



## Stage de Master 2

Sujet	<b>Impact du coating d'un matériau de cathode de type oxyde lamellaire riche en nickel (NMC) sur la production de gaz dans les batteries Li-ion</b>
Date	début Février – fin Juillet 2024
Laboratoire	Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS)
Adresse	15 rue Baudelocque, 80039 Amiens Cedex, France
Superviseurs	Laruelle Stéphane, Grugeon Sylvie, Salomez Baptiste
E-mail	<a href="mailto:stephane.laruelle@u-picardie.fr">stephane.laruelle@u-picardie.fr</a> <a href="mailto:sylvie.grugeon@u-picardie.fr">sylvie.grugeon@u-picardie.fr</a> <a href="mailto:baptiste.salomez@u-picardie.fr">baptiste.salomez@u-picardie.fr</a>

### Description du stage

L'une des voies envisagées pour améliorer l'autonomie des véhicules électriques, est d'augmenter la densité d'énergie des batteries, notamment, en enrichissant le matériau actif de la cathode, l'oxyde lamellaire de type NMC ( $LiNi_xMn_yCo_zO_2$  avec  $x + y + z = 1$ ) [1], de nickel. Cependant, la stabilité structurale du matériau s'en trouve réduite [2], [3] ce qui occasionne une génération de gaz plus importante liée à la libération d'oxygène singulet ( $^1O_2$ ) [4], [5]. Ce phénomène semble se produire majoritairement à la surface des particules [6], [7]. Ainsi, une des solutions pour contrecarrer ce phénomène est de stabiliser la surface par l'intermédiaire d'un revêtement (coating). S'il existe de très nombreuses études consacrées au coating de ces matériaux [8]–[11], peu ont étudié leur impact sur la génération de gaz.

Le but de ce stage est de préparer par voie aqueuse un coating de  $Li_3PO_4$  [12] et de  $Li_3BO_3$  [13], [14] à la surface du matériau NMC811 polycristallin. Après fabrication des électrodes à base de ce matériau coaté, leurs performances électrochimiques seront testées en batterie complète et une analyse des gaz produits lors du cyclage sera effectuée afin de déterminer l'efficacité des différents coatings.

**Techniques utilisées :** Diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et en transmission. Appareils d'enduction et de calandrage de l'unité de prototypage pour la fabrication d'électrodes, mesures électrochimiques (galvanostat), chromatographie en phase gazeuse.

**Profil recherché & Documents à fournir :** Master 2 ou 3<sup>ème</sup> année du cycle ingénieur avec, de préférence, une spécialisation en chimie des matériaux. La personne candidatant devra être autonome, curieuse, proactive et force de propositions. CV et lettre de motivations.



## Sources

- [1] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, et Y.-K. Sun, « Comparison of the structural and electrochemical properties of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  ( $x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.85$ ) cathode material for lithium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 233, p. 121-130, juill. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.063.
- [2] A. Manthiram, « A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry », *Nat. Commun.*, vol. 11, n° 1, Art. n° 1, mars 2020, doi: 10.1038/s41467-020-15355-0.
- [3] M. Dixit, B. Markovsky, F. Schipper, D. Aurbach, et D. T. Major, « Origin of Structural Degradation During Cycling and Low Thermal Stability of Ni-Rich Layered Transition Metal-Based Electrode Materials », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 41, Art. n° 41, oct. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b06122.
- [4] S. Oswald et H. A. Gasteiger, « The Structural Stability Limit of Layered Lithium Transition Metal Oxides Due to Oxygen Release at High State of Charge and Its Dependence on the Nickel Content », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 170, n° 3, p. 030506, avr. 2023, doi: 10.1149/1945-7111/acbf80.
- [5] D. Streich, C. Erk, A. Guéguen, P. Müller, F.-F. Chesneau, et E. J. Berg, « Operando Monitoring of Early Ni-mediated Surface Reconstruction in Layered Lithiated Ni–Co–Mn Oxides », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 25, Art. n° 25, juin 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b02303.
- [6] H. Zhang, B. M. May, F. Omenya, M. S. Whittingham, J. Cabana, et G. Zhou, « Layered Oxide Cathodes for Li-Ion Batteries: Oxygen Loss and Vacancy Evolution », *Chem. Mater.*, vol. 31, n° 18, Art. n° 18, sept. 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b03245.
- [7] H. Zhang, H. Liu, L. F. J. Piper, M. S. Whittingham, et G. Zhou, « Oxygen Loss in Layered Oxide Cathodes for Li-Ion Batteries: Mechanisms, Effects, and Mitigation », *Chem. Rev.*, vol. 122, n° 6, p. 5641-5681, mars 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00327.
- [8] B. Zhu *et al.*, « The relationship between failure mechanism of nickel-rich layered oxide for lithium batteries and the research progress of coping strategies: a review », *Ionics*, vol. 27, n° 7, Art. n° 7, juill. 2021, doi: 10.1007/s11581-021-04019-8.
- [9] X. Ren *et al.*, « Modification of  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.1\text{Mn}_0.1\text{O}_2$  cathode materials from the perspective of chemical stabilization and kinetic hindrance », *J. Power Sources*, vol. 499, p. 229756, juill. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229756.
- [10] H. H. Sun *et al.*, « Beyond Doping and Coating: Prospective Strategies for Stable High-Capacity Layered Ni-Rich Cathodes », *ACS Energy Lett.*, vol. 5, n° 4, Art. n° 4, avr. 2020, doi: 10.1021/acsenerylett.0c00191.
- [11] J. U. Choi, N. Voronina, Y.-K. Sun, et S.-T. Myung, « Recent Progress and Perspective of Advanced High-Energy Co-Less Ni-Rich Cathodes for Li-Ion Batteries: Yesterday, Today, and Tomorrow », *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, n° 42, Art. n° 42, 2020, doi: 10.1002/aenm.202002027.
- [12] W. Zhang, L. Liang, F. Zhao, Y. Liu, L. Hou, et C. Yuan, « Ni-rich  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.1\text{Mn}_0.1\text{O}_2$  coated with Li-ion conductive  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  as competitive cathodes for high-energy-density lithium ion batteries », *Electrochimica Acta*, vol. 340, p. 135871, avr. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.135871.
- [13] J. Chen *et al.*, « A low-temperature coating method with  $\text{H}_3\text{BO}_3$  for enhanced electrochemical performance of Ni-rich  $\text{LiNi}_0.82\text{Co}_0.12\text{Mn}_0.06\text{O}_2$  cathode », *Electrochimica Acta*, vol. 422, p. 140564, août 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140564.
- [14] M. Zhang *et al.*, « Surface coating with  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  protection layer to enhance the electrochemical performance and safety properties of Ni-rich  $\text{LiNi}_0.85\text{Co}_0.05\text{Mn}_0.10\text{O}_2$  cathode material », *Powder Technol.*, vol. 394, p. 448-458, déc. 2021, doi: 10.1016/j.powtec.2021.08.083.