diminuer la quantité de défauts présents au départ dans le matériau pour obtenir de meilleures performances.

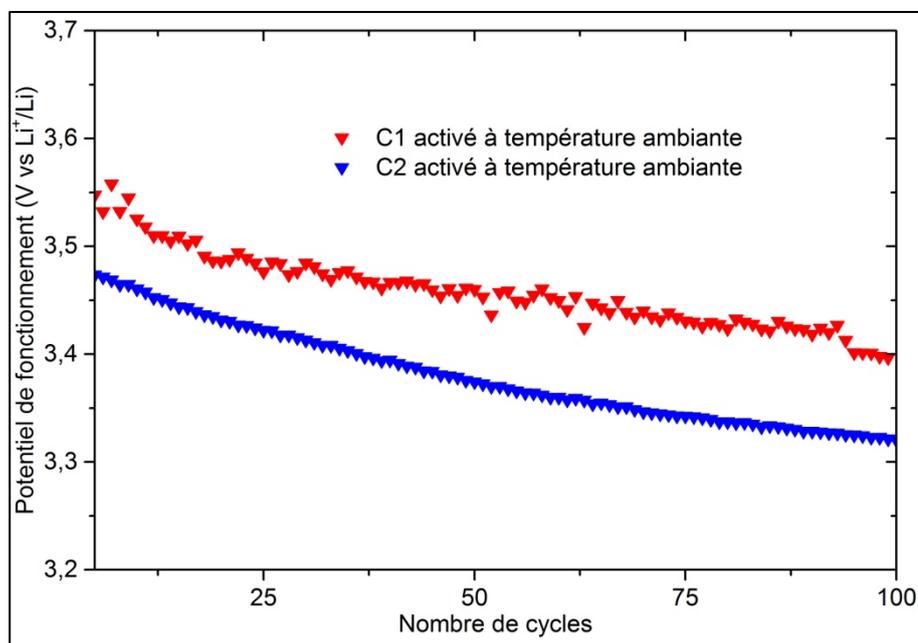


Figure IV-19 : Diminution du potentiel de fonctionnement avec les composés C1 et C2

Si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution du potentiel de fonctionnement de la cellule, représentée sur la figure IV-19, on remarque que ce potentiel diminue tout au long du cyclage, tout comme pour le composé 1. De plus, les valeurs obtenues pour le composé 2 sont toujours plus faibles que celles du composé 1. Néanmoins, cette étude démontre que l'utilisation d'un revêtement en surface du matériau ne permet pas d'éliminer le problème de la diminution du potentiel de fonctionnement de la cellule qui est bien dû à une évolution interne de la structure et non uniquement à la surface.

Afin de déterminer si la microstructure et la présence d'un revêtement avaient une influence sur les mécanismes structuraux ayant lieu en cyclage, plusieurs analyses ont été effectuées sur le composé 2 par DRX et par MEHR.

#### IV. b. 3. Analyse de l'évolution structurale

Une première étude a été réalisée par DRX en mode *operando* sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL. Pour cette étude, la cellule a cyclé entre 2 et 4,6 V, à température ambiante et à un régime de C/10. Tout comme pour le composé 1, la cellule a cyclé correctement, comme présenté sur la figure IV-20.

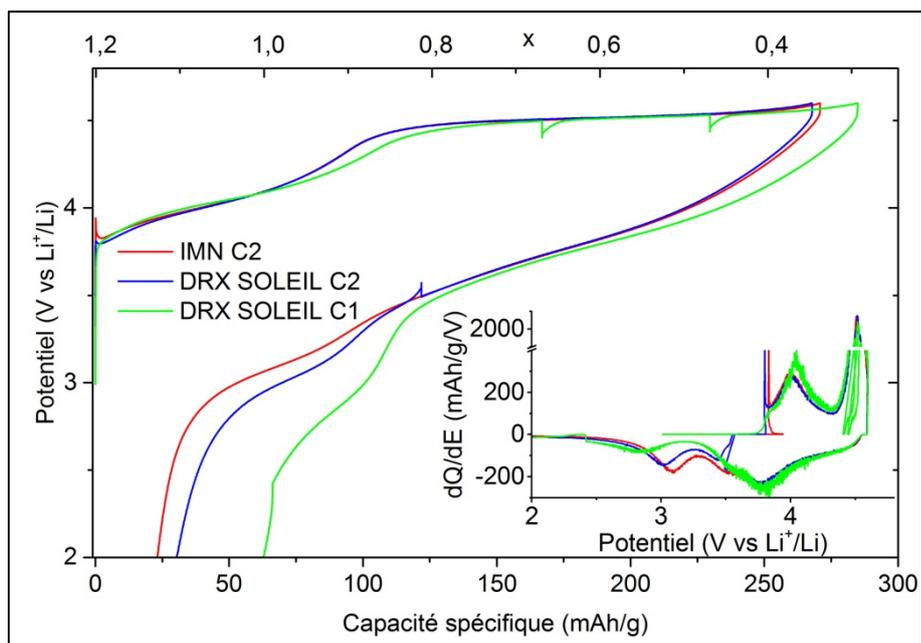


Figure IV-20 : Performance électrochimique de la cellule in-situ avec C2

Nous nous sommes tout d'abord intéressé à l'évolution des réflexions dues à la surstructure entre le début et la fin de la décharge. La figure IV-21 représente les diagrammes DRX obtenus en fin de décharge pour C1 et C2.

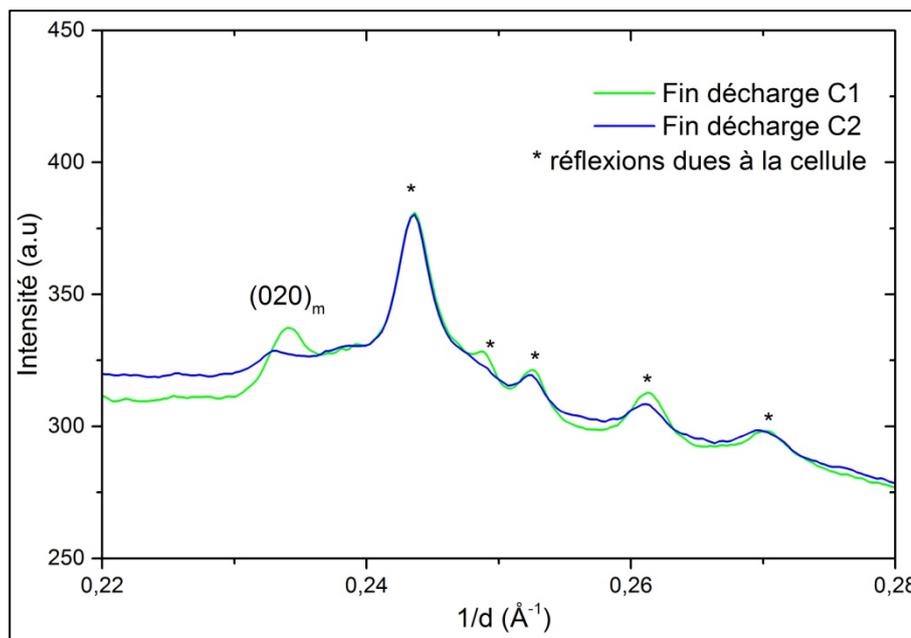


Figure IV-21 : Comparaison de l'ordre de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  en fin de décharge entre C1 et C2

Tout comme pour C1, les réflexions dues à la surstructure de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  commencent à diminuer en intensité seulement à partir du « plateau » (diagramme en annexe n° 2). Il n'y a pas d'effet de la microstructure ou d'un revêtement de surface sur ce phénomène. Cela signifie bien que l'ordre  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  évolue durant le premier cycle même si le matériau est mieux ordonné et avec un revêtement en surface. En fin de décharge, alors que ces réflexions sont toujours bien visibles pour C1, elles ont fortement diminué en intensité pour C2. Cela peut signifier que l'ordre a plus évolué durant le cycle d'activation du composé 2, pouvant créer plus de défauts (migrations plus importantes) en fin de décharge, ce qui serait en bon accord avec les observations effectuées sur le cycle électrochimique. Néanmoins, il est possible que la surstructure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  disparaisse sans créer de défauts 3D (migration 2D ou bien empilement moins ordonné).

Un affinement par la méthode de Le Bail a été réalisé sur l'ensemble des diagrammes. Les paramètres de maille obtenus à l'issue de ces affinements sont comparés avec ceux obtenus dans les mêmes conditions sur le composé C1. L'évolution des paramètres  $a$  et  $c$  est représentée respectivement en figures IV-22 et IV-23.

Concernant l'évolution du paramètre  $a$ , il n'y a aucune différence entre le composé 1 et 2 durant la charge ou la décharge, bien que le matériau 2 réintercale plus de lithium, ce qui entraîne une augmentation plus importante pour ce paramètre en fin de décharge.

#### IV. b. Influence de la microstructure et d'un revêtement sur les propriétés d'un matériau surlithié

Cela signifie que les métaux de transition sont capables d'emmagasiner plus d'électrons sans qu'il n'y ait de transformation structurale supplémentaire affectant de manière notable ce paramètre.

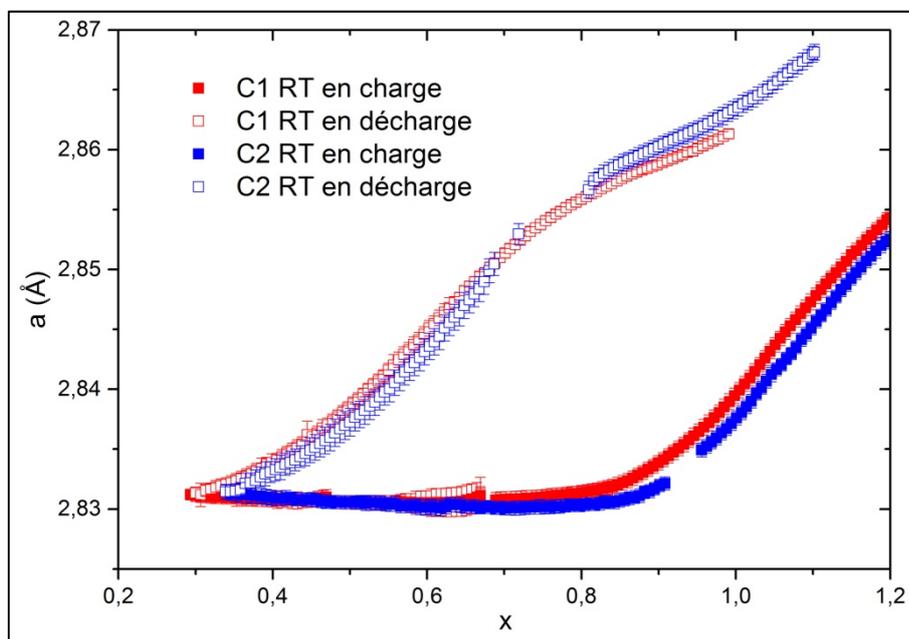


Figure IV-22 : Evolution du paramètre  $a$  pour les composés 1 et 2 durant le cycle d'activation

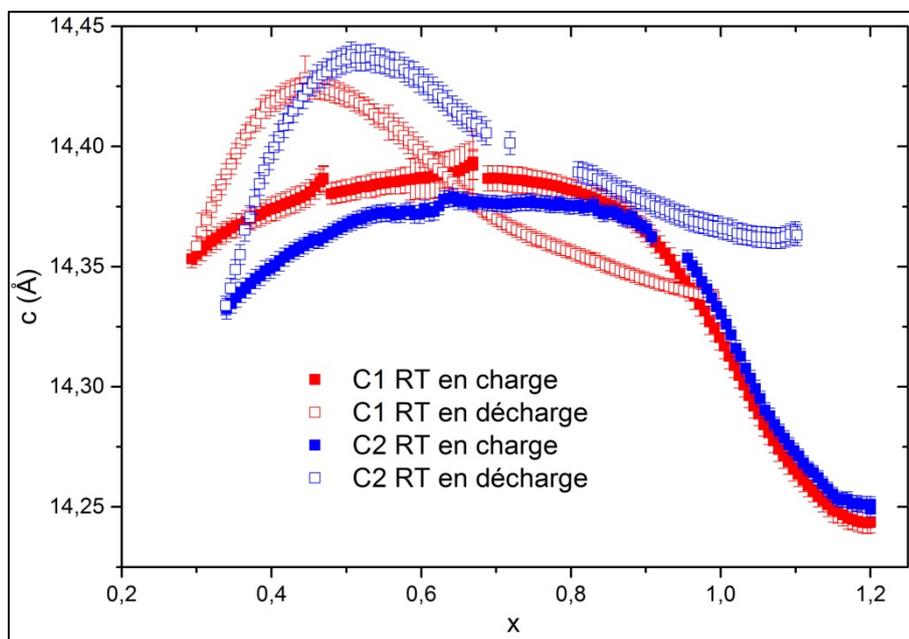


Figure IV-23 : Evolution du paramètre  $c$  pour les composés 1 et 2 durant le cycle d'activation

L'évolution du paramètre  $c$  est différente entre les deux composés. En effet, même si l'allure générale de l'évolution de ce paramètre est globalement identique entre les composés 1 et 2, elle est plus marquée pour C2 que pour C1 durant le « plateau » en charge puis en décharge. Cette évolution plus importante pour le composé 2 pourrait indiquer que l'ordre de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  se transforme de manière plus significative pour C2 que pour C1, ce qui est confirmé par les observations effectuées sur les réflexions dues à cet ordre. Ceci indique que l'ordre est plus activé dans C2 que dans C1 lors du premier cycle, ce qui peut amener en fin de charge à plus de défauts tridimensionnels. Lors de la décharge, le paramètre  $c$  évolue également de manière plus importante pour C2 que pour C1 et à la fin de la décharge, la valeur de ce paramètre est plus éloignée de celui du départ pour le composé 2. Ceci indique qu'il y a plus de transformations irréversibles de la structure entraînant la création de nombreux défauts, même si cela diminue la capacité irréversible car ces défauts sont actifs d'un point de vue électrochimique, comme ce qui a été présenté précédemment. Cette réactivité plus importante dès le début pour le composé 2 explique également les résultats électrochimiques en vieillissement. Plus de défauts peuvent se créer et donc même si la capacité spécifique est intéressante au départ, le potentiel de fonctionnement de la cellule ainsi que la capacité diminuent rapidement.

Concernant l'évolution du taux de microdéformation, celui-ci a été évalué sur des diagrammes DRX obtenus au laboratoire en mode *ex-situ*. Les résultats des affinements sont montrés dans les tableaux IV-4 et IV-5 pour respectivement le composé 1 et le composé 2. Tout comme pour le composé 1, le taux de microdéformation augmente tout au long de la charge et diminue lors de la décharge, avec des valeurs systématiquement plus élevées pour C2 que pour C1.

Afin de conforter ces observations, une étude par MEHR a été effectuée sur deux électrodes du composé 2 obtenues en fin de charge et en fin de décharge du premier cycle (figures IV-24 et IV-25).

En fin de charge, la microstructure du composé 2 présente un caractère « mosaïque », composé de domaines lamellaires séparés par des frontières fautées (figure IV-24). Ce contraste très morcelé, beaucoup plus marqué pour C2 que pour C1, rappelle celui observé en fin de charge pour des électrodes de C1 vieilles après 100 cycles. De plus, de nombreux défauts 3D sont facilement observés en bordure des cristaux. Ces observations sont en bon accord avec le taux de microdéformation.

IV. b. Influence de la microstructure et d'un revêtement sur les propriétés d'un matériau surlithié

Echantillons	a (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Taux de microdéformation	R <sub>wp</sub>
Départ	2,8566(7)	14,253(8)	100,73(7)	0,04(6)	7,94
Fin charge (4,6 V)	2,8353(8)	14,40(1)	100,26(9)	0,40(6)	7,67
Décharge 3,65 V	2,8525(7)	14,419(9)	101,70(8)	0,21(6)	7,98
Fin décharge (2 V)	2,8676(6)	14,353(7)	102,22(6)	0,18(5)	7,88

Tableau IV-4 : Résultats des affinements par la méthode de Le Bail sur C1 (JANA)

Echantillons	a (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Taux de microdéformation	R <sub>wp</sub>
Départ	2,8559(6)	14,252(7)	100,67(6)	0,26(5)	9,01
Charge 4,3 V	2,8373(7)	14,367(9)	100,16(7)	0,34(6)	12,27
Fin charge (4,6 V)	2,8386(8)	14,39(1)	100,47(9)	0,54(6)	10,66
Décharge 3,65 V	2,8552(7)	14,400(9)	101,67(8)	0,48(6)	11,22
Décharge 3,22 V	2,8586(6)	14,381(9)	101,77(7)	0,35(6)	11,33
Fin décharge (2 V)	2,8691(6)	14,347(7)	102,28(6)	0,33(5)	10,60

Tableau IV-5 : Résultats des affinements par la méthode de Le Bail sur C2 (JANA)

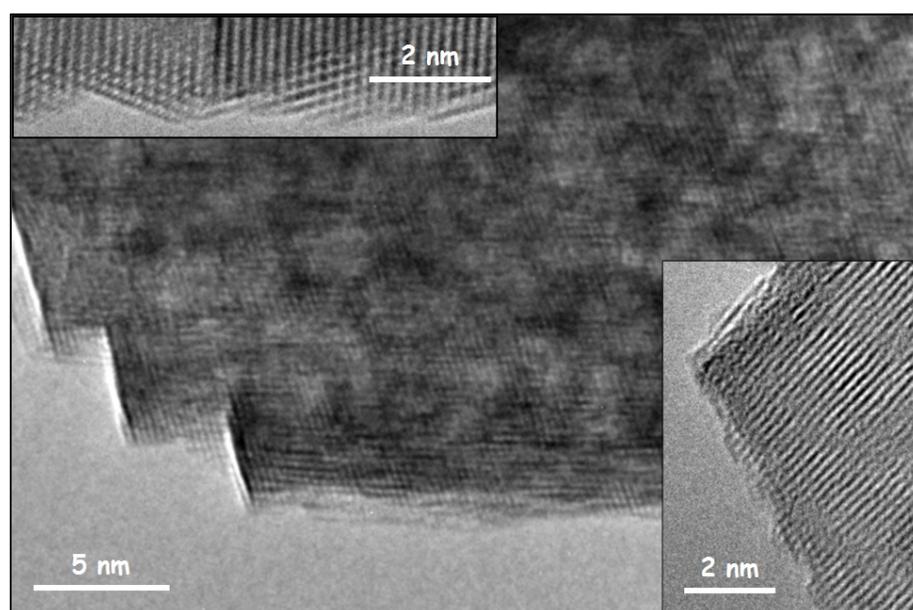


Figure IV-24 : Images MEHR obtenues en fin de charge pour C2

Ces résultats sont également en bon accord avec les meilleures performances électrochimiques observées sur le dernier phénomène en décharge pour C2, phénomène probablement lié aux défauts présents dans le matériau en fin de charge.

Concernant la fin de la décharge, tout comme pour C1, l'empilement des couches est à nouveau régulier. Cependant, comme le montrent les clichés diffraction sur la figure IV-25, l'ordre  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  qui était encore visible en fin de décharge pour C1, ne l'est presque plus pour C2 (voir les flèches rouges sur la figure IV-25).

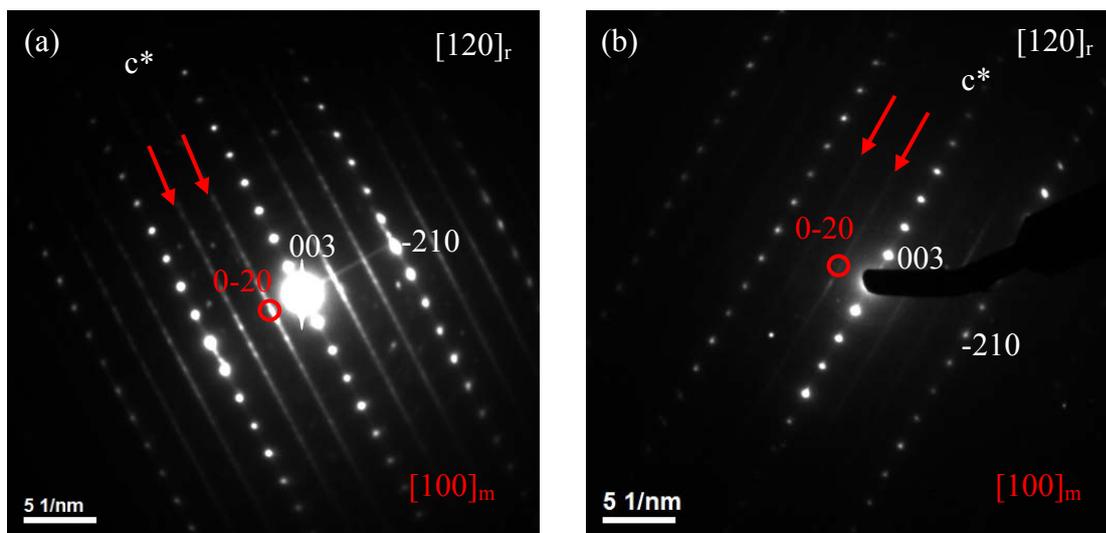


Figure IV-25 : Cliché de diffraction de (a) C1 et de (b) C2 en fin de décharge

#### IV. b. 4. Les processus redox sont-ils influencés par la microstructure et le revêtement du matériau ?

Nous nous sommes également intéressés à l'influence de la microstructure et du revêtement sur les processus redox. L'analyse des processus redox impliquant les métaux de transition a été réalisée par XAS en mode *operando* sur la ligne SAMBA au synchrotron SOLEIL. Nous avons appliqué un régime de C/10 entre 2 et 4,5 V sans appliquer de floating en fin de charge. Dans la figure IV-26 sont présentées les courbes électrochimiques obtenues lors du cyclage sous le faisceau.

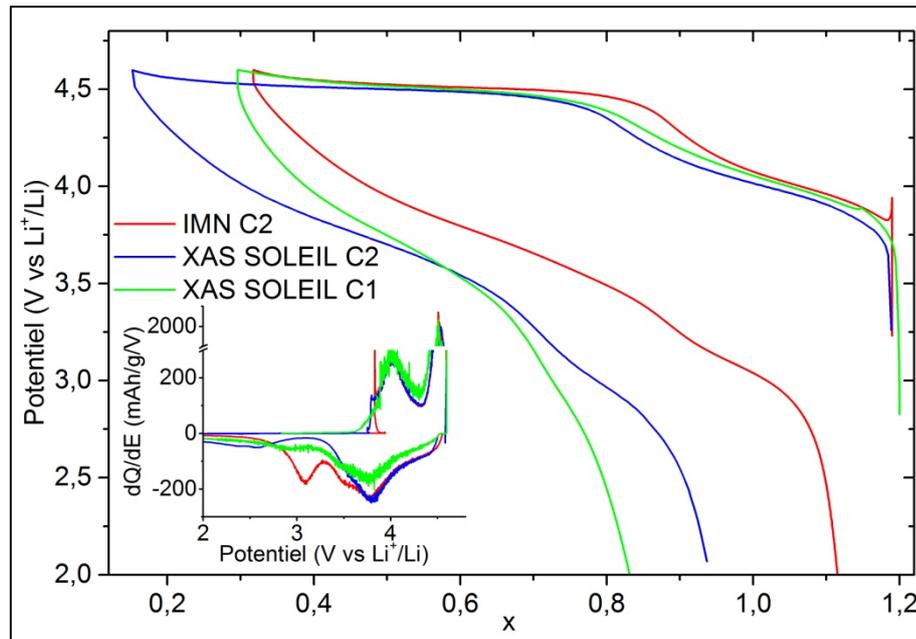


Figure IV-26 : Comparaison des performances électrochimiques en operando entre C1 et C2

Pour le matériau C2, les performances électrochimiques de l'électrode activée à l'IMN ou sous le faisceau sont similaires en charge, bien que l'on remarque une délithiation plus importante dans le cas de C2 cyclé sous le faisceau. Tout comme pour les études précédentes, c'est au niveau de la décharge qu'il y a des différences de comportement électrochimique, notamment sur les derniers phénomènes. Si l'on s'intéresse tout d'abord aux deux cellules avec l'électrode C2, on constate que c'est seulement le dernier phénomène électrochimique qui se produit à un potentiel plus bas en fin de décharge pour l'étude au synchrotron. Comme nous l'avons expliqué dans le précédent chapitre, cette différence peut provenir du fait que l'on a placé l'axe de la cellule à l'horizontale pour l'activation au synchrotron. De même, si l'on compare les deux cycles effectués à SOLEIL avec C1 et C2, les trois phénomènes sont bien présents mais le dernier est à plus bas potentiel pour C2.

Les figures IV-27, IV-28 et IV-29 représentent la position des maximums pour respectivement les seuils K du nickel, du cobalt et du manganèse. On constate que pour les trois métaux de transition, l'évolution de la position des maximums des seuils est identique entre C1 et C2. On remarque également que même si la délithiation a été plus importante pour C2, la position des maximums des seuils K du nickel et du cobalt n'évolue quasiment plus pendant le « plateau », tandis que pour le seuil K du manganèse, la position de son maximum s'est déplacée vers de plus hautes énergies

sans changement de pente. Ce résultat confirme que le manganèse est lié à la délithiation pendant le « plateau ».

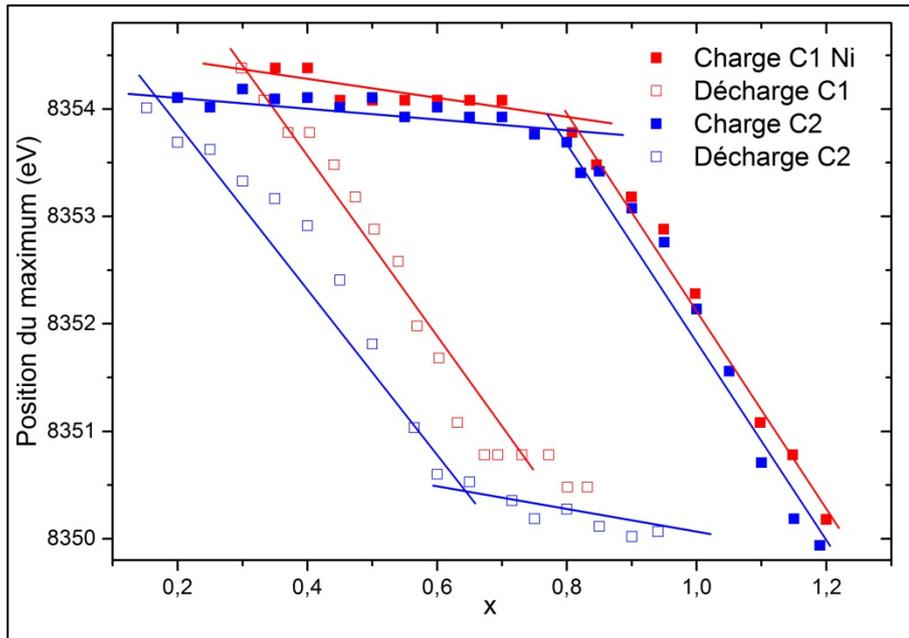


Figure IV-27 : Comparaison des spectres obtenus sur C1 et C2 au seuil K du nickel

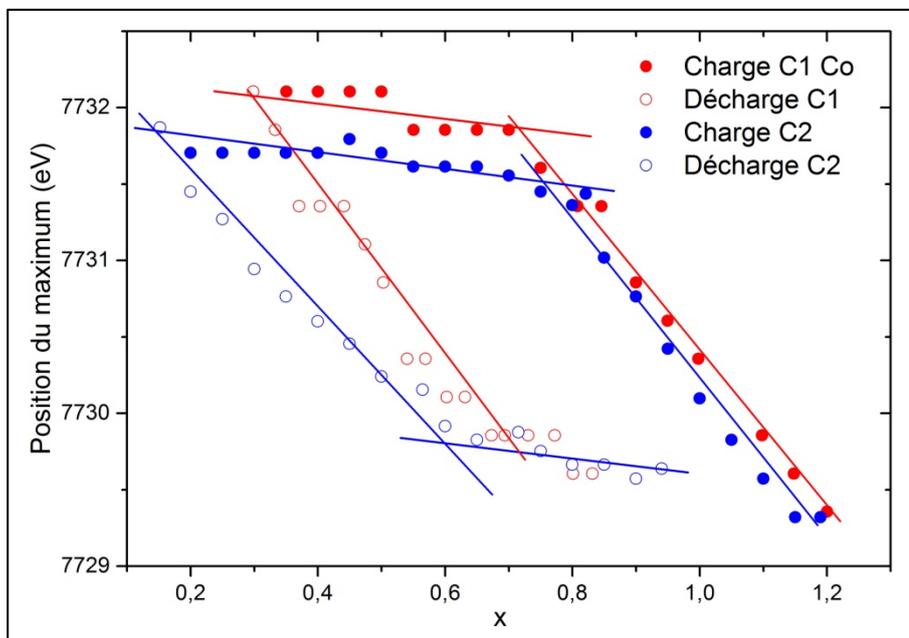


Figure IV-28 : Comparaison des spectres obtenus sur C1 et C2 au seuil K du cobalt

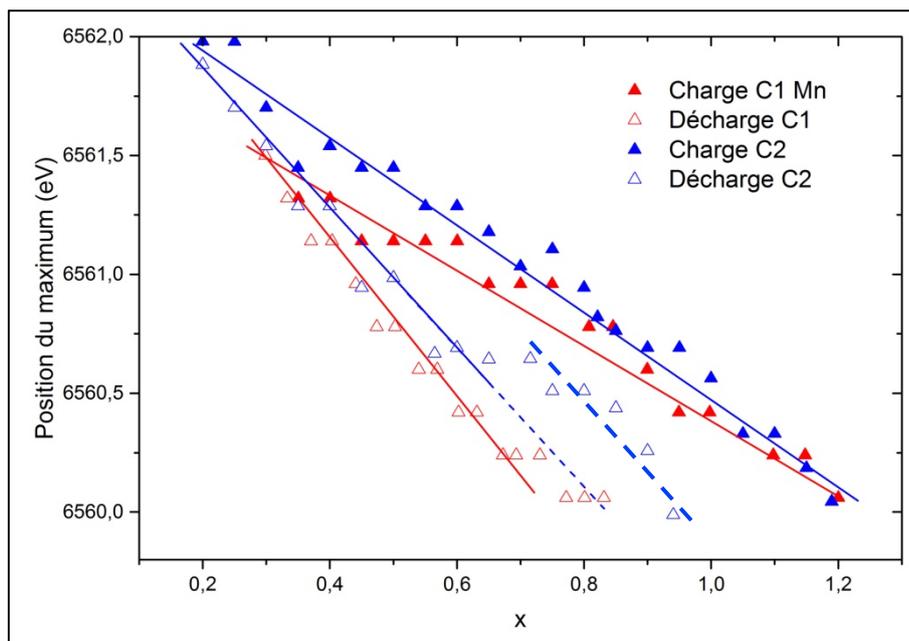


Figure IV-29 : Comparaison des spectres obtenus sur C1 et C2 au seuil K du manganèse

Concernant la décharge, la position des maximums aux différents seuils évolue de la même manière entre C1 et C2. Pour le nickel et le cobalt, la pente en réduction est quasiment identique que celle de l'oxydation jusqu'à environ  $x = 0,6$ , c'est-à-dire avant le dernier phénomène en décharge. A partir de cette valeur, les maximums aux seuils ne varient plus, comme pour C1, ce qui semble confirmer que ces éléments ne participent pas au dernier processus redox. Pour le manganèse, l'évolution des maximums en décharge est légèrement différente. Jusqu'à  $x = 0,6$ , le composé 2 se comporte comme le composé 1, la position du maximum du seuil diminue vers de plus basses énergies, plus rapidement qu'en oxydation. Néanmoins, il y a une légère perturbation jusqu'à  $x = 0,7$  où la position du maximum reste constante. Après cette valeur, le maximum du seuil se déplace à nouveau vers de plus basses énergies, en gardant la même pente que précédemment. On peut donc quand même considérer que parmi les métaux de transition, seul le manganèse participe au processus redox lors du dernier phénomène en décharge. De plus, sans l'incident sur la courbe, la position du maximum au seuil serait à une plus basse énergie par rapport à C1, ce qui n'aurait pas été surprenant puisque l'activation (et donc celle du manganèse) est plus importante avec le matériau C2.

#### IV. b. 5. Conclusion pour cette partie

D'un point de vue électrochimique, si le matériau est désordonné et qu'il n'a pas de revêtement, la capacité irréversible lors du premier cycle est plus faible par rapport à un matériau ordonné et protégé par un revêtement car plus de défauts actifs sont créés. Ceci a pu être confirmé par une étude DRX en mode *operando* où l'ordre de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  disparaît après le premier cycle et le paramètre  $c$  varie de manière plus importante durant le « plateau » et au début de la décharge sans revêtement. Une étude par XAS en mode *operando* a révélé que les métaux de transition dans C1 et C2 participent de la même manière aux processus redox avec tout de même une participation du manganèse plus importante dans le matériau C2. Néanmoins, le nombre de défauts étant plus important dans ce matériau dès le premier cycle, la capacité et le potentiel de fonctionnement diminuent plus rapidement en cyclage.

L'utilisation d'un matériau plus ordonné et d'un revêtement permet de réduire la perte de capacité et la diminution du potentiel de fonctionnement mais cela ne permet pas d'éliminer ces problèmes. Une autre approche est donc nécessaire pour améliorer les propriétés électrochimiques de ces matériaux.

#### IV. c. Conclusion pour ce chapitre

Si le premier cycle électrochimique est effectué à haute température (60 °C dans notre cas), l'activation est plus importante par rapport à un premier cycle effectué à température ambiante. Les modifications des paramètres de maille sont plus importantes notamment sur le paramètre  $c$ , indiquant probablement une création de défauts 3D plus importante. De plus, une activation à 60 °C permet de diminuer la capacité irréversible, on passe d'une efficacité coulombique de 83,33 % à température ambiante, à 95,38 % lorsque l'on active à 60 °C. Les défauts créés en fin de charge sont plus importants à 60 °C et sont plus actifs à cette température durant la décharge. Une température élevée permet probablement d'intercaler plus facilement des ions lithium dans ces défauts dont les problèmes cinétiques ont été mis en évidence dans d'autres études, notamment par GITT <sup>[93]</sup>. Néanmoins, dans les mêmes conditions de cyclage, les performances électrochimiques sont légèrement moins intéressantes lorsque l'on active à 60 °C plutôt qu'à température ambiante. De plus, la diminution du potentiel de fonctionnement suit

---

la même pente quelque soit la température du cycle d'activation. L'utilisation d'une température plus élevée ne permet pas d'éliminer ou de réduire ce problème pour un même matériau.

Les performances électrochimiques du premier cycle obtenues pour un matériau désordonné sans revêtement de surface sont plus intéressantes que celles obtenues avec un matériau ayant la même stœchiométrie mais étant plus ordonné et possédant un revêtement en surface. La capacité obtenue durant la charge étant identique, le fait d'avoir un matériau plus ordonné avec un revêtement ne limite pas l'activation, ce qui confirme que celle-ci n'est pas qu'une réaction de surface. Pendant la charge, le revêtement limite la formation de défauts due à la migration 2D et 3D du manganèse. Ceci réduit la capacité obtenue en fin de décharge, diminuant ainsi l'efficacité coulombique de 92,60 % à 83,33 %. Néanmoins, une création de défauts plus importante, comme observé dans le cas d'un matériau non protégé, entraîne également une diminution plus rapide de ces performances en cyclage par rapport à celles d'un matériau plus ordonné avec revêtement. On constate tout de même une diminution du potentiel de fonctionnement en cyclage pour ces deux matériaux. Ces résultats démontrent que ce phénomène n'est pas qu'un phénomène de surface et qu'il est intrinsèquement lié à la nature du matériau.

De nouvelles approches sont nécessaires pour limiter cette perte de performance. Deux pistes d'améliorations seront explorées dans la suite de ce travail : l'optimisation des conditions de cyclage et l'élaboration de nouveaux matériaux.



\*\*\*\*\*

## Chapitre 5

Des pistes d'améliorations

\*\*\*\*\*

## **V. Des pistes d'améliorations**

Il a été mis en évidence dans le chapitre précédent qu'une activation à haute température permet d'améliorer les performances électrochimiques du premier cycle mais au détriment de celles obtenues en cyclage. De même, la présence d'un revêtement sur un matériau bien ordonné au départ permet de limiter le phénomène électrochimique qui apparaît en fin de décharge, lié à l'activation de la surstructure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  sans toutefois limiter la diminution du potentiel de fonctionnement en cyclage. Dans ce chapitre, nous allons développer quelques pistes d'améliorations des propriétés électrochimiques, en agissant sur la formulation de l'électrode, sur les conditions de cyclage ou en modifiant les propriétés intrinsèques du matériau actif à travers une modification de sa composition chimique.

### V. a. Conditions de cyclage : quel paramètre peut améliorer les performances électrochimiques?

#### V. a. 1. Le choix de la formulation de l'électrode

Dans le chapitre précédent, nous avons constaté l'intérêt d'avoir un matériau bien ordonné au niveau de la microstructure ainsi que de la présence d'un revêtement. C'est pour cela que nous avons conservé uniquement le matériau C1 pour la suite de nos tests. Néanmoins, la formulation que nous allons utiliser a également une influence sur les performances électrochimiques. Une deuxième formulation (F2) a été proposée pour remplacer la première (F1) que nous avons étudiée (chapitre 3 et 4). Un nouveau carbone (percolant électronique) a été introduit et cette nouvelle formulation a permis de mettre plus de matière active, ce qui représente moins de matière passive dans un « pack » batterie, ce qui est plus intéressant d'un point de vue industriel.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'activation du matériau actif C1 mis en forme avec ces deux formulations. Nous avons activé le matériau entre 2 et 4,6 V à un régime de C/10 sans utiliser de floating en fin de charge. Les courbes électrochimiques sont représentées sur la figure V-1. Les performances électrochimiques obtenues pour ces deux formulations sont très proches, on remarque seulement un léger décalage en potentiel pour le dernier phénomène électrochimique en décharge.

V. a. Conditions de cyclage : quel paramètre peut améliorer les performances électrochimiques?

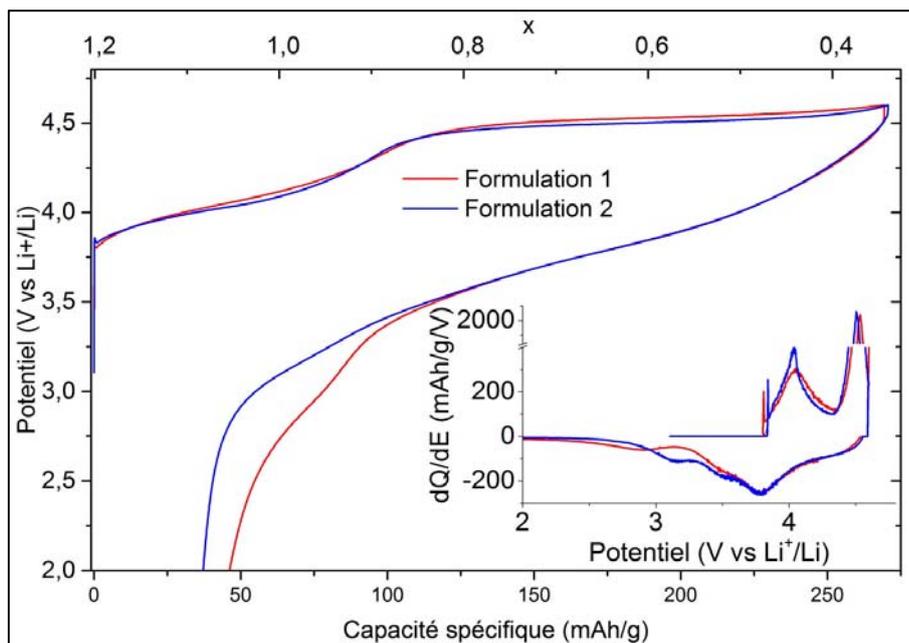


Figure V-1 : Activation selon la formulation d'électrode utilisée

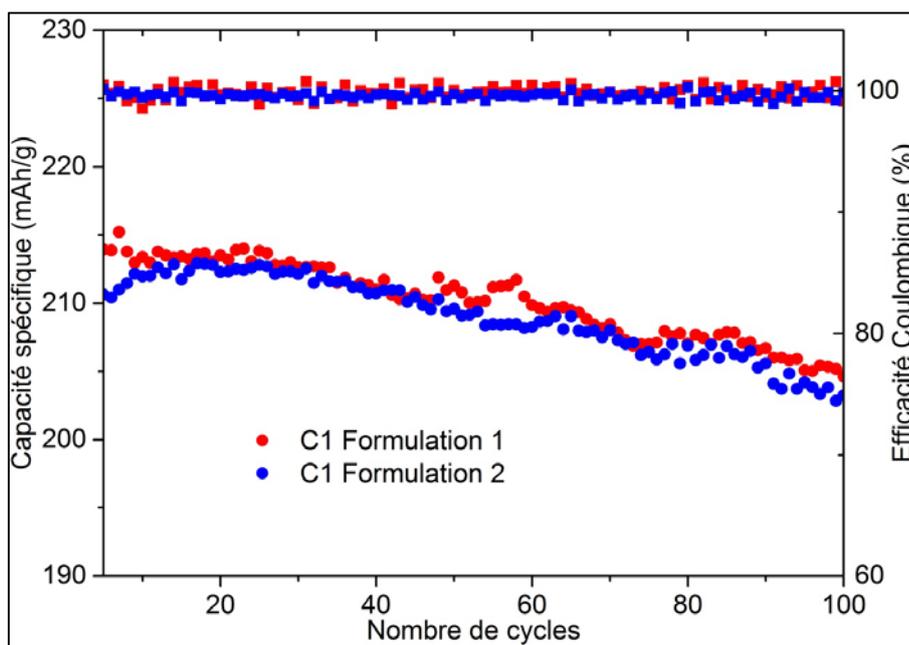


Figure V-2 : Evolution de la capacité en cyclage selon la formulation d'électrode utilisée

Concernant les performances en cyclage (effectué entre 2 et 4,5 V à C/5 avec un floating en fin de charge), on constate tout d'abord sur la figure V-2 que la capacité spécifique obtenue pour ces deux formulations est similaire. L'efficacité coulombique est proche de 100 % dans les deux cas. L'intérêt de la nouvelle formulation n'est visible

que sur la figure V-3, représentant le potentiel moyen de fonctionnement de la cellule en décharge en cyclage. La deuxième formulation permet de conserver un potentiel de fonctionnement plus élevé lors du cyclage.

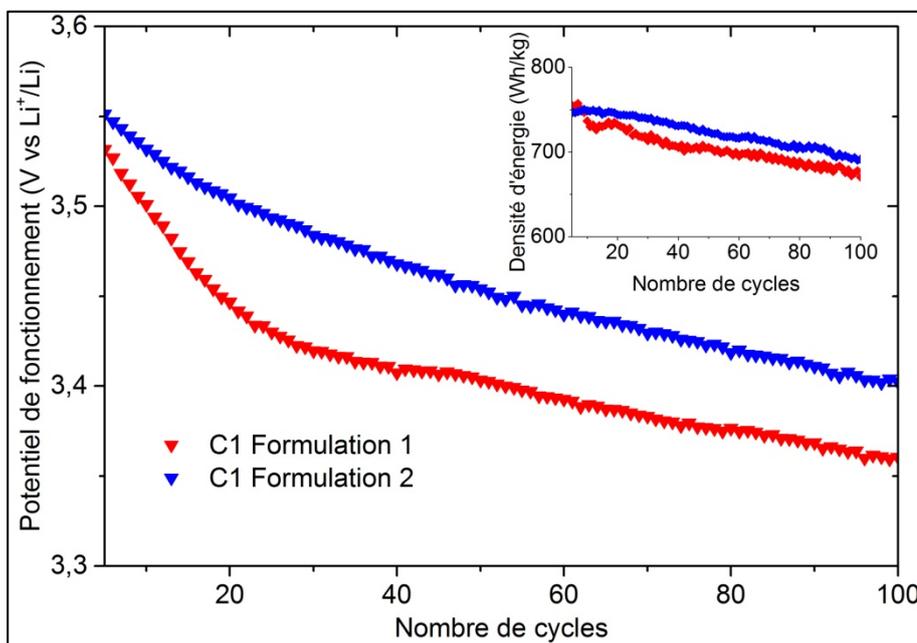


Figure V-3 : Evolution du potentiel de fonctionnement dépendant de la formulation utilisée

Ces meilleures performances nous ont conduits à effectuer la suite de nos tests sur des électrodes ayant cette nouvelle formulation.

#### V. a. 2. Influence des conditions de cyclage sur les performances électrochimiques

Nous nous sommes par la suite intéressés à l'évolution des performances en cyclage selon les conditions que l'on applique sur la cellule. Trois paramètres ont été étudiés : la limite du potentiel en charge, le régime, ainsi que l'utilisation d'un floating en fin de charge.

Notre objectif étant d'améliorer les performances, nous avons dans un premier temps effectué un cyclage en augmentant la limite de potentiel en fin de charge. Nous avons donc activé le matériau à 4,7 V au lieu de 4,6 V comme précédemment, à un régime de

V. a. Conditions de cyclage : quel paramètre peut améliorer les performances électrochimiques?

C/10, sans floating. On remarque sur la figure V-4 que le fait d'activer à plus haut potentiel permet d'obtenir plus de capacité en décharge mais n'a pas d'influence sur le premier phénomène électrochimique, seulement sur les derniers phénomènes qui apparaissent lors de l'activation du matériau.

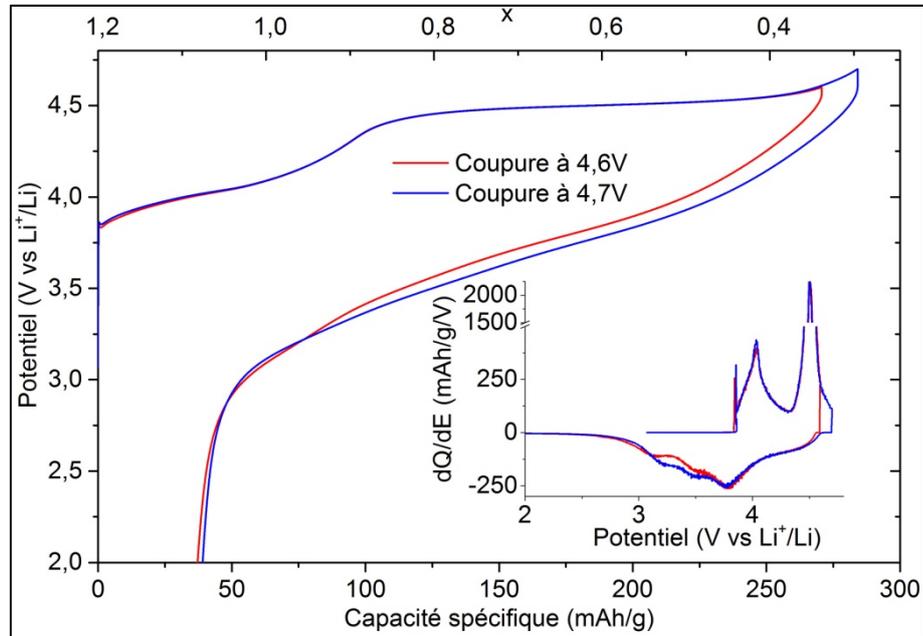


Figure V-4 : Cycle d'activation avec un potentiel de coupure à 4,6 V et à 4,7 V

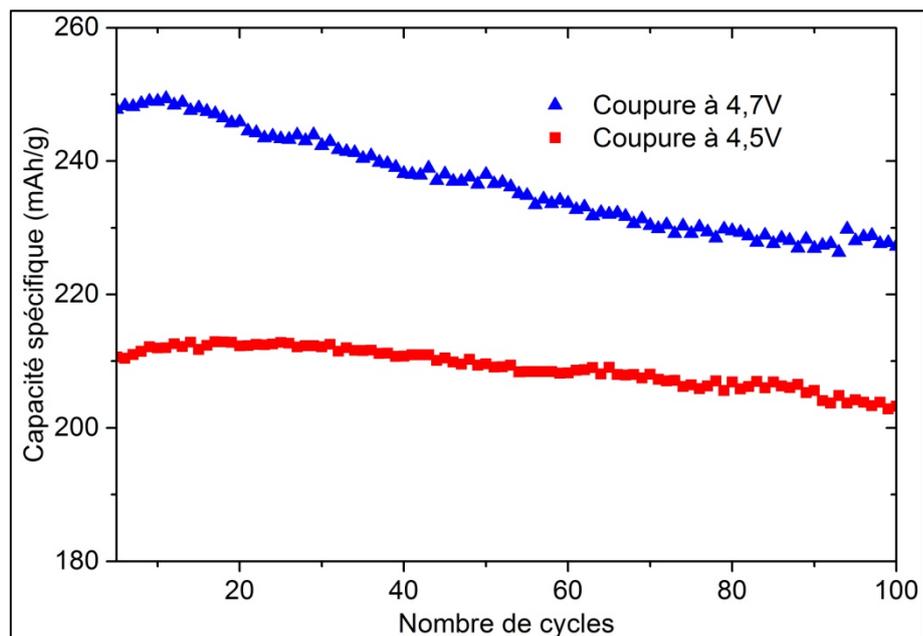


Figure V-5 : Evolution de la capacité spécifique selon le potentiel de coupure en fin de charge

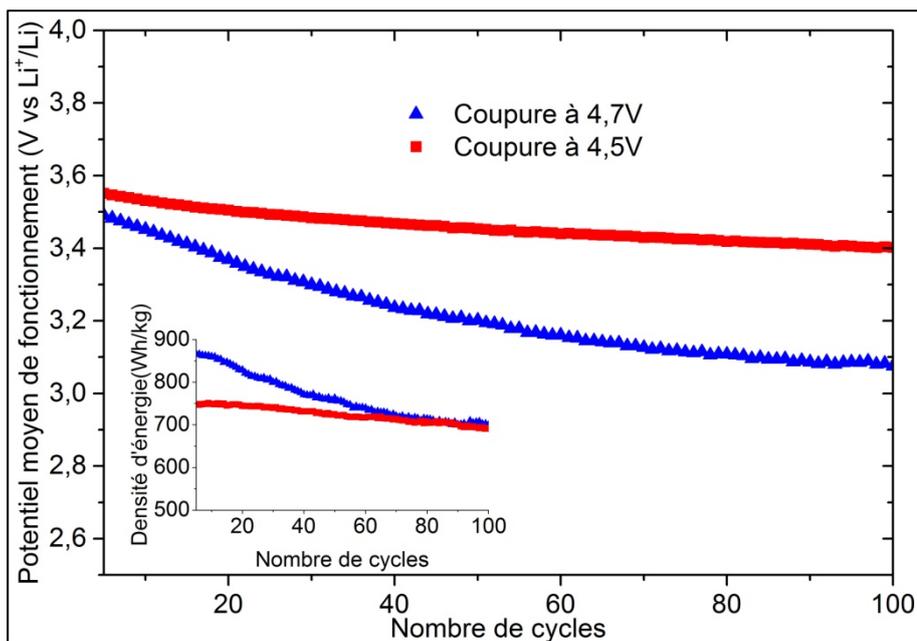


Figure V-6 : Evolution du potentiel de fonctionnement et de la densité d'énergie selon le potentiel de coupure en fin de charge

Pour l'étude en cyclage, nous avons décidé de maintenir le potentiel de coupure en fin de charge à 4,7 V, avec un régime de C/5 en utilisant un floating en fin de charge. L'augmentation du potentiel en fin de charge a permis de récupérer plus de capacité spécifique en décharge (figure V-5), ce qui n'est pas surprenant. Néanmoins, il semble que la perte de capacité en cyclage soit plus importante à 4,7 V plutôt qu'à 4,5 V. De plus, si l'on s'intéresse au potentiel moyen de fonctionnement (figure V-6), on note que celui obtenu pour la cellule à 4,7 V est plus faible que celui de la cellule à 4,5 V. Donc en activant à 4,7 V, on gagne en capacité spécifique mais on n'améliore pas la densité d'énergie.

Tests	Condition d'activation	Coupure en fin de charge	Régime	Utilisation d'un floating
Standard	2-4,6 V, C/10	4,5 V	C/5	Oui
Influence du potentiel	2-4,7 V, C/10	4,7 V	C/5	Oui
Influence du régime	2-4,7 V, C/10	4,7 V	C/2	Oui
Influence du floating	2-4,7 V, C/10	4,7 V	C/5	Non

Tableau V-1 : liste des tests effectués sur la nouvelle formulation d'électrode

V. a. Conditions de cyclage : quel paramètre peut améliorer les performances électrochimiques?

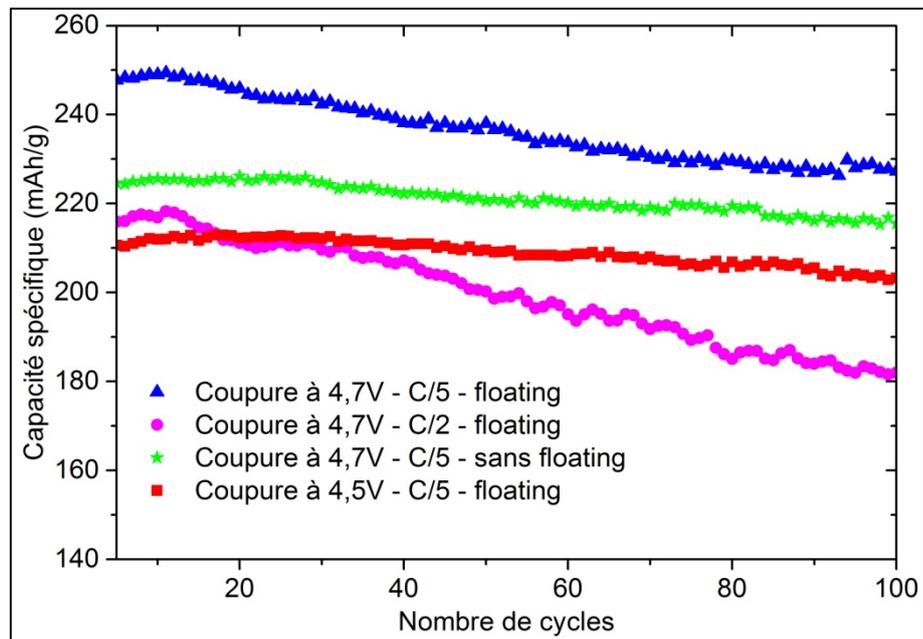


Figure V-7 : Evolution de la capacité spécifique selon différentes conditions de cyclage

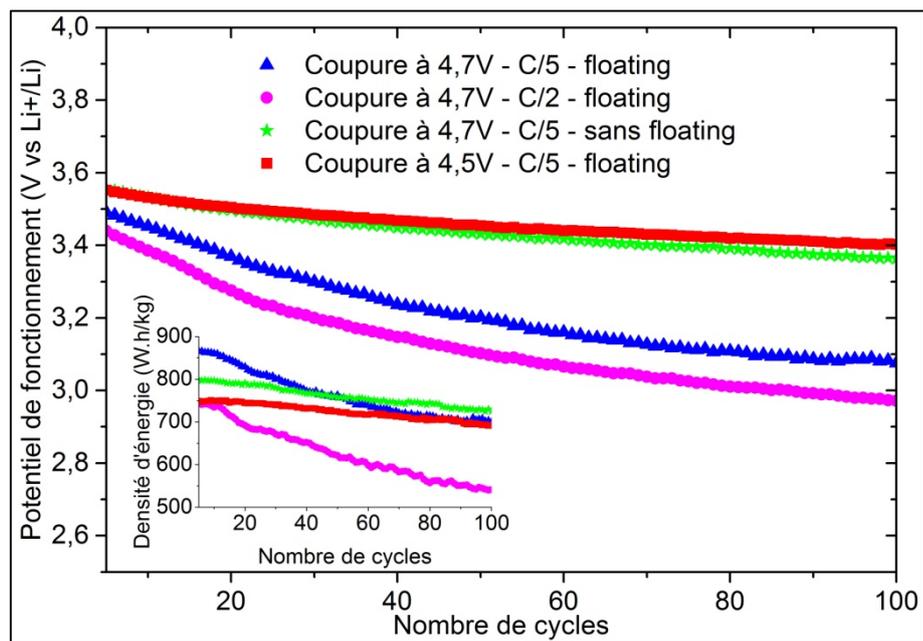


Figure V-8 : Evolution du potentiel de fonctionnement selon différentes conditions de cyclage

A la suite de ce test, nous avons conservé la limite de potentiel à 4,7 V en fin de charge et nous nous sommes intéressés à l'influence du régime et de l'utilisation du floating sur les performances électrochimiques. Une étude a été menée sur une cellule ayant cyclée à un régime de C/2 avec un floating en fin de charge et une deuxième étude a été effectuée en conservant le régime à C/5 mais sans utiliser de floating en fin de

charge. Ces tests sont comparés avec le test effectué à 4,7 V à C/5 en utilisant un floating en fin de charge.

Comme attendu pour une augmentation du régime en cyclage, la capacité spécifique est moins élevée à C/2 qu'à C/5 (figure V-7), la polarisation étant généralement plus importante. De plus, le potentiel de fonctionnement de la cellule est également plus faible à plus fort régime (figure V-8). L'application d'un régime plus rapide ne permet pas de réduire ni la perte de capacité, ni la diminution du potentiel de fonctionnement.

Le fait de supprimer le floating en fin de charge diminue la capacité spécifique que l'on obtient en fin de décharge, ce qui n'est pas surprenant puisque la charge est stoppée plus rapidement sans floating. On note tout de même que la tenue en cyclage semble meilleure sans l'application du floating à haut potentiel. De plus, on remarque sur la figure V-8 que le potentiel moyen de fonctionnement est plus élevé et la diminution est moins importante sans l'utilisation du floating en fin de charge. Ce résultat met en évidence que la diminution du potentiel de fonctionnement est bien lié au temps que passe le matériau à haut potentiel. Plus le matériau sera maintenu à haut potentiel, plus les changements structuraux pourront s'effectuer (probablement une création de défauts 3D plus importante), ce qui aura pour conséquence sur les cycles suivant de faire chuter la tension de fonctionnement. Le fait d'aller à un régime plus rapide (C/2 contre C/5) ne limite pas ce problème car l'application du floating en fin de charge fait maintenir la cellule à haut potentiel pendant plus d'une heure.

Bien que les performances électrochimiques soient plus intéressantes pour ce dernier test, l'utilisation d'un floating en fin de charge est une condition que doit pouvoir respecter un accumulateur pour pouvoir être commercialisé. De ce fait, le meilleur compromis possible dans cette étude est d'effectuer le cyclage à plus bas potentiel (4,5 V) tout en ayant la possibilité d'utiliser un floating en fin de charge sans pour autant dégrader les performances électrochimiques.

## V. b. Synthèse de nouveaux matériaux

Dans le chapitre 3, il a été mis en évidence que la diminution du potentiel de fonctionnement de la cellule est liée à la migration des métaux de transition dans la couche de lithium (3D). Cette migration concerne plus particulièrement le manganèse.

Afin de limiter ce problème de migration, nous nous sommes intéressés à la modification des propriétés intrinsèques du matériau en effectuant différentes substitutions cationiques. Deux approches distinctes ont été utilisées : la première approche a consisté à remplacer partiellement le manganèse par un cation à rayon ionique plus grand et donc potentiellement moins mobile. Notre choix s'est porté sur la substitution partielle du manganèse par du ruthénium ( $R_{Mn(IV)} = 0,53 \text{ \AA}$  et  $R_{Ru(IV)} = 0,62 \text{ \AA}$ ).

La deuxième approche cherchait à augmenter la taille de la couche de lithium pour déstabiliser les métaux de transition qui pourraient migrer dans cette couche et donc limiter les défauts de type 3D. Nous avons choisi de remplacer partiellement le lithium par du sodium qui présente un rayon ionique plus grand que celui du lithium ( $R_{Li(I)} = 0,76 \text{ \AA}$  et  $R_{Na(I)} = 1,02 \text{ \AA}$ ). Dans un premier temps, la voie tout solide a été choisie pour préparer ces matériaux. Après quelques essais non concluants (présence d'impuretés), nous avons utilisé la voie co-précipitation. La méthode de synthèse est détaillée en annexe n° 3 de ce document.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la substitution de 10 % de manganèse par du ruthénium. Par DRX (figure V-9), aucune impureté cristallisée n'a été détectée. De plus, par rapport au composé de référence synthétisé (sans substitution), la réflexion  $(003)_R$  se déplace aux bas angles, indiquant une augmentation du paramètre  $c$  de la maille rhomboédrique, ce qui est attendu avec la substitution effectuée et confirme donc l'incorporation du ruthénium dans la structure. On constate également sur cette figure la présence des réflexions supplémentaires entre  $20$  et  $25^\circ$ , ce qui signifie que l'on a bien formé la surstructure de type  $Li_2MnO_3$  dans ce composé.

Afin de déterminer la stœchiométrie du matériau obtenu, nous l'avons analysé par énergie dispersive des rayons X (EDX) dans un microscope électronique à balayage (MEB). Pour rappel, lors de cette synthèse on souhaitait faire une substitution de 10 % de manganèse par du ruthénium, c'est-à-dire préparer le composé suivant :  $Li_{1,2}Mn_{0,49}Ni_{0,17}Co_{0,09}Ru_{0,05}O_2$ . Nous avons déterminé que le matériau synthétisé avait finalement une stœchiométrie différente :  $Li_{1,2}Mn_{0,44}Ni_{0,15}Co_{0,01}Ru_{0,14}O_2$ . Ce résultat indique que le cobalt n'a pas précipité lors de la synthèse. Ceci a conduit à un composé où c'est le cobalt qui a été substitué par du ruthénium, au lieu du manganèse comme souhaité.

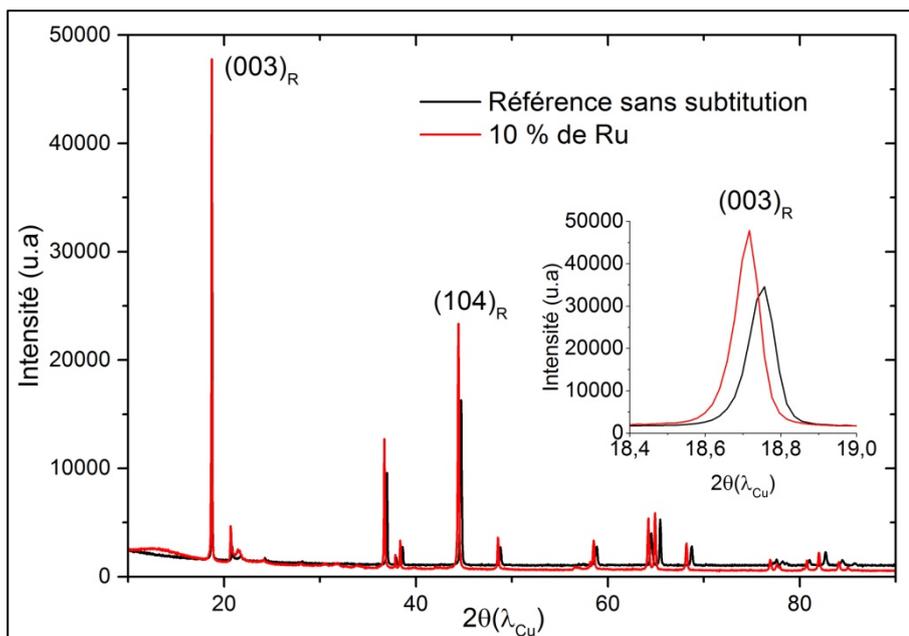


Figure V-9 : Diagramme DRX du matériau avec une substitution du manganèse par du ruthénium

Concernant les matériaux correspondant à une substitution du lithium par du sodium (2,5 %, 5 % et 7,5 %), la synthèse par co-précipitation a permis de les obtenir également sans impureté (figure V-10). On note également sur le zoom de la réflexion (003)<sub>R</sub> en insert que dès lors que l'on substitue du lithium par du sodium, le paramètre *c* augmente par rapport au composé de référence, confirmant l'incorporation du sodium dans la structure.

Par EDX, nous avons pu déterminer que la stœchiométrie visée pour la synthèse du matériau correspondant à une substitution de 5 % de lithium par du sodium a été obtenue. Nous avons donc supposé que pour cette série de synthèse, la stœchiométrie est celle attendue (tableau V-2). Pour rappel, le matériau que nous avons considéré comme référence possède la stœchiométrie suivant :  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,09}\text{O}_2$ .

Substitution	Li	Na	Mn	Ni	Co	O
2,5 %	1,17	0,03	0,54	0,17	0,09	2
5 %	1,14	0,06	0,54	0,17	0,09	2
7,5 %	1,11	0,09	0,54	0,17	0,09	2

Tableau V-2 : Stœchiométrie des matériaux avec différents taux de substitution du lithium par du sodium

Un affinement par la méthode de LeBail a été réalisé pour l'ensemble de ces diagrammes. Les paramètres de maille ainsi que la taille des cristallites sont repris dans le tableau V-1. Comme attendu, le volume de maille augmente avec le taux de sodium dans le matériau. En fixant la taille des cristallites à 100 nm, il n'a pas été possible d'affiner le taux de microdéformation (taux négatif). Afin de comparer les matériaux entre eux, nous avons donc fixé le taux de microdéformation à 1 % et nous avons affiné la taille des cristallites. On constate qu'il y a très peu de différence entre les matériaux synthétisés, il n'y aura donc pas a priori d'influence notable de la microstructure sur les propriétés électrochimiques.

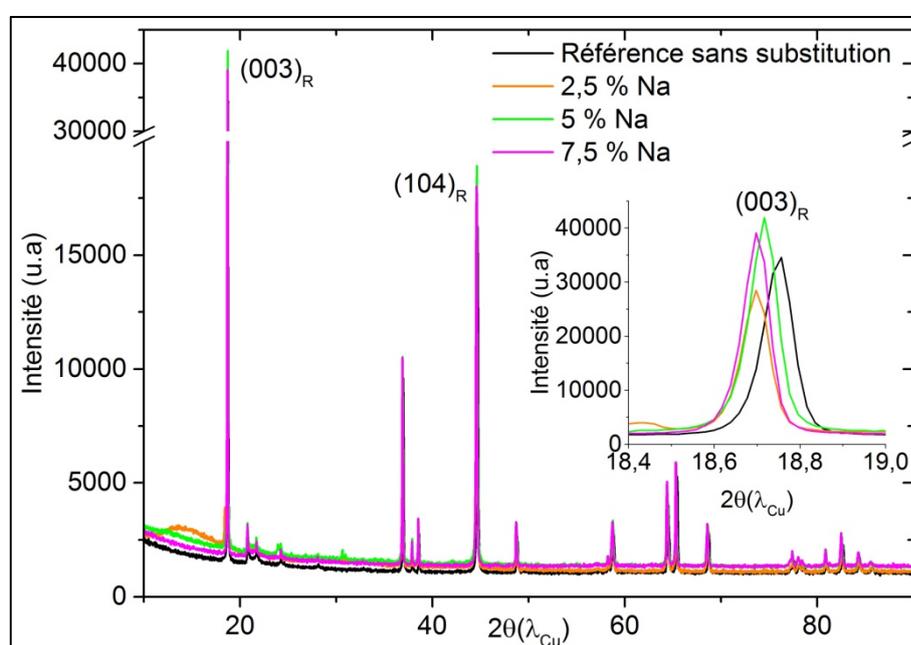


Figure V-10 : Diagrammes DRX des matériaux synthétisés avec différents taux de substitution du lithium par du sodium

Echantillons	a(Å)	c(Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Taille des cristallites (nm)	R <sub>wp</sub>
Référence	2,8518(5)	14,241(5)	100,30(4)	143(2)	9,74
10 % Ru	2,8735(8)	14,282(8)	102,13(7)	154(6)	13,71
2,5 % Na	2,8541(5)	14,251(5)	100,54(4)	140(2)	8,44
5 % Na	2,8554(5)	14,251(5)	100,62(4)	147(2)	8,54
7,5 % Na	2,8566(4)	14,259(4)	100,77(3)	172(2)	9,73

Tableau V-3 : Paramètres issus des affinements LeBail sur les différents composés

Intéressons nous maintenant aux propriétés électrochimiques de ces matériaux. Nous avons tout d'abord effectué le premier cycle d'activation entre 2 et 4,6 V à un régime de C/10. Le taux de lithium étant différent selon la substitution, nous avons décidé de représenter le cycle d'activation avec le potentiel en fonction de la capacité spécifique (figure V-11). On constate sur cette figure que l'activation du composé possédant du ruthénium est très différente des autres activations. En effet, la première partie de la charge est plus pentue, ce qui entraîne une diminution de la capacité obtenue sur cette partie. Néanmoins, le « plateau » est plus long, ce qui permet au matériau d'extraire une capacité spécifique proche de 310 mAh/g en fin de charge. En fin de décharge, il y a une forte partie irréversible ce qui limite la capacité spécifique réversible à environ 140 mAh/g. De plus, si l'on s'intéresse à la figure en insert, on remarque que les phénomènes électrochimiques en décharge se situent à plus bas potentiel que le composé de référence. Ce résultat n'est pas surprenant puisque l'on ajoute un nouvel élément qui peut s'oxyder et se réduire à des potentiels qui peuvent être différents.

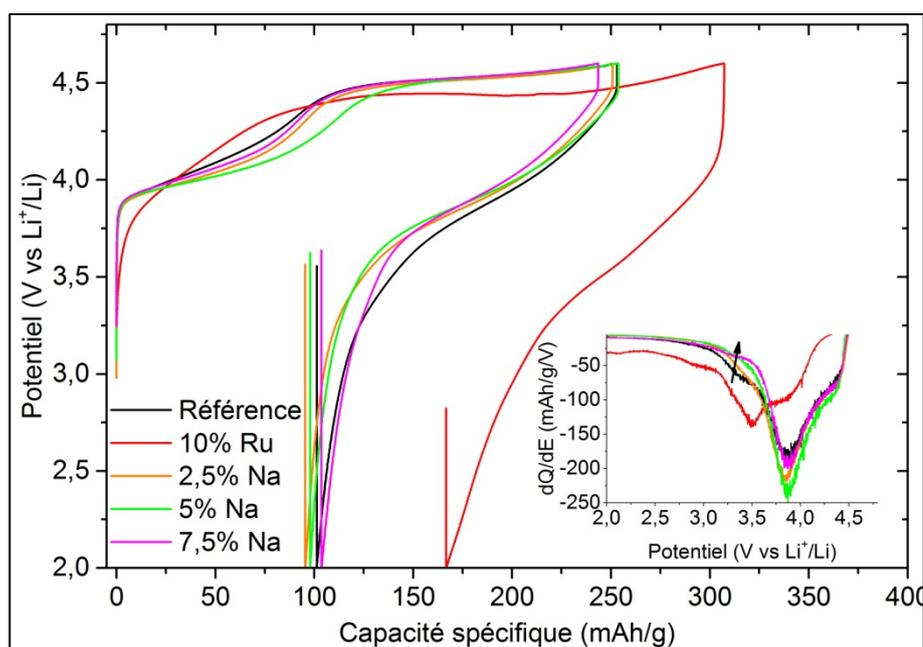


Figure V-11 : Cycle d'activation des matériaux synthétisés avec différentes substitutions

Si l'on s'intéresse maintenant aux différents composés avec une substitution du lithium par du sodium, on constate que ce premier cycle d'activation est assez similaire à celui obtenu à partir du composé de référence. En moyenne, il est possible d'extraire environ 250 mAh/g en fin de charge et une capacité spécifique en fin de décharge de

l'ordre de 150 mAh/g. Le composé de référence étant très proche du composé C2 (sans revêtement) étudié dans le chapitre précédent, ce résultat met en évidence que les matériaux que nous avons synthétisés ne sont pas optimisés. D'autre part, en étudiant l'insert de la figure V-11, on remarque que plus on augmente le taux en sodium dans le matériau, plus le phénomène qui se produit en fin de décharge est diminué. Ce résultat est encourageant pour la suite de nos études car cette méthode semble avoir une influence sur le dernier phénomène électrochimique qui est probablement lié aux défauts 3D. Nos résultats semblent montrer que la substitution du lithium par du sodium a une influence sur la mobilité cationique, comme nous le souhaitons.

Nous avons ensuite fait cycler ces matériaux entre 2 et 4,5 V à un régime de C/5 en appliquant un floating en fin de charge. Les résultats obtenus sur les cinquante premiers cycles sont représentés en figures V-12 et V-13.

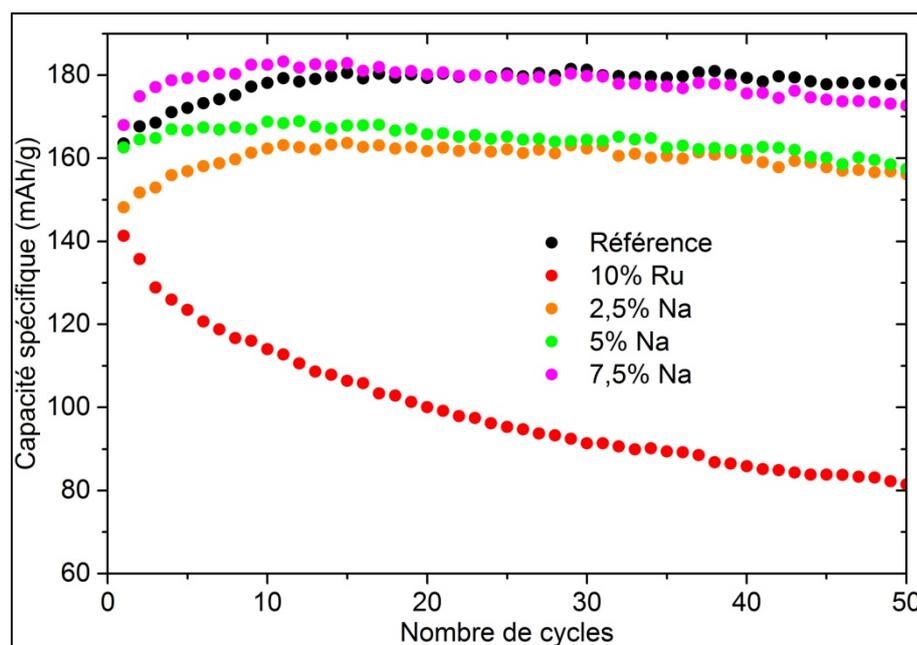


Figure V-12 : Evolution de la capacité spécifique obtenue en fin de décharge pour les différents matériaux synthétisés

Pour l'ensemble des cycles, l'efficacité coulombique se situe entre 99 et 100 %, tout comme les études précédentes. Concernant le matériau où une partie du manganèse est substituée par du ruthénium, on constate que les propriétés électrochimiques se

dégradent très rapidement en cyclage par rapport au composé de référence (figures V-12 et V-13).

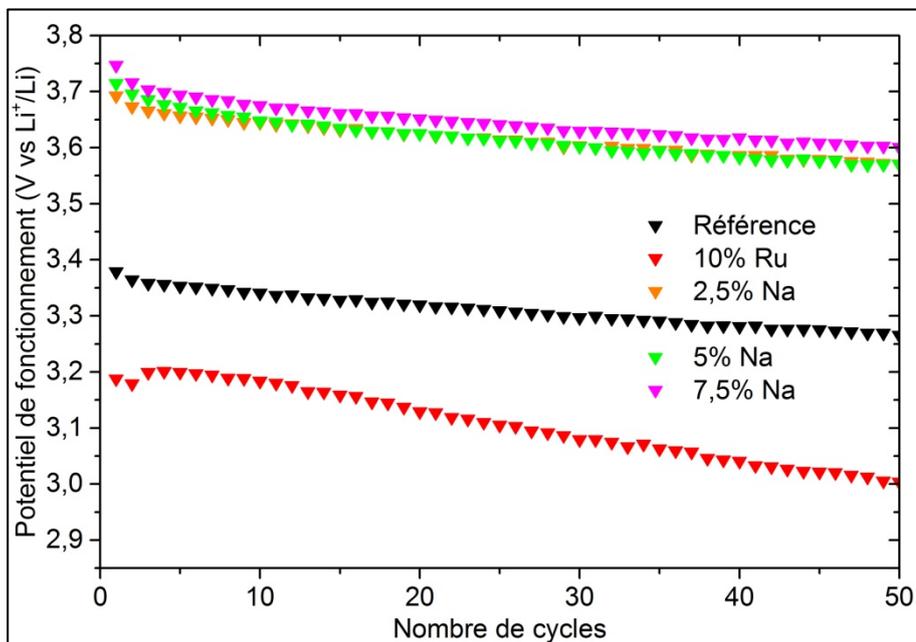


Figure V-13 : Evolution du potentiel de fonctionnement moyen en décharge pour les différents matériaux synthétisés

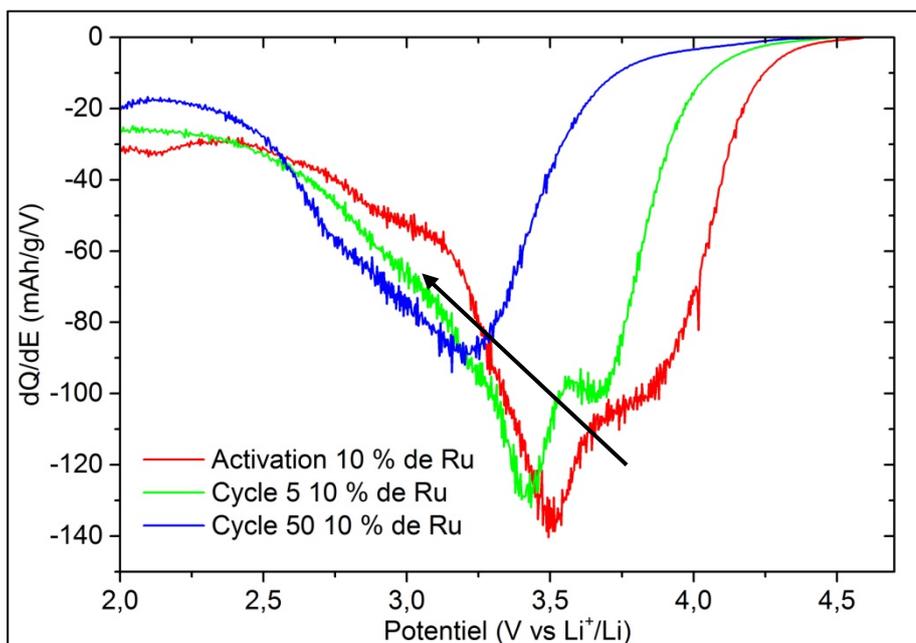


Figure V-14 : Evolution des courbes de capacité incrémentale en cyclage pour le composé correspondant à une substitution de 10 % de manganèse par du ruthénium

En étudiant l'évolution des courbes de capacité incrémentale (figure V-14), on constate que les phénomènes électrochimiques se déplacent rapidement vers de plus bas potentiel lors de la décharge. Puisque le ruthénium a remplacé le cobalt au lieu du manganèse, l'effet souhaité concernant la stabilisation du manganèse par du ruthénium dans la couche des métaux de transition n'a probablement pas lieu. Il est possible que la nature nano-composite de ce matériau soit différent. Il est également possible que la diffusion des ions lithiums soit différente avec du ruthénium dans le composé, entraînant une diminution plus rapide des performances.

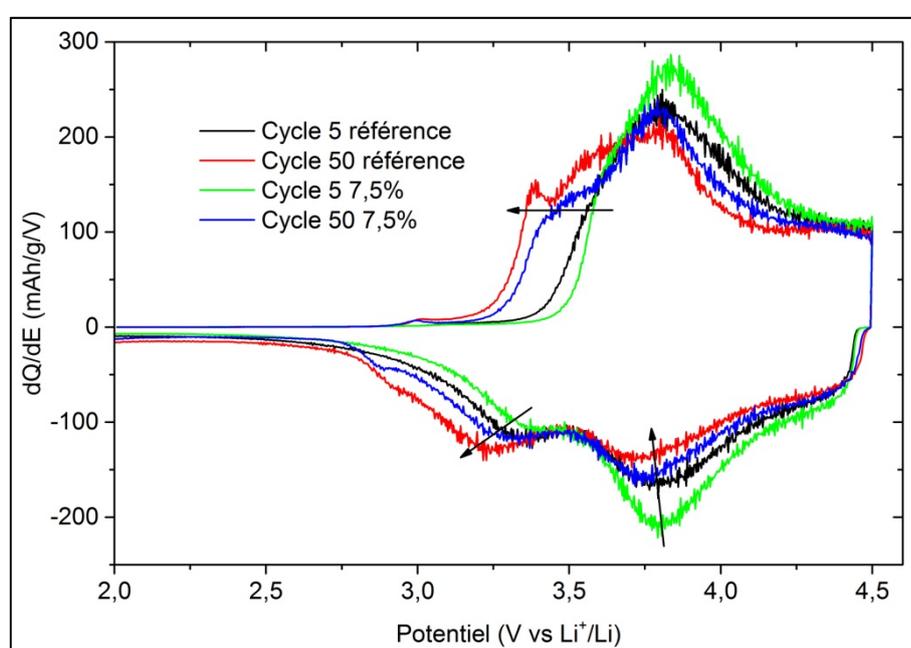


Figure V-15 : Evolution des courbes de capacité incrémentale du cycle 5 et du cycle 50 pour le matériau de référence et le matériau ayant une substitution de 7,5 % de lithium par du sodium

Si l'on s'intéresse maintenant aux composés correspondant à une substitution partielle lithium par du sodium on constate que la capacité spécifique augmente légèrement sur les dix premiers cycles avant de diminuer lentement avec le cyclage. Au niveau de la capacité spécifique, c'est le matériau avec 7,5 % de sodium qui présente les meilleures performances en cyclage, assez proches de celles obtenues avec le matériau de référence (environ 170 mAh/g après 50 cycles). Néanmoins, si l'on s'intéresse au potentiel de fonctionnement moyen des différents matériaux (figure V-13), bien que la valeur de ce potentiel soit plus élevée dans le cas des matériaux substitués au sodium (environ 3,6 V contre 3,25 V), la diminution du potentiel de fonctionnement est tout de

même observable sur cette figure. Pour être plus précis, nous avons tracé en figure V-15 les courbes de capacité incrémentale des cycles 5 et 50 pour le matériau de référence et le matériau ayant une substitution de 7,5 % de lithium par du sodium. On observe un décalage vers de plus bas potentiel pour le phénomène qui se produit en fin de décharge pour les deux matériaux ainsi qu'une diminution de l'intensité du phénomène à plus haut potentiel. Ces observations confirment bien la diminution du potentiel de fonctionnement en décharge pour ces deux matériaux.

Afin d'expliquer ce phénomène, on peut supposer que le sodium puisse être extrait de la structure lors de la charge au cours du cyclage, permettant aux métaux de transition de migrer à nouveau dans la couche de lithium. Nous avons tout de même démontré la possibilité de réduire l'intensité du dernier phénomène en décharge. Il faut maintenant être capable de maintenir au sein de la couche de lithium, le sodium ou un autre élément ayant les mêmes propriétés afin de minimiser la formation de défauts 3D et maintenir ainsi de bonnes performances en cyclage.

### V. c. Conclusion

Il a été mis en évidence que les propriétés électrochimiques peuvent être améliorées par une modification de la formulation. Les conditions de cyclage sont également un facteur important sur les performances du matériau. Nous avons ainsi mis en évidence que l'utilisation d'un floating à un potentiel élevé (4,7 V) entraîne une diminution des performances électrochimiques assez rapidement. Le floating étant une condition nécessaire pour une batterie commerciale, un compromis a été trouvé pour un potentiel en fin de charge plus faible (4,5 V).

Concernant l'amélioration des propriétés intrinsèques du matériau, plusieurs substitutions ont été testées. C'est la substitution de 7,5 % de lithium par du sodium qui présente les meilleures performances électrochimiques. Ces performances sont assez proches de celles obtenues pour le matériau de référence (sans substitution). Néanmoins, bien que le phénomène en fin de décharge soit moins important durant les premiers cycles, celui-ci augmente en cyclage. Ce résultat peut être expliqué par l'extraction du sodium sans pouvoir se réintercaler en décharge. L'optimisation de ce

matériau peut être une solution pour réduire/éliminer la diminution du potentiel de fonctionnement en cyclage.



\*\*\*\*\*

## Conclusion générale

\*\*\*\*\*

## **Conclusion générale**

Ce travail avait pour objectif de comprendre les mécanismes structuraux et électroniques des matériaux lamellaires surlithiés afin d'améliorer/optimiser les performances électrochimiques. A travers ces études, nous avons mis en évidence que le manganèse, même avant l'activation du matériau, est un élément actif dans le processus redox, c'est-à-dire qu'il est capable de fournir/récupérer des électrons au système lors de la charge/décharge.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé le matériau de départ utilisé dans la suite des études. Les analyses effectuées par DRX et par MEHR ont révélé que le matériau est un nano-composite  $\text{LiMO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ .

Nous nous sommes ensuite focalisés sur le premier cycle d'activation, caractérisé par un « plateau » à haut potentiel lors de la charge. Au niveau de la structure du matériau, il a été possible de constater par DRX que le matériau conserve en moyenne une structure lamellaire tout au long du cycle avec néanmoins une diminution des réflexions dues à la surstructure durant le « plateau ». L'évolution des paramètres de maille indique qu'il y a une transformation structurale irréversible lors du premier cycle, les valeurs de départ et celles en fin de décharge étant différentes. Concernant la microstructure du matériau, on a pu observer par MEHR une migration des métaux de transition selon deux modèles : l'un où ils migrent au sein de la couche des métaux de transition (2D) et l'autre où ils migrent dans la couche de lithium (3D). Par XAS, nous avons démontré le rôle du nickel et du cobalt durant le premier processus redox en charge ainsi que durant toute la décharge de façon réversible, c'est-à-dire qu'ils s'oxydent et se réduisent de la même manière. Le manganèse participe durant tout le cycle électrochimique mais semble être plus actif durant la décharge. L'oxygène participe également durant le « plateau » comme nous avons pu le prouver par EELS. Les calculs DFT ont confirmé l'ensemble de ces résultats, à la fois sur les migrations du manganèse et sur la participation de l'oxygène.

Lors du second cycle, il a également été déterminé que c'est plutôt le manganèse qui participe durant le premier processus en charge et durant le dernier processus en décharge. Ceci est à relier avec la modification de la structure et notamment les migrations du manganèse (2D et 3D). On note également qu'à haut potentiel, la

---

structure du matériau continue d'évoluer (migration 3D) mais semble réversible comme nous avons pu le voir par DRX.

La perte de capacité en cyclage peut être expliquée par le fait que le manganèse est de plus en plus piégé sur les sites de la couche de lithium (3D), ce qui diminue le nombre de sites disponible pour cet élément. La diminution du potentiel de fonctionnement est due également à cette migration de moins en moins réversible du manganèse, ce qui induit une transformation de la structure de plus en plus importante et donc une activité électrochimique de moins en moins liée à une structure de type  $\text{LiMO}_2$  actif vers 3,8 V, mais plus liée à la nouvelle structure avec des défauts tridimensionnels qui est actif à plus bas potentiel, vers 3 V.

L'activation à 60 °C a permis d'obtenir une plus grande capacité spécifique par rapport à l'activation effectuée à température ambiante. Néanmoins, ce gain de capacité étant lié à une création de défauts plus importante, les performances en cyclage effectué dans les mêmes conditions sont moins bonnes lorsque l'activation est faite à 60 °C.

L'influence de la microstructure et d'un revêtement a été étudiée avec l'utilisation d'un second matériau possédant la même stœchiométrie que le matériau initial mais étant plus désordonné et n'ayant pas de revêtement. Les performances électrochimiques obtenues lors de l'activation de ce matériau sont meilleures que celles obtenues pour le matériau initial. Tout comme pour l'étude précédente, le gain de capacité est lié à une meilleure réactivité des derniers phénomènes en décharge, donc des défauts du manganèse. De manière générale, plus il y a de défauts qui se créent, plus les performances en cyclage diminuent rapidement.

En optimisant les conditions de cyclage, il est possible de trouver un compromis entre les performances obtenues et la tenue en cyclage. Les conditions optimales que nous avons déterminé pour le matériau étudié sont les suivantes : activation entre 2 et 4,6 V à un régime de C/10 puis un cyclage entre 2 et 4,5 V à un régime de C/5 en utilisant un floating en fin de charge. Malgré ces améliorations, la diminution du potentiel de fonctionnement est toujours présente et semble liée à la nature du matériau.

Concernant la seconde approche, celle de la modification des propriétés intrinsèques du matériau, la substitution du lithium par du sodium semble prometteuse. Une optimisation de ces nouveaux matériaux avec notamment la stabilisation dans la couche de lithium d'un cation présentant un rayon ionique plus grand que celui du lithium pourrait permettre de réduire la migration 3D du manganèse et limiter voire même

éliminer le problème de la diminution du potentiel de fonctionnement, tout en gardant les performances électrochimiques intéressantes pour un matériau lamellaire surlithié.

Il est également important de ne pas oublier la réactivité de surface pour ce type de matériau (défauts 3D majoritairement à la surface au départ). La formation d'une couche d'interface entre l'électrode et l'électrolyte la plus stable possible pourrait avoir une influence significative sur la tenue des performances en cyclage.

Enfin, il serait intéressant d'étudier à quelle échelle (macro, micro, nano) le composite  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  doit être préparé, en démarrant par exemple sur une étude d'un mélange macroscopique de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  et de  $\text{LiMO}_2$  et en comparant les performances obtenues à celles des composés étudiés dans ce mémoire. Il est possible qu'en cherchant à optimiser le degré de composite, on puisse améliorer la stabilité structurale de la composante  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  vis-à-vis de la désintercalation de lithium et pour obtenir ainsi une meilleure tenue en cyclage.

---

## **Bibliographie**

- [1] BP statistical review of world energy, 2014.
- [2] ICCNexergy, <http://www.iccnexergy.com/battery-systems/battery-energy-density-comparison/>, en ligne, 2013.
- [3] C. Cherkouk and T. Nestler, in *AIP Conference Proceedings*, pp. 134-145, 2014.
- [4] K. Zaghbi, A. Guerfi, P. Hovington, A. Vijh, M. Trudeau, A. Mauger, J. B. Goodenough and C. M. Julien, *J. Power Sources*, pp. 357–369, 2013.
- [5] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, pp. 1188–1194, 1997.
- [6] Y. Chen, K. Xie, Y. Pan and C. Zheng, *J. Power Sources*, pp. 6493–6497, 2011.
- [7] B. Ebin, V. Battaglia and S. Gürmen, *Ceram. Int.*, pp. 7029–7035, 2013.
- [8] J. C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán and J. Morales, *J. Power Sources*, pp. 310–315, 2008.
- [9] S. W. Oh, S.-T. Myung, H. B. Kang and Y.-K. Sun, *J. Power Sources*, pp. 752–756, 2009.
- [10] G. B. Zhong, Y. Y. Wang, Y. Q. Yu and C. H. Chen, *J. Power Sources*, pp. 385–393, 2012.
- [11] U. Lafont, C. Locati, W. J. H. Borghols, A. Łasińska, J. Dygas, A. V. Chadwick and E. M. Kelder, *J. Power Sources*, pp. 179–184, 2009.
- [12] Z. Yang, Y. Jiang, J.-H. Kim, Y. Wu, G.-L. Li and Y.-H. Huang, *Electrochimica Acta*, pp. 76–83, 2014.
- [13] M. R. Palacín, G. G. Amatucci, M. Anne, Y. Chabre, L. Seguin, P. Strobel, J. M. Tarascon and G. Vaughan, *J. Power Sources*, pp. 627–631, 1999.
- [14] M. R. Palacín, Y. Chabre, L. Dupont, M. Hervieu, P. Strobel, G. Rouse, C. Masquelier, M. Anne, G. G. Amatucci and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, pp. 845–853, 2000.
- [15] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, pp. 783–789, 1980.
- [16] J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, pp. 2091–2097, 1992.
- [17] J. B. Goodenough, *Acc. Chem. Res.*, pp. 1053–1061, 2013.
- [18] Z. Wang, L. Liu, L. Chen and X. Huang, *Solid State Ion.*, pp. 335–342, 2002.

- [19] M. N. Obrovac, O. Mao and J. R. Dahn, *Solid State Ion.*, pp. 9–19, 1998.
- [20] B. V. R. Chowdari, G. V. Subba Rao and S. Y. Chow, *Solid State Ion.*, pp. 55-62, 2001.
- [21] S.-H. Kang, J. Kim, M. E. Stoll, D. Abraham, Y. K. Sun and K. Amine, *J. Power Sources*, pp. 41–48, 2002.
- [22] S.-H. Kang and K. Amine, *J. Power Sources*, pp. 150–155, 2003.
- [23] H. Liu, Z. Zhang, Z. Gong and Y. Yang, *Solid State Ion.*, pp. 317–325, 2004.
- [24] H. Liu, J. Li, Z. Zhang, Z. Gong and Y. Yang, *Electrochimica Acta*, pp. 1151-1159, 2004.
- [25] S. Levasseur, M. Ménétrier and C. Delmas, *J. Power Sources*, pp. 419–427, 2002.
- [26] V. Sethuprakash, W. J. Basirun and A. K. Arof, *Ionics*, pp. 406–409, 2005.
- [27] Y. Kojima, S. Muto, K. Tatsumi, H. Kondo, H. Oka, K. Horibuchi and Y. Ukyo, *J. Power Sources*, pp. 7721–7727, 2011.
- [28] D. Wong, B. Shrestha, D. A. Wetz and J. M. Heinzl, *J. Power Sources*, pp. 363–372, 2015.
- [29] D. D. MacNeil, Z. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, pp. A1332–A1336, 2002.
- [30] W.-S. Yoon, C. P. Grey, M. Balasubramanian, X.-Q. Yang, D. A. Fischer and J. McBreen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, pp. A53–A55, 2004.
- [31] J.-M. Kim and H.-T. Chung, *Electrochimica Acta*, pp. 937–944, 2004.
- [32] A. Deb, U. Bergmann, S. P. Cramer and E. J. Cairns, *J. Appl. Phys.*, p. 113523, 2005.
- [33] H.-G. Kim, S.-T. Myung, J. K. Lee and Y.-K. Sun, *J. Power Sources*, pp. 6710-6715, 2011.
- [34] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon and Y.-K. Sun, *J. Power Sources*, pp. 121–130, 2013.
- [35] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas and F. Weill, *Solid State Ion.*, pp. 1652–1659, 2010.
- [36] A. R. Armstrong and P. G. Bruce, *Electrochem. Solid-State Lett.*, pp. A1–A4, 2004.
- [37] S.-H. Park, Y. Sato, J.-K. Kim and Y.-S. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, pp. 225–230, 2007.

- 
- [38] D. Y. W. Yu, K. Yanagida, Y. Kato and H. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, pp. A417–A424, 2009.
- [39] S. Francis Amalraj, B. Markovsky, D. Sharon, M. Talianker, E. Zinigrad, R. Persky, O. Haik, J. Grinblat, J. Lampert, M. Schulz-Dobrick, A. Garsuch, L. Burlaka and D. Aurbach, *Electrochimica Acta*, pp. 32–39, 2012.
- [40] R. Wang, X. He, L. He, F. Wang, R. Xiao, L. Gu, H. Li and L. Chen, *Adv. Energy Mater.*, pp. 1358–1367, 2013.
- [41] S. F. Amalraj, L. Burlaka, C. M. Julien, A. Mauger, D. Kovacheva, M. Talianker, B. Markovsky and D. Aurbach, *Electrochimica Acta*, pp. 395–404, 2014.
- [42] M. Sathiya, K. Ramesha, G. Rouse, D. Foix, D. Gonbeau, A. S. Prakash, M.L. Doublet, K. Hemalatha and J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.*, pp. 1121–1131, 2013.
- [43] M. Sathiya, G. Rouse, K. Ramesha, C. P. Laisa, H. Vezin, M. T. Sougrati, M. L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A. S. Prakash, M. Ben Hassine, L. Dupont and J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.*, pp. 827–835, 2013.
- [44] M. Sathiya, A. M. Abakumov, D. Foix, G. Rouse, K. Ramesha, M. Saubanère, M. L. Doublet, H. Vezin, C. P. Laisa, A. S. Prakash, D. Gonbeau, G. VanTendeloo and J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.*, 2014.
- [45] J. Ma, Y.-N. Zhou, Y. Gao, X. Yu, Q. Kong, L. Gu, Z. Wang, X.-Q. Yang and L. Chen, *Chem. Mater.*, pp. 3256–3262, 2014.
- [46] J. Ma, Y. Gao, Z. Wang and L. Chen, *J. Power Sources*, pp. 314–320, 2014.
- [47] N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugère, C. Jordy, P. Biensan and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, pp. A261–A269, 2006.
- [48] M. M. Thackeray, S.-H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey and S. A. Hackney, *Electrochem. Commun.*, pp. 1531–1538, 2006.
- [49] T. A. Arunkumar, E. Alvarez and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, pp. A770–A775, 2007.
- [50] F. Weill, N. Tran, L. Croguennec and C. Delmas, *J. Power Sources*, pp. 893–900, 2007.
- [51] S.-H. Park, S.-H. Kang, I. Belharouak, Y. K. Sun and K. Amine, *J. Power Sources*, pp. 177–183, 2008.
- [52] A. Ito, D. Li, Y. Sato, M. Arao, M. Watanabe, M. Hatano, H. Horie and Y. Ohsawa, *J. Power Sources*, pp. 567–573, 2010.
- [53] M. Gu, A. Genc, I. Belharouak, D. Wang, K. Amine, S. Thevuthasan, D. R. Baer, J.-G. Zhang, N. D. Browning, J. Liu and C. Wang, *Chem. Mater.*, pp. 2319–2326, 2013.

- [54] S. Rajarathinam, S. Mitra and R. K. Petla, *Electrochimica Acta*, pp. 135–144, 2013.
- [55] N. Tran, L. Croguennec, M. Ménétrier, F. Weill, P. Biensan, C. Jordy and C. Delmas, *Chem. Mater.*, pp. 4815–4825, 2008.
- [56] S.-H. Kang, P. Kempgens, S. Greenbaum, A. J. Kropf, K. Amine and M. M. Thackeray, *J. Mater. Chem.*, p. 2069, 2007.
- [57] C. S. Johnson, N. Li, C. Lefief, J. T. Vaughey and M. M. Thackeray, *Chem. Mater.*, pp. 6095–6106, 2008.
- [58] J.-H. Lim, H. Bang, K.-S. Lee, K. Amine and Y.-K. Sun, *J. Power Sources*, pp. 571–575, 2009.
- [59] H. Yu and H. Zhou, *J. Phys. Chem. Lett.*, pp. 1268–1280, 2013.
- [60] J. M. Zheng, X. B. Wu and Y. Yang, *Electrochimica Acta*, pp. 3071–3078, 2011.
- [61] J. Zheng, M. Gu, A. Genc, J. Xiao, P. Xu, X. Chen, Z. Zhu, W. Zhao, L. Pullan, C. Wang and J.-G. Zhang, *Nano Lett.*, pp. 2628–2635, 2014.
- [62] Z. Lu, Z. Chen and J. R. Dahn, *Chem. Mater.*, pp. 3214–3220, 2003.
- [63] T. A. Arunkumar, Y. Wu and A. Manthiram, *Chem. Mater.*, pp. 3067–3073, 2007.
- [64] K. A. Jarvis, Z. Deng, L. F. Allard, A. Manthiram and P. J. Ferreira, *Chem. Mater.*, pp. 3614–3621, 2011.
- [65] C. Genevois, H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, C. Delmas and F. Weill, *J. Phys. Chem. C*, pp. 75–83, 2014.
- [66] J. G. Wen, J. Bareño, C. H. Lei, S. H. Kang, M. Balasubramanian, I. Petrov and D. P. Abraham, *Solid State Ion.*, pp. 98–107, 2011.
- [67] A. R. Armstrong, A. D. Robertson and P. G. Bruce, *J. Power Sources*, pp. 275–280, 2005.
- [68] P. Lanz, H. Sommer, M. Schulz-Dobrick and P. Novák, *Electrochimica Acta*, pp. 114–119, 2013.
- [69] A. R. Armstrong, M. Holzapfel, P. Novák, C. S. Johnson, S.-H. Kang, M. M. Thackeray and P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 8694–8698, 2006.
- [70] F. L. Mantia, F. Rosciano, N. Tran and P. Novák, *J. Appl. Electrochem.*, pp. 893–896, 2008.
- [71] F. L. Mantia, F. Rosciano, N. Tran and P. Novák, *J. Electrochem. Soc.*, pp. A823–A827, 2009.

- 
- [72] N. Yabuuchi, K. Yoshii, S.-T. Myung, I. Nakai and S. Komaba, *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 4404–4419, 2011.
- [73] A. Boulineau, L. Simonin, J.-F. Colin, C. Bourbon and S. Patoux, *Nano Lett.*, pp. 3857–3863, 2013.
- [74] A. Ito, Y. Sato, T. Sanada, M. Hatano, H. Horie and Y. Ohsawa, *J. Power Sources*, pp. 6828–6834, 2011.
- [75] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Manneziez, F. Weill and C. Delmas, *J. Power Sources*, pp. 250–258, 2013.
- [76] M. Oishi, C. Yogi, I. Watanabe, T. Ohta, Y. Orikasa, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, pp. 89–94, 2015.
- [77] C. R. Fell, M. Chi, Y. S. Meng and J. L. Jones, *Solid State Ion.*, pp. 44–49, 2012.
- [78] D. Mohanty, S. Kalnaus, R. A. Meisner, K. J. Rhodes, J. Li, E. A. Payzant, D. L. Wood III and C. Daniel, *J. Power Sources*, pp. 239–248, 2013.
- [79] H. Liu, C. R. Fell, K. An, L. Cai and Y. S. Meng, *J. Power Sources*, pp. 772–778, 2013.
- [80] C.-H. Shen, Q. Wang, F. Fu, L. Huang, Z. Lin, S.-Y. Shen, H. Su, X.-M. Zheng, B.-B. Xu, J.-T. Li and S.-G. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, pp. 5516–5524, 2014.
- [81] J. R. Croy, D. Kim, M. Balasubramanian, K. Gallagher, S.-H. Kang and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, pp. A781–A790, 2012.
- [82] J. R. Croy, K. G. Gallagher, M. Balasubramanian, B. R. Long and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, pp. A318–A325, 2014.
- [83] D. Peralta, J.-F. Colin, A. Boulineau, L. Simonin, F. Fabre, J. Bouvet, P. Feydi, M. Chakir, M. Chapuis and S. Patoux, *J. Power Sources*, pp. 687–694, 2015.
- [84] Z. Wei, Y. Xia, B. Qiu, Q. Zhang, S. Han and Z. Liu, *J. Power Sources*, pp. 7–10, 2015.
- [85] D. Mohanty, A. S. Sefat, J. Li, R. A. Meisner, A. J. Rondinone, E. A. Payzant, D. P. Abraham, D. L. W. Iii and C. Daniel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pp. 19496–19509, 2013.
- [86] J. M. Zheng, Z. R. Zhang, X. B. Wu, Z. X. Dong, Z. Zhu and Y. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, pp. A775–A782, 2008.
- [87] S. J. Shi, J. P. Tu, Y. Y. Tang, X. Y. Liu, Y. Q. Zhang, X. L. Wang and C. D. Gu, *Electrochimica Acta*, pp. 671–679, 2013.
- [88] Z. Wang, E. Liu, L. Guo, C. Shi, C. He, J. Li and N. Zhao, *Surf. Coat. Technol.*, pp. 570–576, 2013.

- [89] L.-N. Cong, X.-G. Gao, S.-C. Ma, X. Guo, Y.-P. Zeng, L.-H. Tai, R.-S. Wang, H.-M. Xie and L.-Q. Sun, *Electrochimica Acta*, pp. 399–406, 2014.
- [90] S.-H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, K. Amine and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, pp. A1186–A1192, 2006.
- [91] D. Kim, G. Sandi, J. R. Croy, K. G. Gallagher, S.-H. Kang, E. Lee, M. D. Slater, C. S. Johnson and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, pp. A31–A38, 2013.
- [92] X. Feng, Z. Yang, D. Tang, Q. Kong, L. Gu, Z. Wang and L. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pp. 1257–1264, 2014.
- [93] H. Yu, Y. Wang, D. Asakura, E. Hosono, T. Zhang and H. Zhou, *RSC Adv.*, pp. 8797–8807, 2012.
- [94] S. J. Shi, J. P. Tu, Y. Y. Tang, Y. X. Yu, Y. Q. Zhang, X. L. Wang and C. D. Gu, *J. Power Sources*, pp. 14–23, 2013.
- [95] X. Yu, Y. Lyu, L. Gu, H. Wu, S.-M. Bak, Y. Zhou, K. Amine, S. N. Ehrlich, H. Li, K.-W. Nam and X.-Q. Yang, *Adv. Energy Mater.*, 2014.
- [96] J. B. Leriche, S. Hamelet, J. Shu, M. Morcrette, C. Masquelier, G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, S. Belin, E. Elkaïm and F. Baudelet, *J. Electrochem. Soc.*, pp. A606–A610, 2010.
- [97] J. Rana, M. Stan, R. Kloepsch, J. Li, G. Schumacher, E. Welter, I. Zizak, J. Banhart and M. Winter, *Adv. Energy Mater.*, 2014.
- [98] L. Laffont and P. Gibot, *Mater. Charact.*, pp. 1268–1273, 2010.
- [99] Z. Wang, N. Dupré, L. Lajaunie, P. Moreau, J.-F. Martin, L. Boutafa, S. Patoux and D. Guyomard, *J. Power Sources*, pp. 170–178, 2012.
- [100] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Mannesiez, F. Weill, C. Delmas and S. Belin, *J. Phys. Chem. C*, pp. 5700–5709, 2014.
- [101] J.-M. Lim, D. Kim, Y.-G. Lim, M.-S. Park, Y.-J. Kim, M. Cho and K. Cho, *J. Mater. Chem. A*, pp. 7066–7076, 2015.
- [102] J. Reed and G. Ceder, *Electrochem. Solid-State Lett.*, p. A145, 2002.
- [103] Y. Koyama, I. Tanaka, M. Nagao and R. Kanno, *J. Power Sources*, pp. 798–801, 2009.

\*\*\*\*\*

# Annexes

\*\*\*\*\*

## Annexe 1

### Diffraction des neutrons pour le composé 1

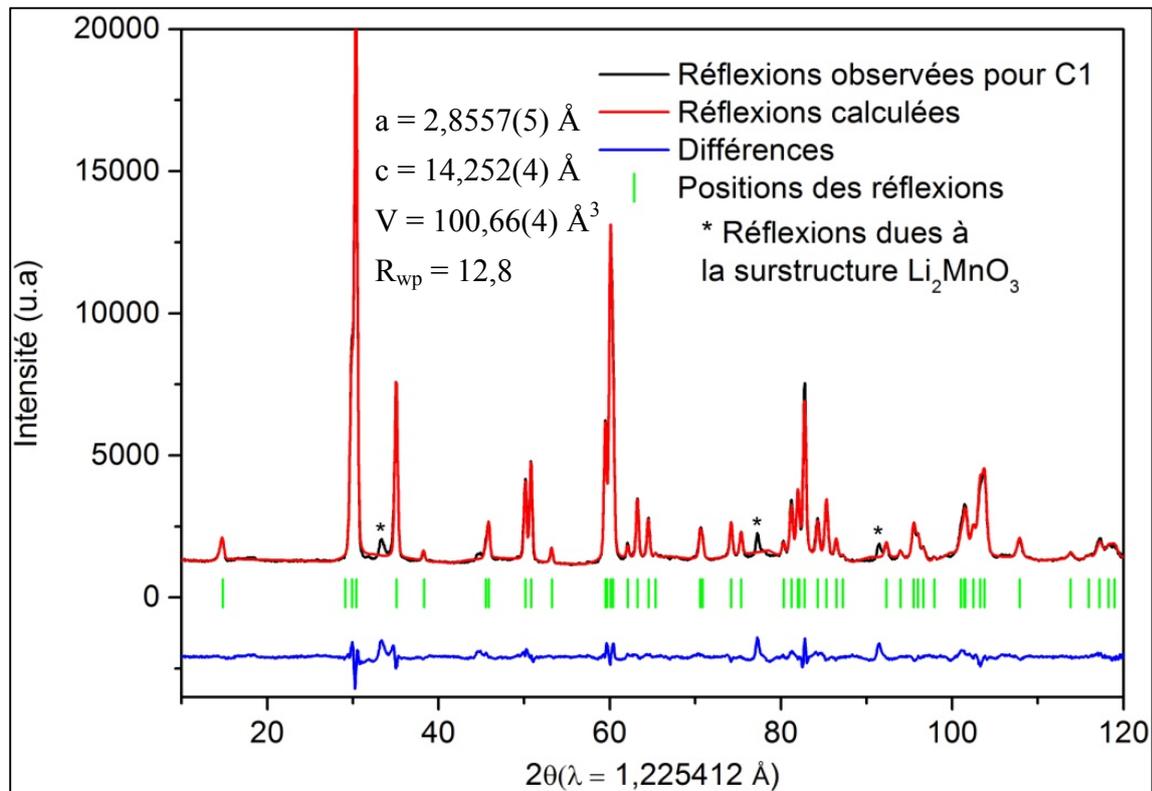


Figure A-1 : Diagramme de diffraction des neutrons du composé 1

Eléments	x	y	z	Biso	Occupation
Li (3b)	0	0	0,5	0,5(8)	97,5 %
Ni (3b)	0	0	0,5	0,5(8)	2,5 %
Li (3a)	0	0	0	0,1(9)	22,5 %
Ni (3a)	0	0	0	0,1(9)	14,5 %
Co (3a)	0	0	0	0,1(9)	9 %
Mn (3a)	0	0	0	0,1(9)	54 %
O (6c)	0	0	0,2586(6)	0,6(2)	100 %

Tableau A-1 : Résultats issus de l'affinement présenté en figure A-1

### Diffraction des neutrons pour le composé 2

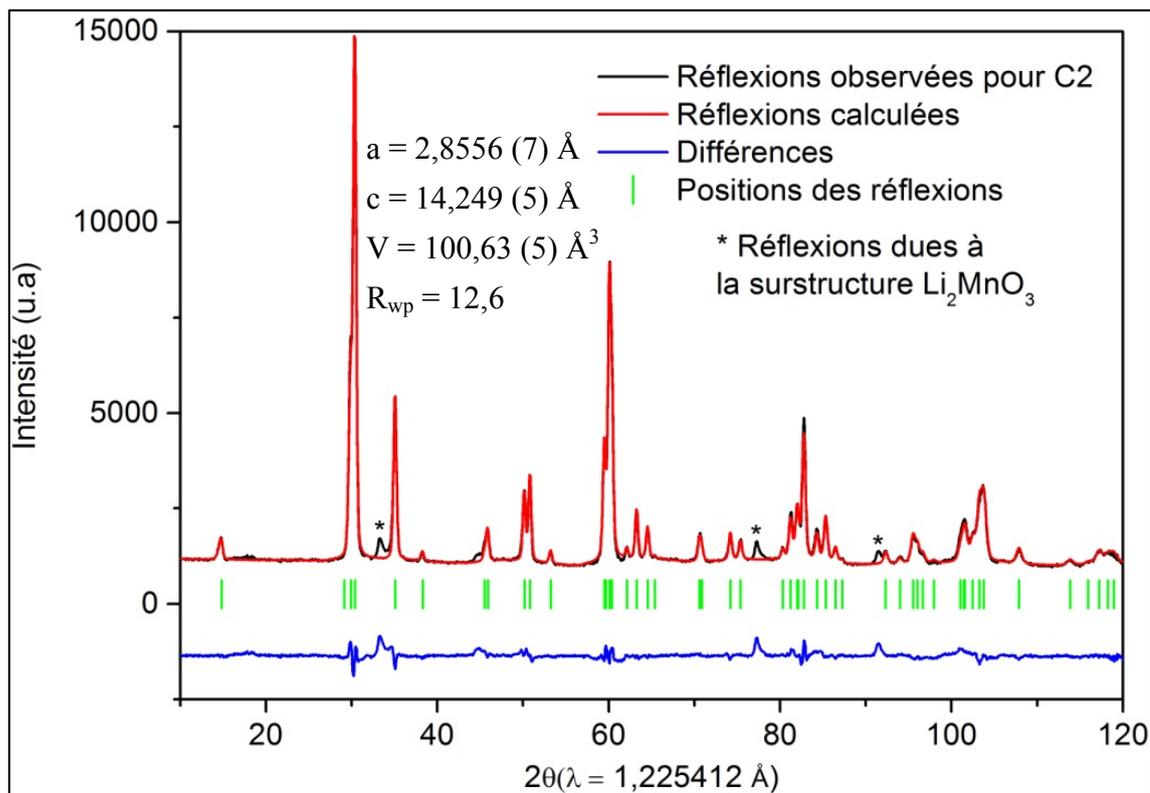


Figure A-2 : Diagramme de diffraction des neutrons du composé 2

Eléments	x	y	z	Biso	Occupation
Li (3b)	0	0	0,5	0,4(9)	97,2 %
Ni (3b)	0	0	0,5	0,4(9)	2,8 %
Li (3a)	0	0	0	0,5(9)	22,8 %
Ni (3a)	0	0	0	0,5(9)	14,2 %
Co (3a)	0	0	0	0,5(9)	9 %
Mn (3a)	0	0	0	0,5(9)	54 %
O (6c)	0	0	0,2586(8)	0,7(2)	100 %

Tableau A-2 : Résultats issus de l'affinement présenté en figure A-2

## Annexe 2

### Evolution des réflexions dues à $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ durant le premier cycle de C2

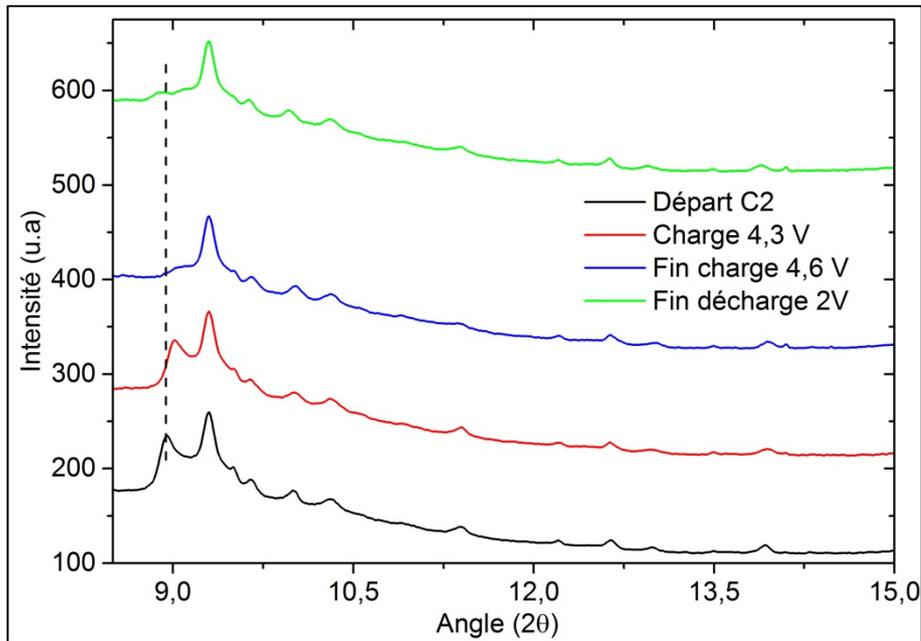
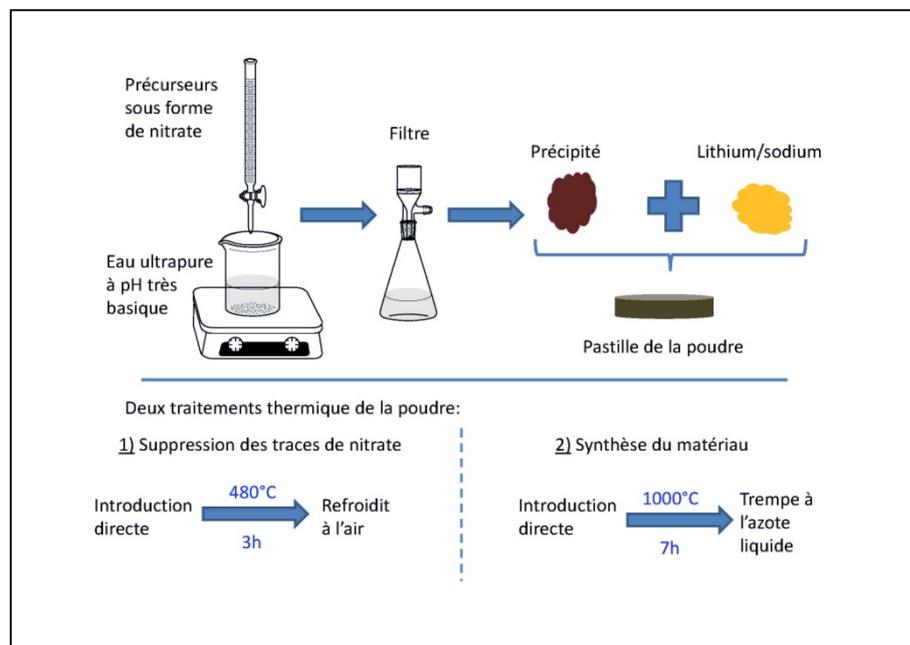


Figure A-3 : Réflexions dues à la surstructure pour C2 durant l'activation

Tout comme pour le composé 1, les réflexions dues à la surstructure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  commencent à disparaître au début du « plateau » jusqu'en fin de charge. De plus, il n'y a pas non plus de réorganisation structurale en fin de décharge permettant de faire apparaître à nouveau ces réflexions.

## Annexe 3

### Protocole utilisé pour la synthèse en co-précipitation



*Figure A-4 : Schéma du protocole de synthèse*

Pour effectuer nos synthèses, la première étape a été de mélanger les précurseurs des métaux de transition sous forme de nitrates et de les dissoudre dans 50 mL d'eau ultrapure. Cette solution est ajoutée goutte à goutte dans de l'eau ultrapure à un pH très basique. Les précurseurs vont précipiter sous la forme d'un double hydroxyde qui sera ensuite filtré et séché pendant une nuit à  $180^{\circ}\text{C}$  dans une étuve. Le précipité est ensuite mélangé avec le lithium et le sodium dans les proportions souhaitées. Un premier broyage est effectué manuellement puis on passe la poudre au broyeur planétaire pendant 40 minutes à 500 tours/minute. La poudre est ensuite pastillée et subit deux traitements thermiques. Le premier consiste à éliminer les traces de nitrate qui pourraient rester dans la poudre. Pour cela, on introduit directement la pastille dans le four à  $480^{\circ}\text{C}$  pendant 3 heures et on la sort directement à l'air. Le deuxième traitement thermique correspond à la synthèse du matériau. On introduit la pastille directement dans le four à  $1000^{\circ}\text{C}$  pendant 7 heures avant de faire une trempe à l'azote liquide.

# Thèse de Doctorat

Alexandre PRADON

## Le rôle du manganèse dans les oxydes lamellaires surlithiés lors de leur utilisation comme électrode d'accumulateurs au lithium

The role of the manganese in Li-rich lamellar oxides when used as electrode in lithium batteries

### Résumé

Les oxydes lamellaires surlithiés  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  possèdent une capacité spécifique supérieure à celle des matériaux lamellaires stœchiométriques. Les matériaux utilisés sont décrits comme des nano-composites  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ . Au cours de la première charge, le matériau passe par une étape d'activation à haut potentiel avec l'apparition d'un « plateau » électrochimique. Néanmoins, les performances en cyclage de ce matériau ne sont pas satisfaisantes avec notamment une diminution de la capacité ainsi que du potentiel de fonctionnement.

Le « plateau » électrochimique a été identifié comme étant l'activation de la partie  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Le matériau conserve une structure lamellaire observée par DRX. Il a été mis en évidence par XAS et EELS que le manganèse ainsi que l'oxygène participent au processus redox durant cette étape ainsi qu'en décharge. De plus, deux modèles de DFT, l'un considérant une migration 2D du manganèse dans la couche des métaux de transition et un deuxième considérant une migration 3D dans la couche de lithium, ont permis de valider les observations faites par MEHR et par XAS. En cyclage, la diminution des performances a été reliée à cette migration cationique de plus en plus importante, en particulier dans la couche de lithium. Bien que l'utilisation d'une température plus élevée ait une influence positive sur le premier cycle, les performances en cyclage sont moins intéressantes. Une microstructure bien ordonnée et un revêtement en surface permettent au matériau d'obtenir de meilleures performances en cyclage mais n'empêchent pas la diminution du potentiel de fonctionnement. La modification des propriétés intrinsèques du matériau peut réduire ce phénomène.

### Mots clés

Batterie au lithium, oxyde lamellaire surlithié, structure cristalline et électronique, DRX, MEHR, XAS, EELS, DFT

### Abstract

Li-rich lamellar oxides  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  have higher specific capacity than stoichiometric lamellar compounds. These materials are described as a nano-composite  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ . During the first charge, the material has an activation step at high potential with an electrochemical "plateau". However, the cycling performance are not satisfying with for instance a capacity loss and a voltage decay.

The electrochemical "plateau" was identified as the activation of the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . The material keeps a lamellar structure as observed by XRD. Manganese and oxygen are involved in the redox process during this step and also during the discharge, as demonstrated by XAS and EELS. Moreover, two DFT models, one corresponding to the migration of manganese in the transition metals layer (2D) and the other one in the lithium layer (3D), were used to validate observations done by HRTEM and XAS. The decrease of performance is linked to these manganese migrations, more important with cycling, especially in the lithium layer.

Even if the use of a higher temperature has a positive impact on the first cycle, performance in cycling are less interesting. A material with a microstructure well organized and a coating get better performance in cycling but do not prevent from the voltage decay. Modification of the material intrinsic properties can reduce this phenomenon.

### Key Words

Lithium battery, Li-rich lamellar oxide, atomic and electronic structure, XRD, HRTEM, XAS, EELS, DFT