



# **Nouveaux matériaux pour les batteries Li-ion et Na-ion**

**La relation Compositions - Structures - Mécanismes électrochimiques**

**Laurence Croguennec**

Matériaux - Cristallographie - Mécanismes - Stockage Electrochimique de l'Energie

Nouveaux matériaux d'électrodes  
(oxydes, phosphates ...)  
pour batteries Li-ion et Na-ion,  
ou pour supercondensateurs

Nouveaux oxydes lamellaires  
 $A_xMO_2$  synthétisés par voie  
électrochimique : vers des  
propriétés remarquables

Matériaux d'électrodes  
en films minces pour  
microbatteries.  
Electrolytes solides  
(massif et couche mince)

De la spectroscopie RMN du solide à la description de la liaison  
chimique, avec l'appui des calculs théoriques de type DFT



Synthétiser des nouveaux matériaux ou des matériaux optimisés.

Etablir la relation Composition - Structure - Propriétés physico-chimiques et électrochimiques.

Comprendre les mécanismes originaux mis en jeu lors des réactions d'insertion / désinsertion.

Proposer des matériaux optimisés pour le stockage électrochimique de l'énergie.

Matériaux - Cristalochimie - Mécanismes - Stockage Electrochimique de l'Energie

Nouveaux matériaux d'électrodes  
(oxydes, phosphates ...)  
pour batteries Li-ion et Na-ion,  
ou pour supercondensateurs

Nouveaux oxydes lamellaires  
 $A_xMO_2$  synthétisés par voie  
électrochimique : vers des  
propriétés remarquables

Matériaux d'électrodes  
en films minces pour  
microbatteries.  
Electrolytes solides  
(massif et couche mince)

De la spectroscopie RMN du solide à la description de la liaison  
chimique, avec l'appui des calculs théoriques de type DFT



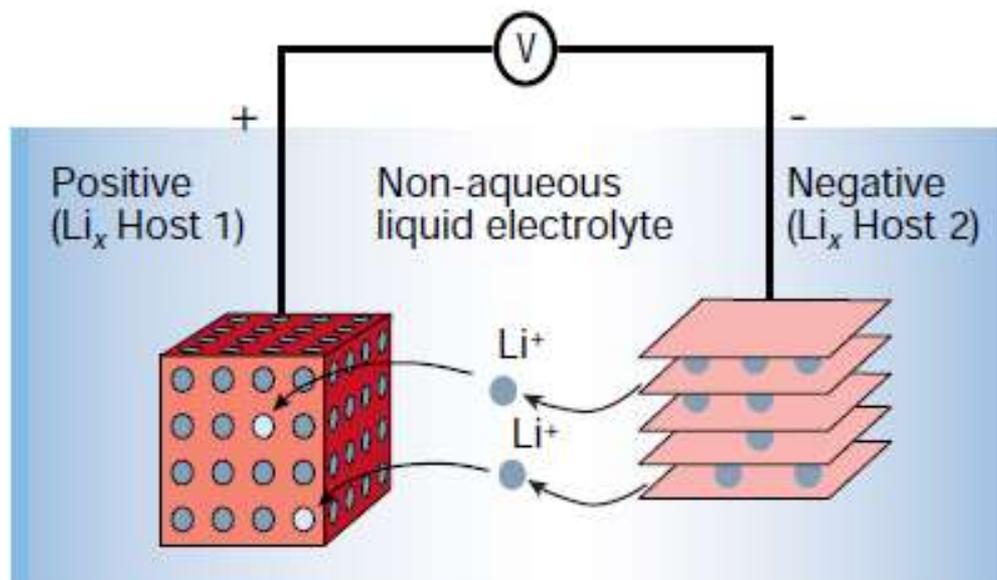
Synthétiser des nouveaux matériaux ou des matériaux optimisés.

Etablir la relation Composition - Structure - Propriétés physico-chimiques et électrochimiques.

Comprendre les mécanismes originaux mis en jeu lors des réactions d'insertion / désinsertion.

Proposer des matériaux optimisés pour le stockage électrochimique de l'énergie.

## Les fondamentaux des batteries Li et Na-ion



Réactions **redox**  
&  
Réactions d'**insertion**  
et de **désinsertion**  
(principalement)

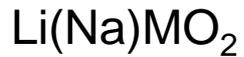
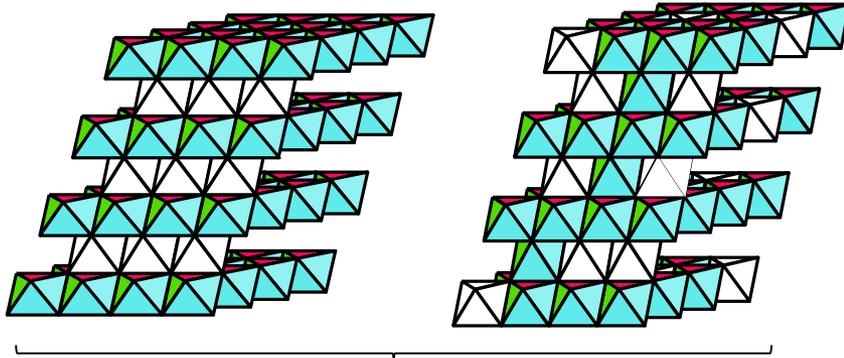
- ➔ Stockage d'énergie électrique en énergie chimique à la charge
- ➔ Energie délivrée à la décharge

La **structure atomique et électronique** des matériaux initiaux et son évolution au cours du cyclage jouent un rôle majeur sur le **potentiel**, la **réversibilité** et la **cinétique** des réactions, la **densité d'énergie**, ...

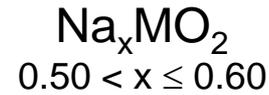
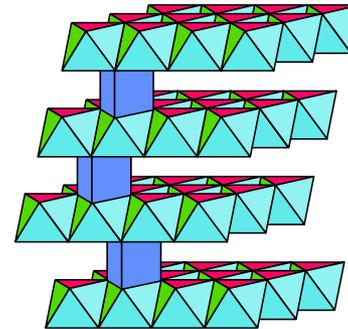
# Une grande variété de compositions, de structures et de propriétés

## Quelques exemples ...

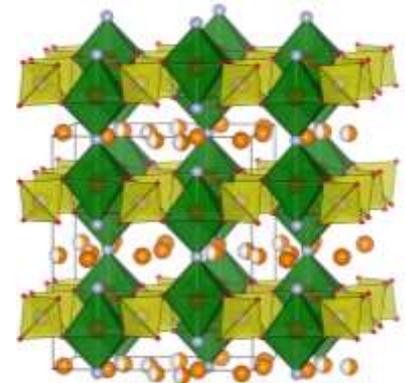
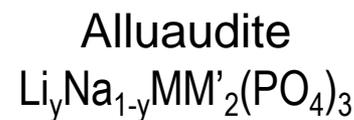
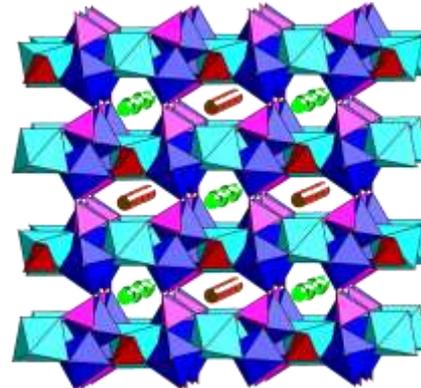
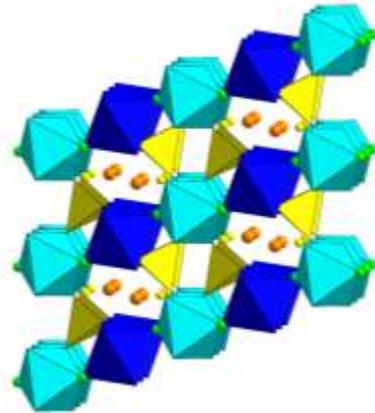
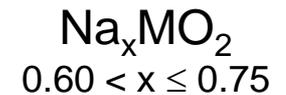
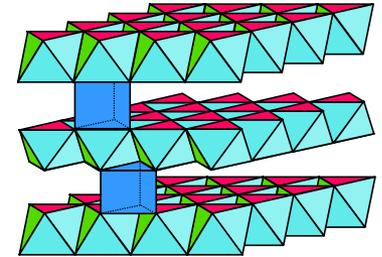
**O3**  
(AB CA BC)



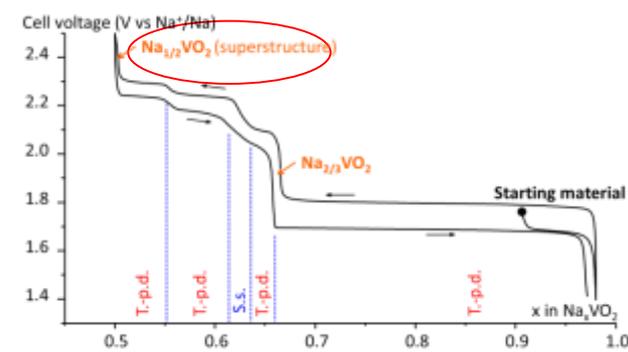
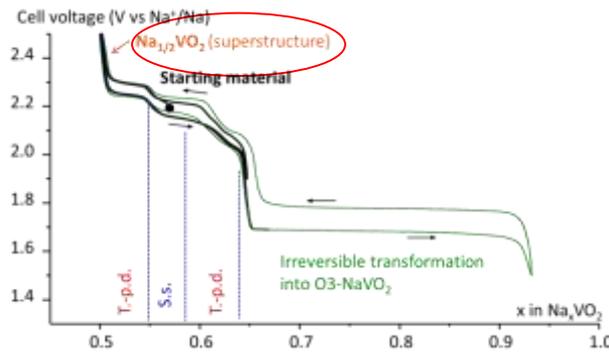
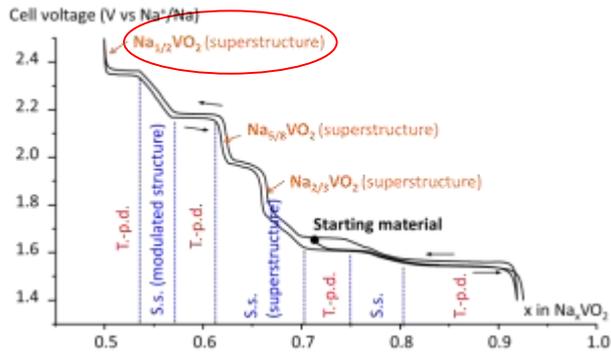
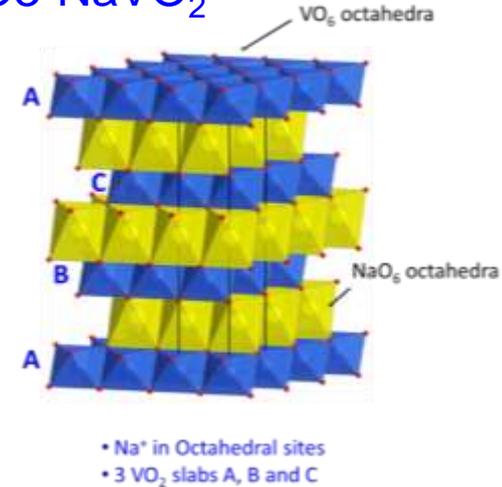
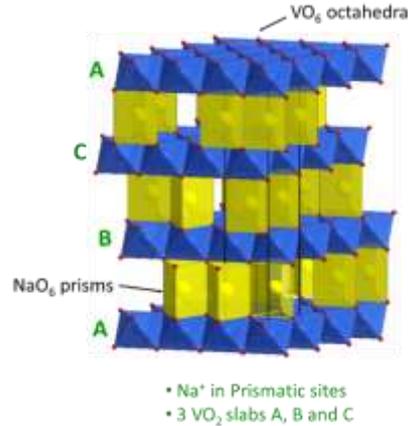
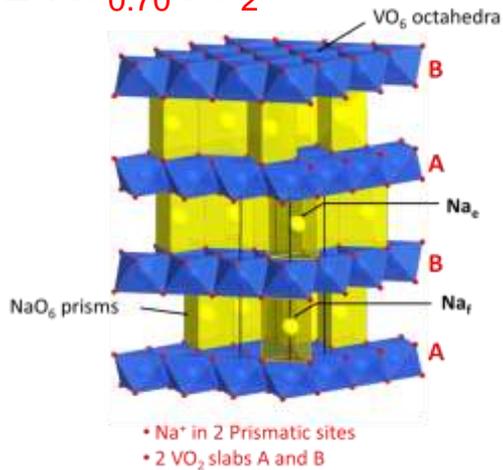
**P3**  
(AB BC CA)



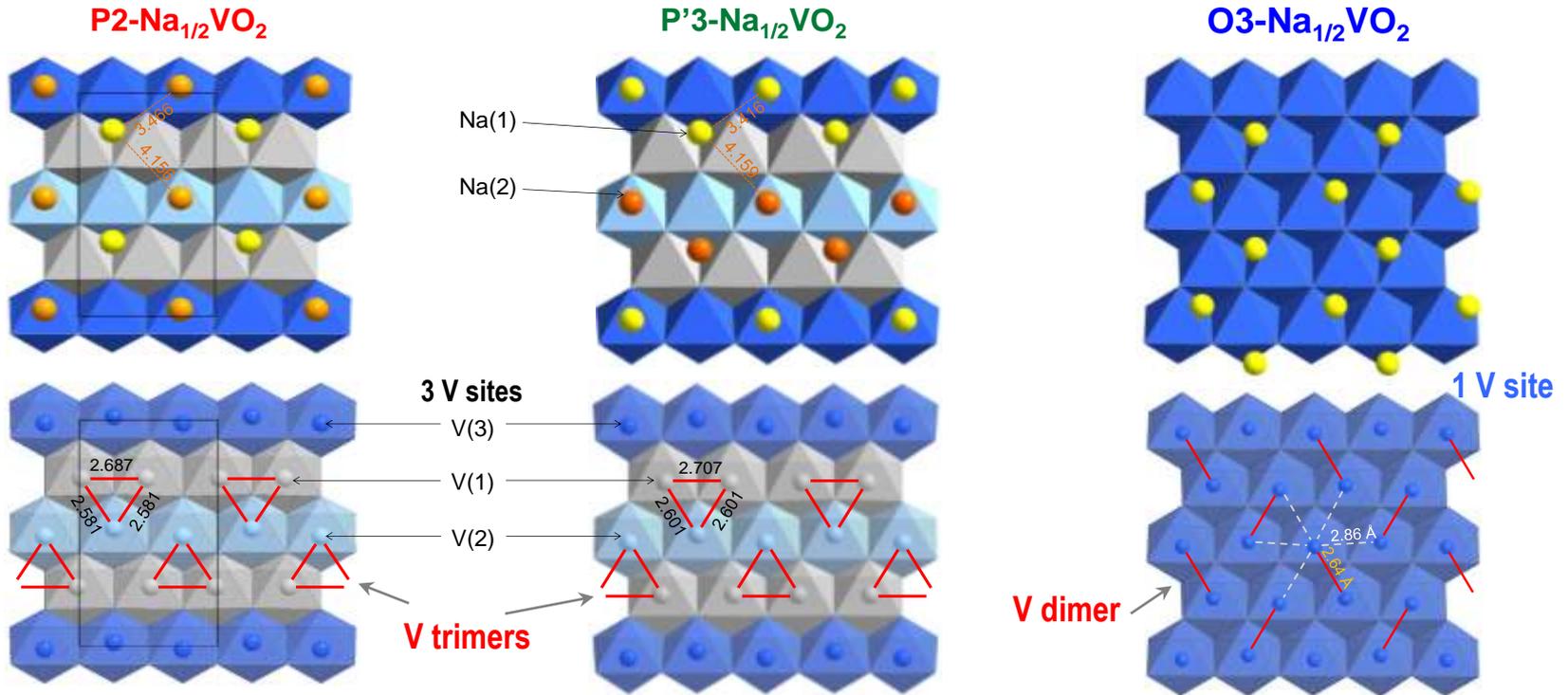
**P2**  
(AB BA)



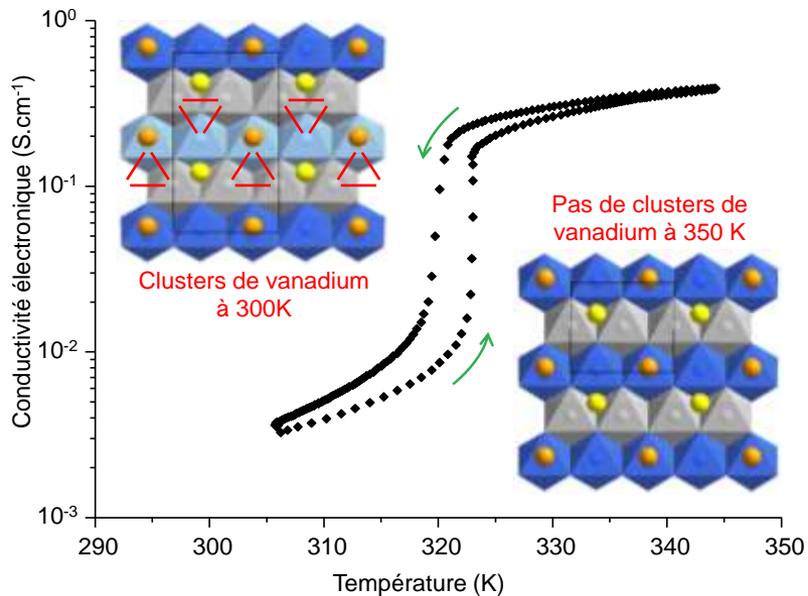
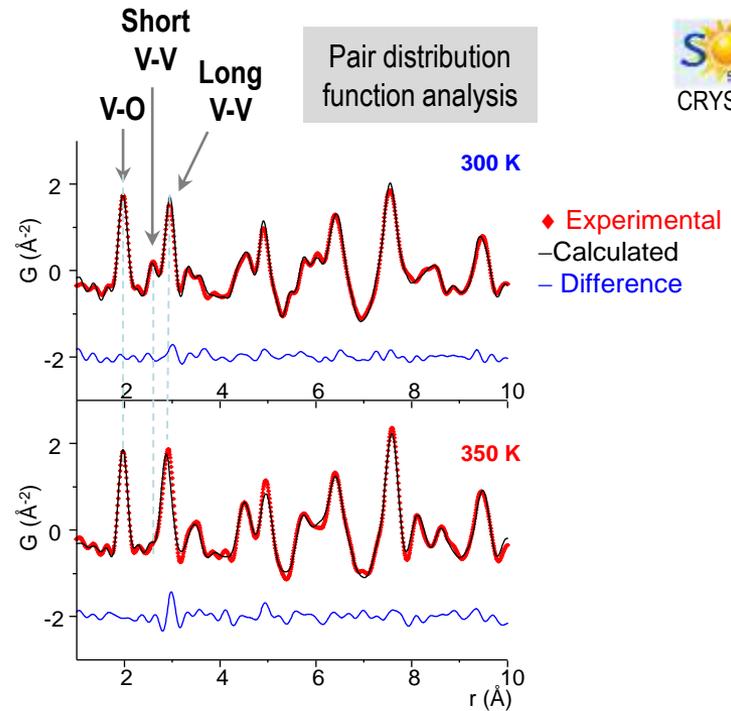
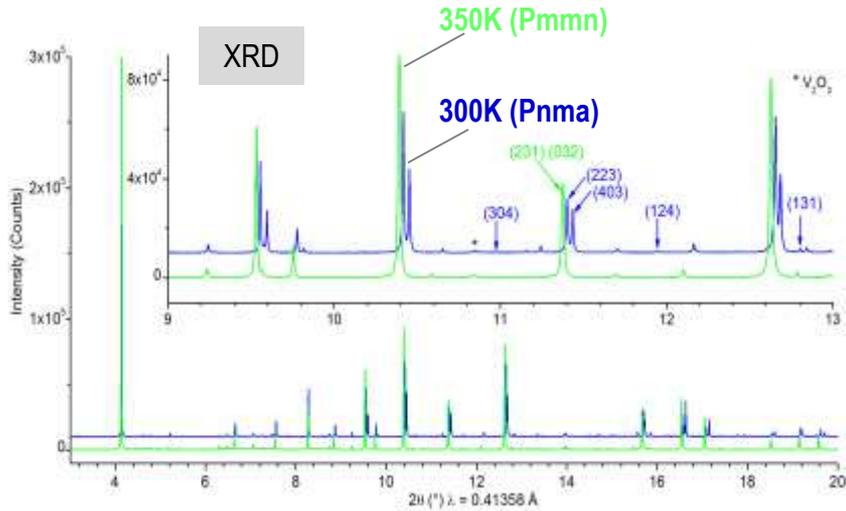
# Un fort impact de la composition et de la structure sur les propriétés



➔ Vers une modulation du potentiel de la batterie, du diagramme de phase ....



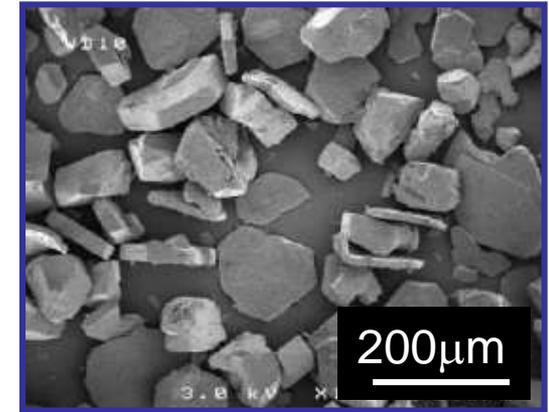
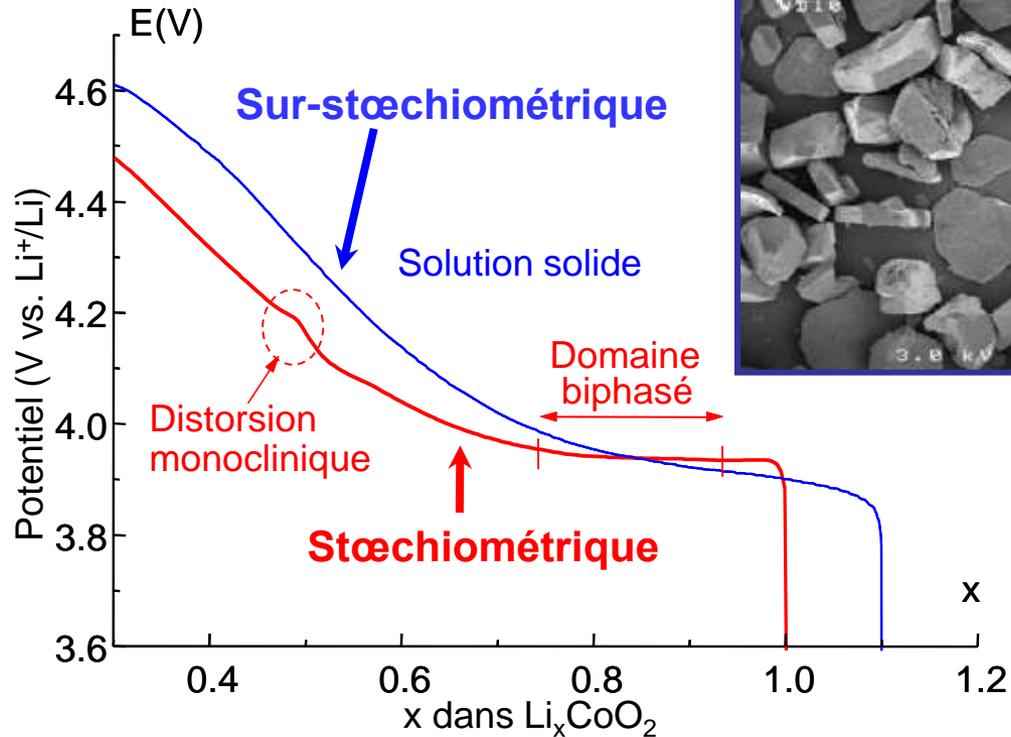
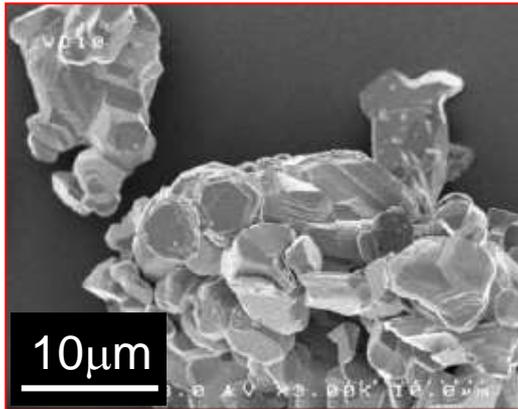
→ La formation de clusters de vanadium et d'ordres  $\text{Na}^+/\square$



→ Un impact sur les propriétés de transport (étudié aussi par <sup>23</sup>Na MAS NMR et calculs DFT)

## LiCoO<sub>2</sub>

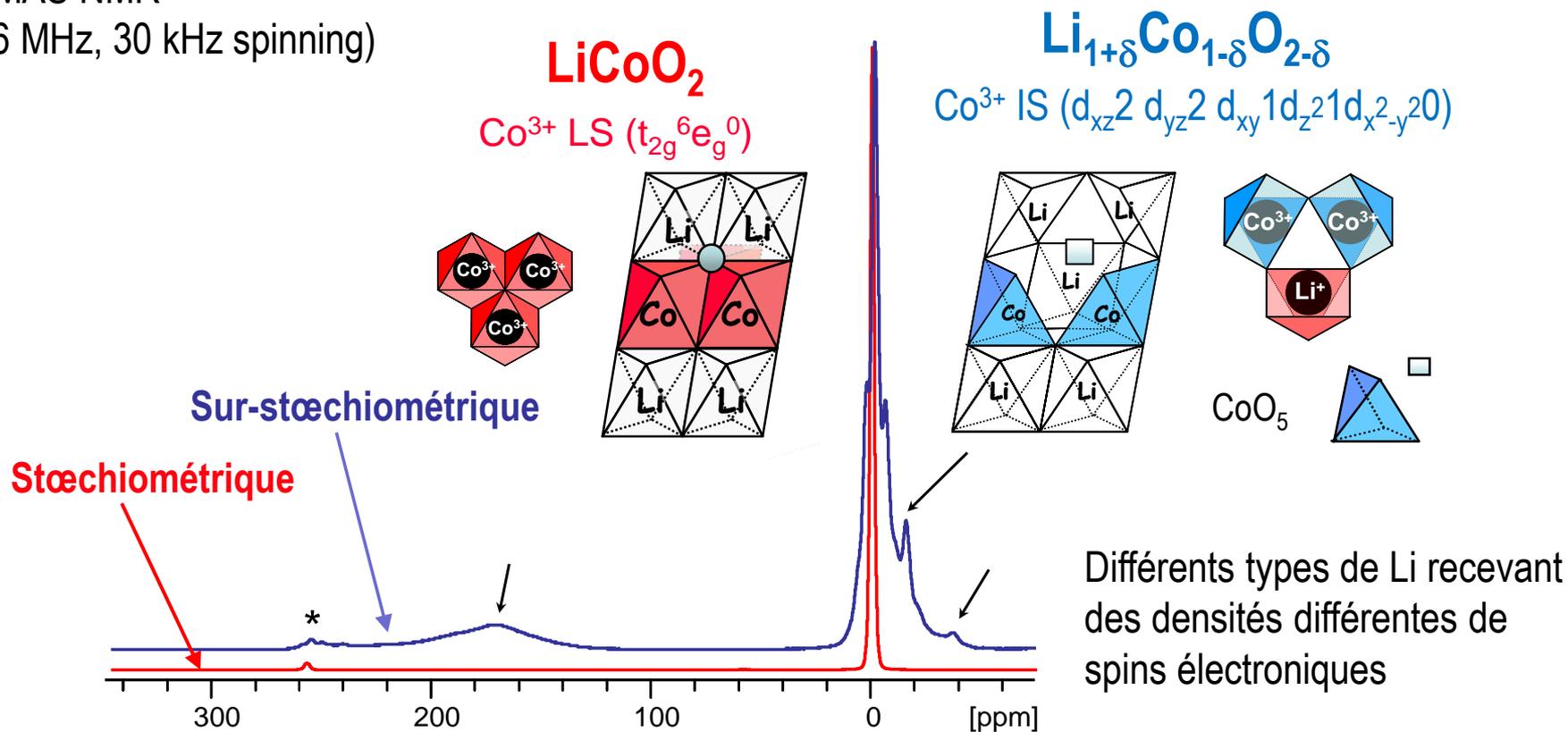
Grande influence des conditions de synthèse (Li/Co et (T,t)) sur morphologie (et stabilité) de LiCoO<sub>2</sub>, mais aussi sur sa stœchiométrie



Levasseur, Ménétrier, Suard, and Delmas - Solid State Ionics (2000)

# De la détection des défauts à leur compréhension ...

$^7\text{Li}$  MAS NMR  
(116 MHz, 30 kHz spinning)



➔ Seule la combinaison des diffractions, spectroscopies, mesures magnétiques ... a permis de comprendre la nature des défauts formés

Levasseur, Ménétrier, Shao-Horn, Gautier, Audemer, Demazeau, Largeteau, and Delmas - Chem. Mater. (2003)  
Ménétrier, Carlier, Blangero, and Delmas - Electrochem. Solid State Lett. (2008)

Calculs DFT

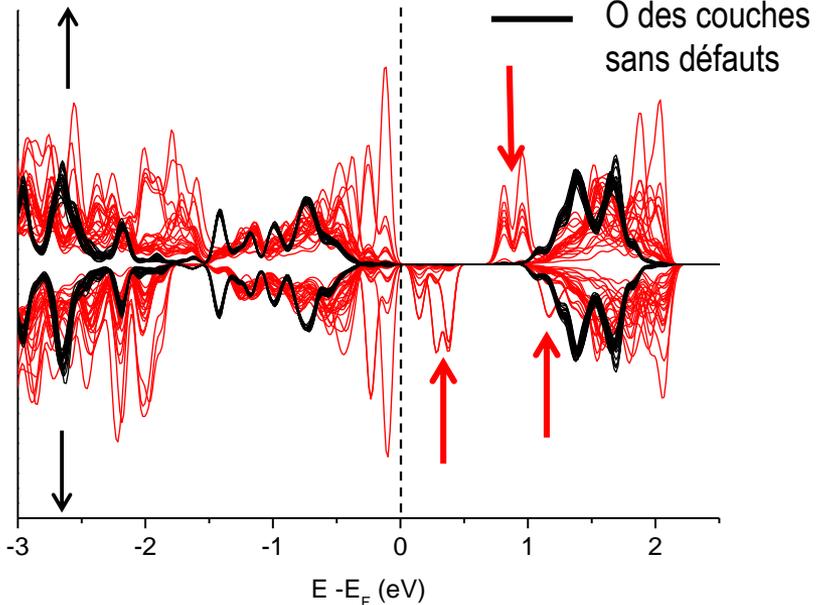
VASP, GGA+U (U = 1.3 eV)

$\text{Li}_{1+\delta}\text{Co}_{1-\delta}\text{O}_{2-\delta}$  avec  $\delta = 1/24$  (~0.04)

$\text{Li}_{25/24}\text{Co}_{23/24}\text{O}_{47/24}$  ( $\text{Li}_{25}\text{Co}_{23}\text{O}_{47}$ )

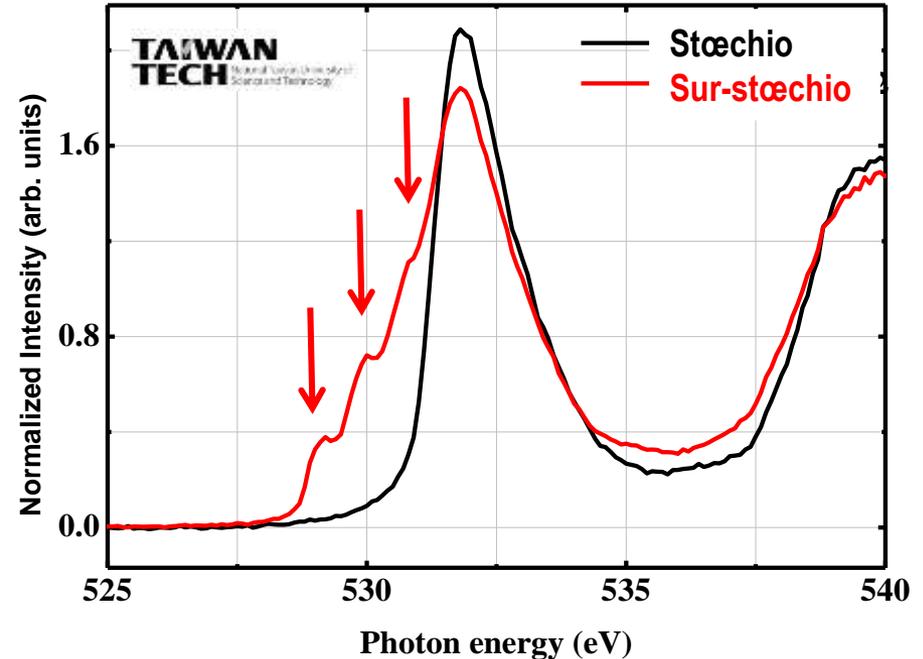
$\text{Co}^{3+}$  IS ( $d_{xy}^2 d_{xz}^2 d_{z^2}^1 d_{yz}^1$ ) confirmé

DOS partielle sur O 2p



Seuil K de O (FY - pre-seuil)

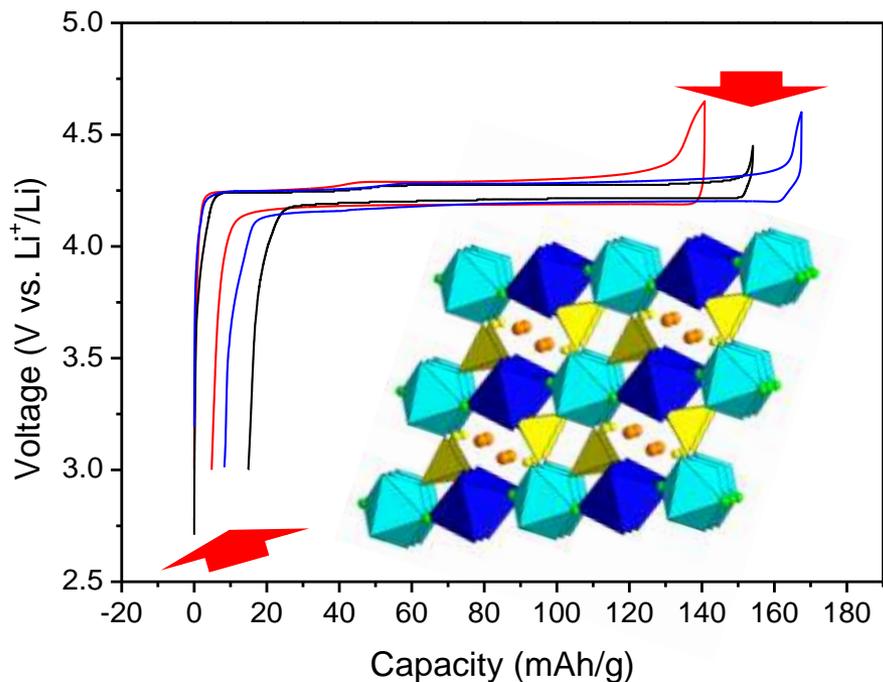
Transitions O 1s → O 2p (niveaux vides)



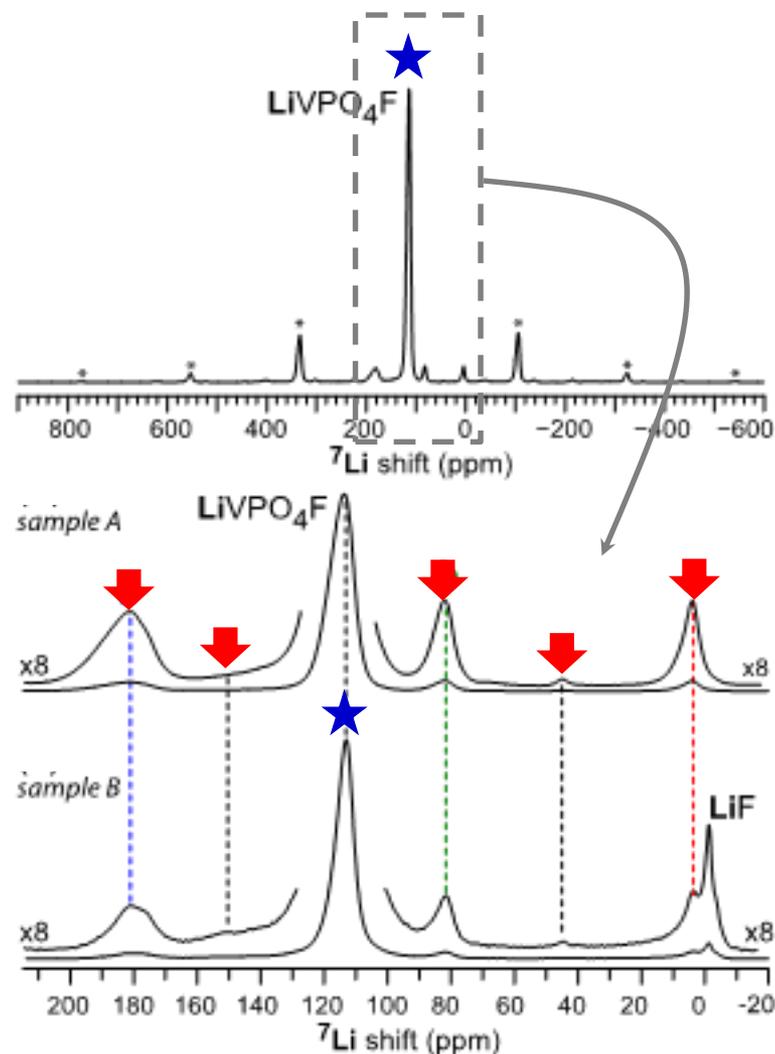
➔ Nature du défaut confortée par calculs DFT et XAS

Carlier, Cheng, Pan, Ménétrier, Delmas, and Hwang - J. Phys. Chem.C (2013)

## $\text{LiVPO}_4\text{F}$



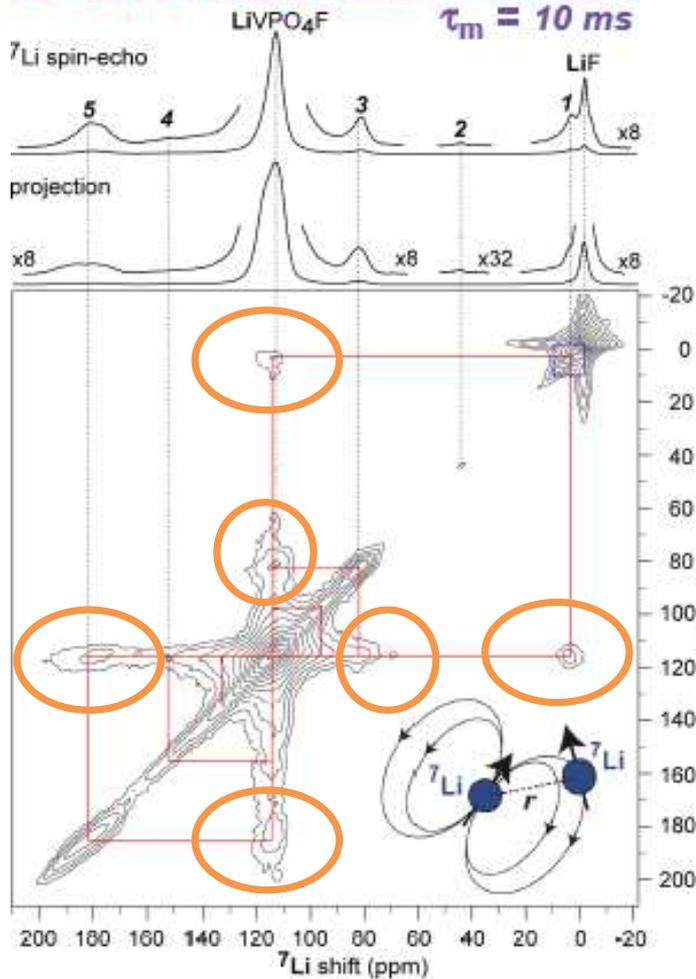
→ Des signatures électrochimiques variables, des défauts détectés par RMN ...



Ateba Mba, Masquelier, Suard, and Croguennec - Chem. Mater. (2012)

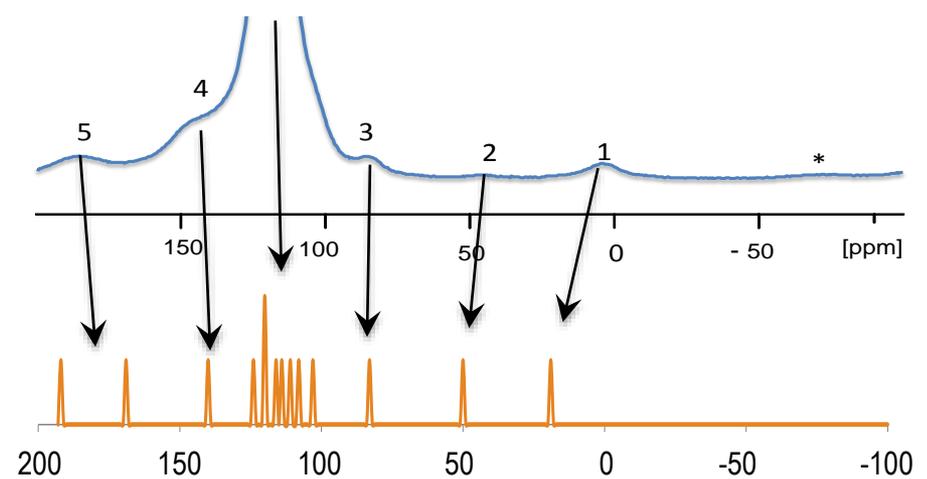
Ateba Mba, Croguennec, Basir, Barker, and Masquelier - J. Electrochem. Soc. (2012)

## 2D ${}^7\text{Li}\{{}^7\text{Li}\}$ EXSY NMR + fp-RFDR



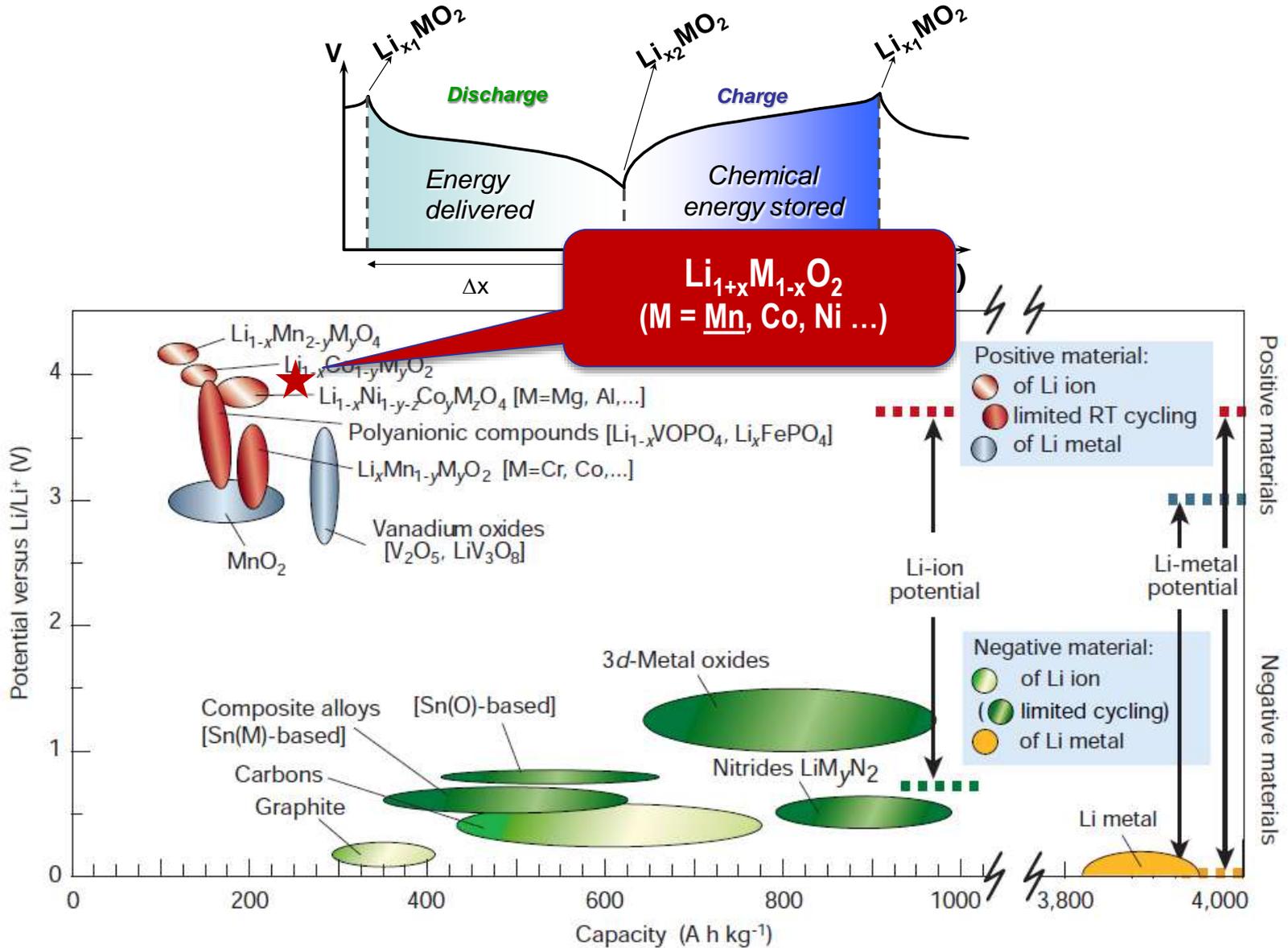
## Quel défaut ?

LiVPO<sub>4</sub>F et LiVPO<sub>4</sub>O sont homeotypes

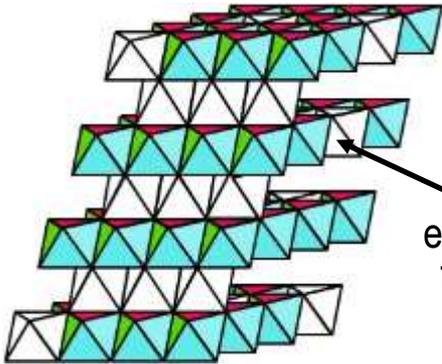


➔ Signaux calculés par DFT pour tous les Li de la super-maille du modèle de défaut

# Le défi des oxydes lamellaires riches en Li et en Mn



Adapté de Tarascon and Armand - Nature, 2001



Matériau riche in  $\text{Mn}^{4+}$

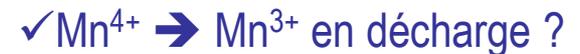
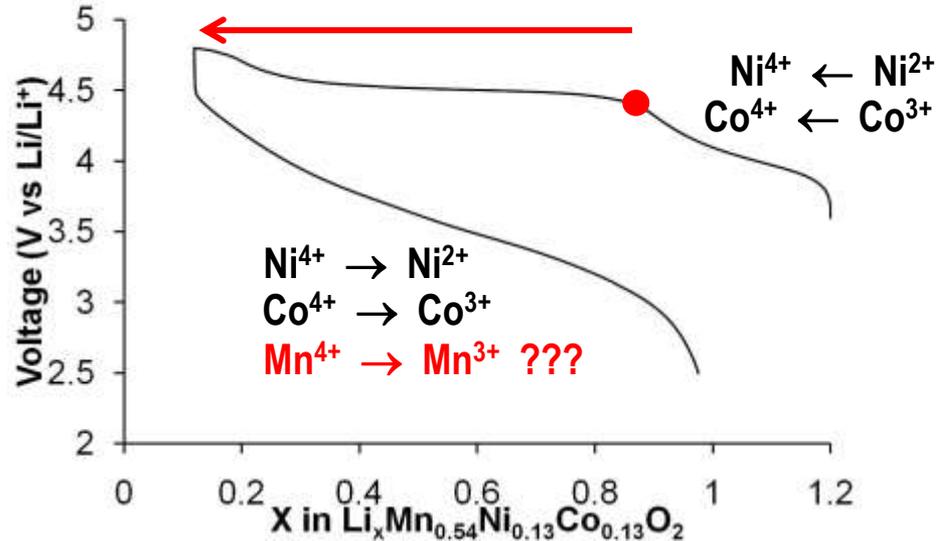
Ions  $\text{Li}^+$  en excès dans les feuillets  $\text{MO}_2$

Plus d'un ion  $\text{Li}^+$  échangé par metal !!!

Une large augmentation (+25%) de la capacité réversible et de l'énergie délivrée

Perte d'oxygène ???

Lu, MacNeil, Dahn - Electrochem. Solid-State Lett. (2001)



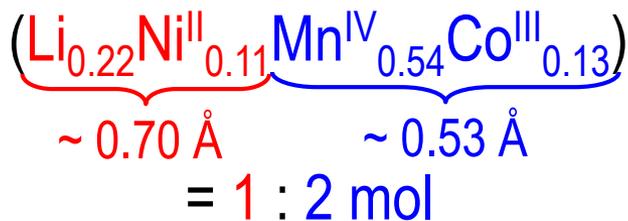
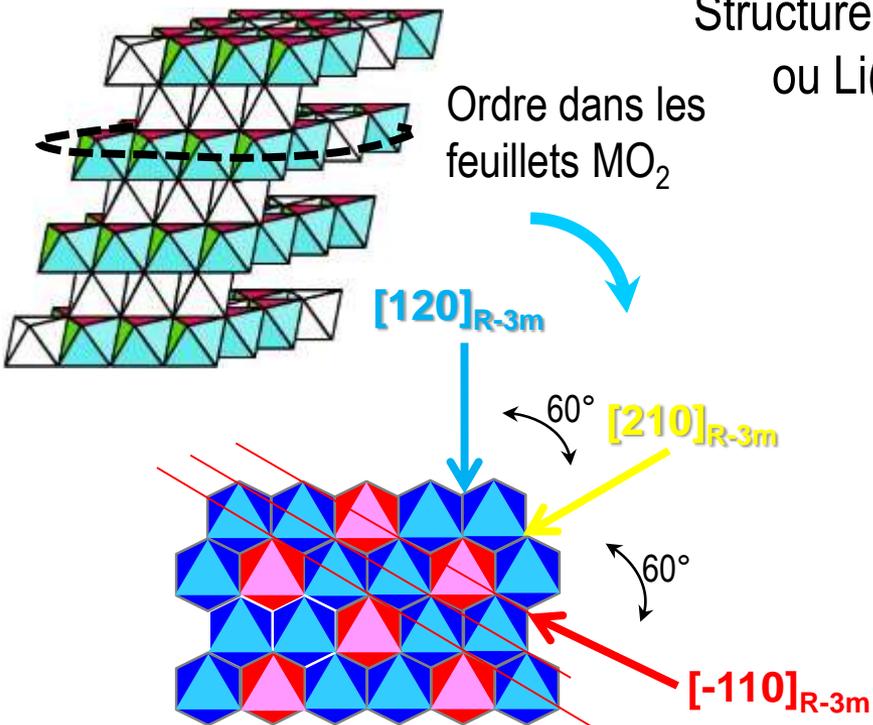
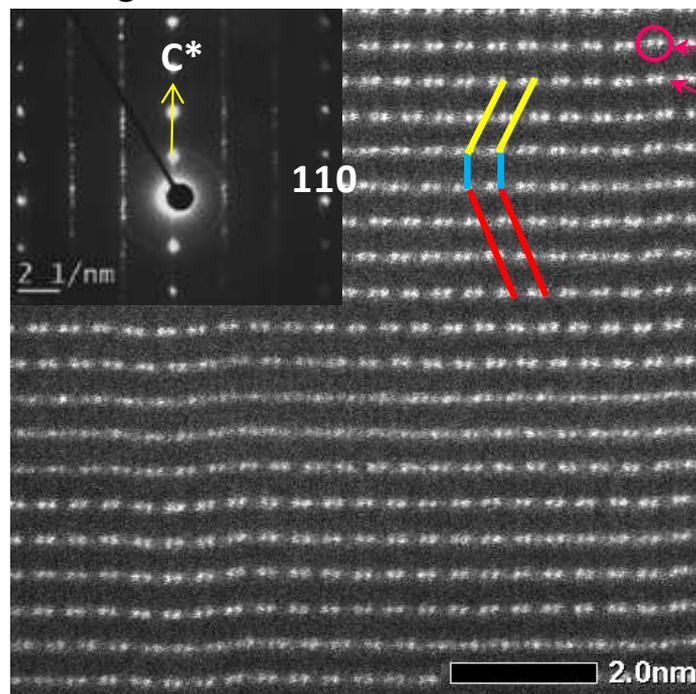
Structure de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$   
ou  $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$

Ordre dans les  
feuillets  $\text{MO}_2$



HAADF -STEM

Along the c axis



Koga, Croguennec, Mannesiez, Ménétrier, Weill, Bourgeois, Duttine, Suard, and Delmas - J. Phys. Chem. C (2012)

Genevois, Koga, Croguennec, Ménétrier, Delmas, and Weill - J. Phys. Chem. C (2015)

# Le défi des oxydes lamellaires riches en Li et en Mn

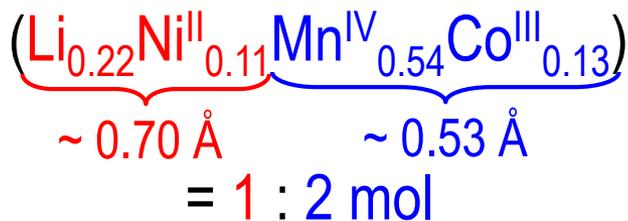
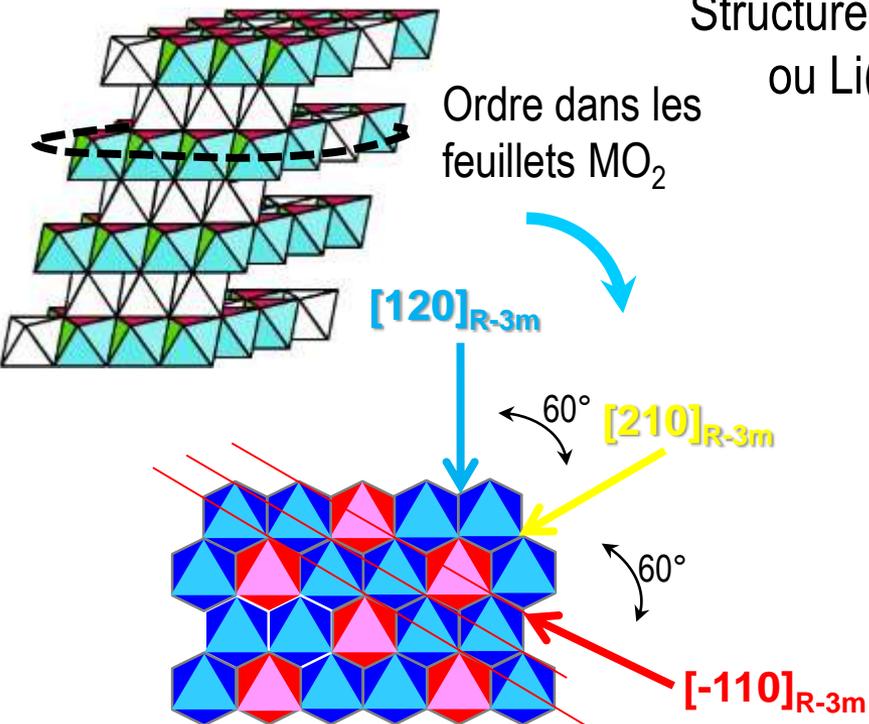
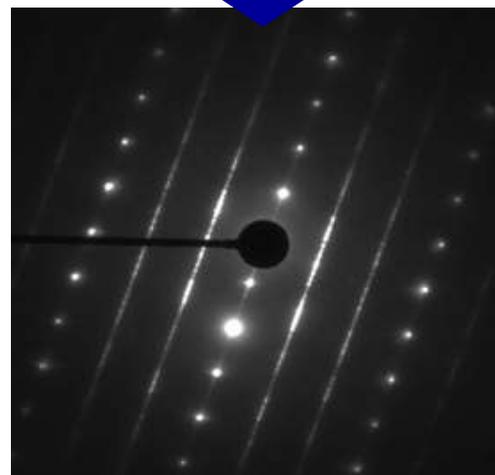
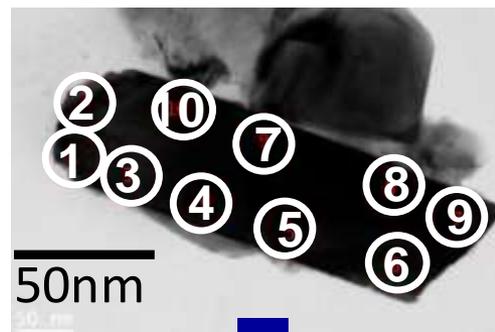
Structure de type  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$   
ou  $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$

Ordre dans les  
feuilletts  $\text{MO}_2$

## Nanodiffraction électronique

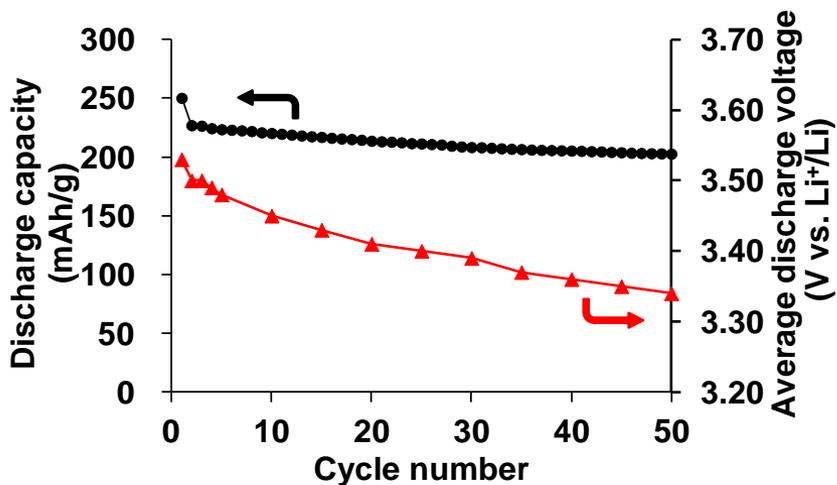
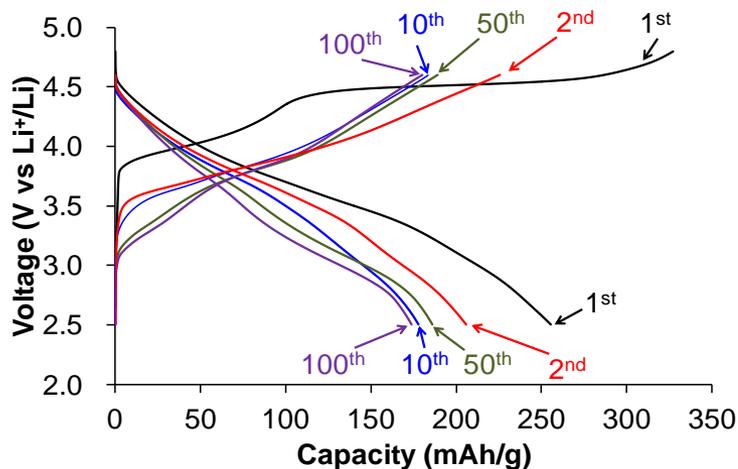


→ Homogénéité des  
cristallites  
(une seule phase)

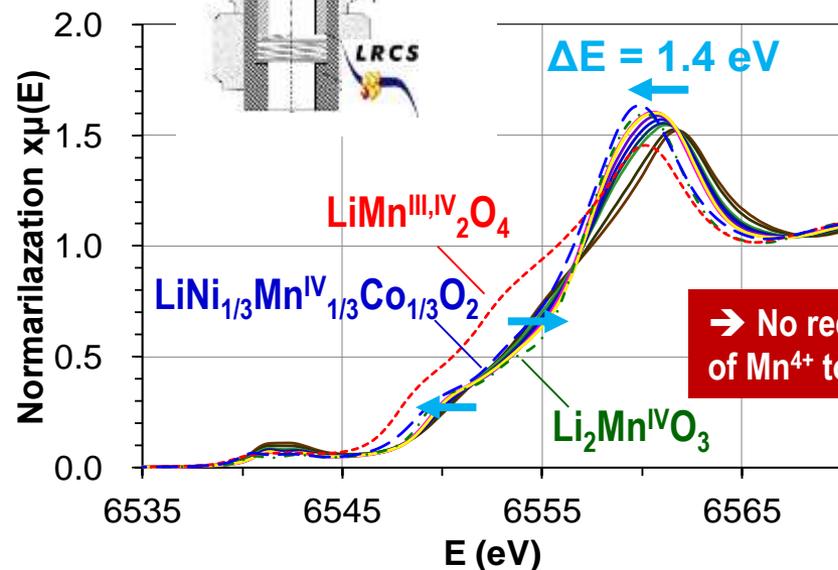
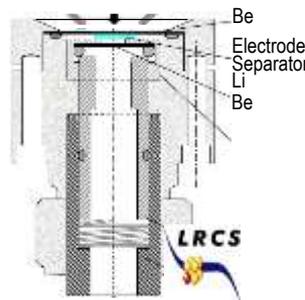


Koga, Croguennec, Mannesiez, Ménétrier, Weill, Bourgeois, Duttine, Suard, and Delmas - J. Phys. Chem. C (2012)

Genevois, Koga, Croguennec, Ménétrier, Delmas, and Weill - J. Phys. Chem. C (2015)



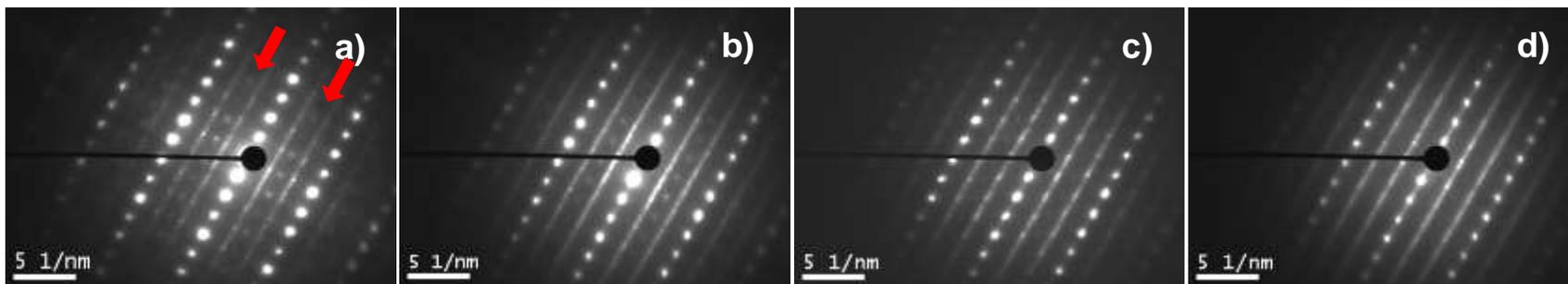
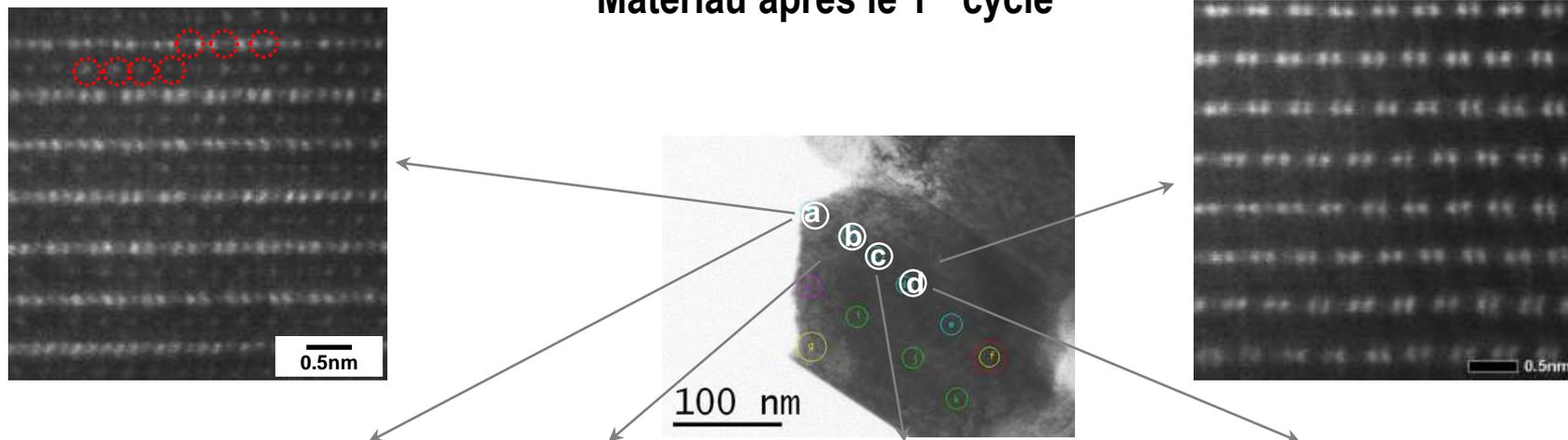
Koga, Croguennec, Ménétrier, Mannesiez, Weill, and Delmas  
*J. Power Sources* (2013)



Le redox ne s'explique pas par une participation du Mn (XAS, Magnétisme, ...)

Koga, Croguennec, Ménétrier, Mannesiez, Weill, Delmas, and Belin  
*J. Phys. Chem. C* (2014)

## Matériau après le 1<sup>er</sup> cycle



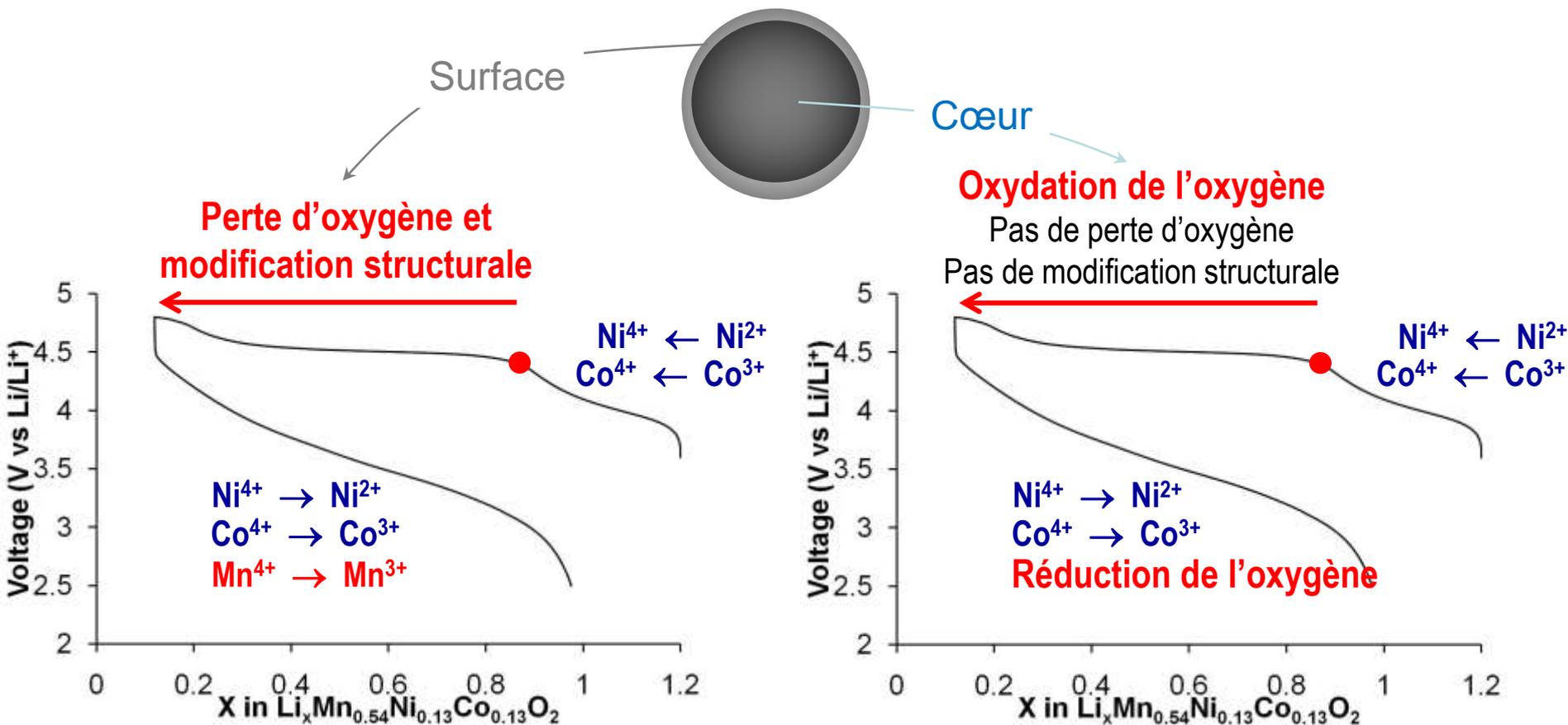
**Surface** → **Coeur**

Défauts

Pas de défauts

Modification structurale

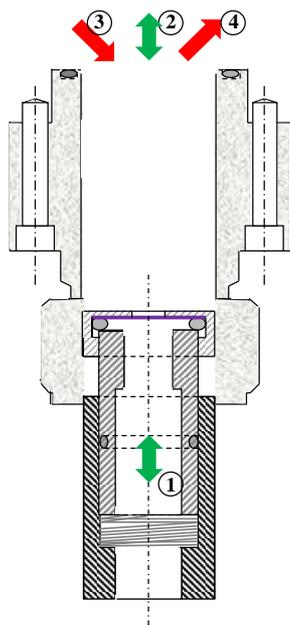
Pas de modification structurale



- Les anions oxygène **participent réversiblement au processus redox**
- **La compréhension de ce mécanisme original** conduit au développement de nouveaux matériaux dans le domaine du Li-ion



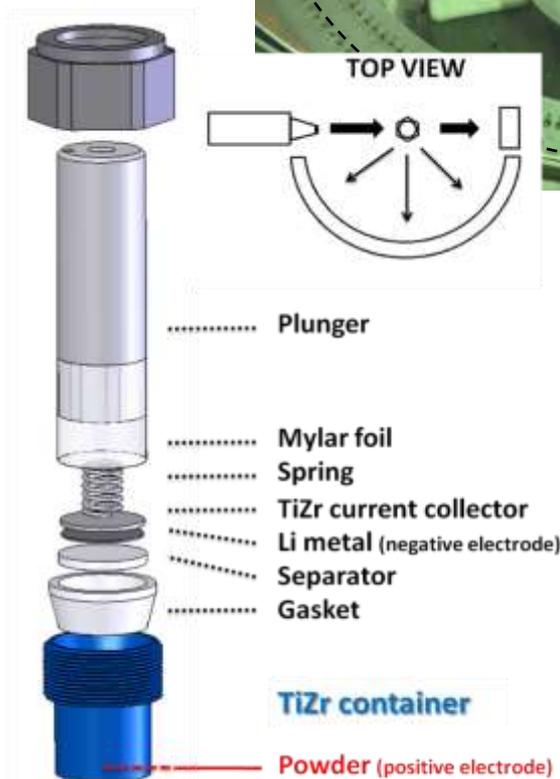
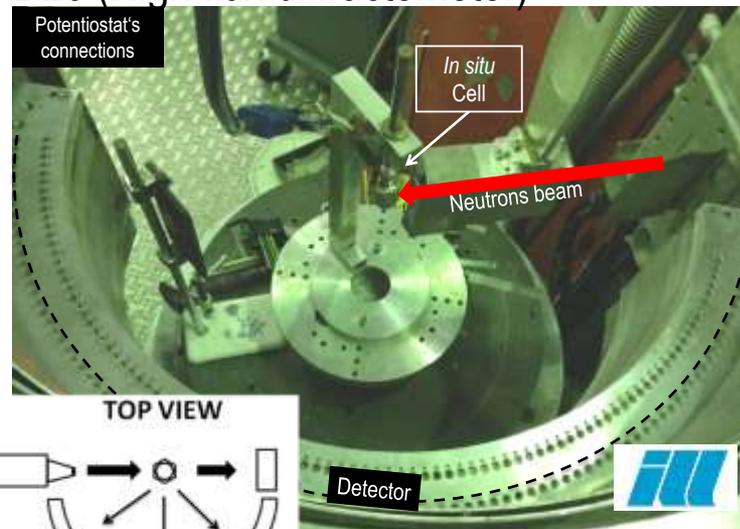
**WE** : Material under study  
**—** Liquid electrolyte  
**CE** : Li or Na metal



Leriche, Hamelet, Shu, Morcrette, Masquelier, Ouvrard, Zerrouki, Soudan, Belin, Elkaim, and Baudalet  
 J. Electrochem. Soc. (2010)

**Transmission (2 Be windows)**  
**Réflexion (1 Be window)**

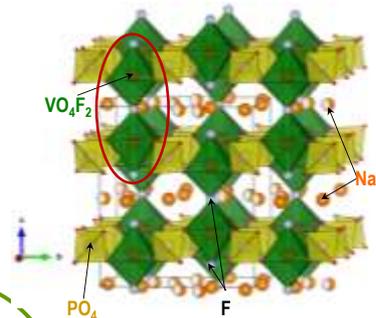
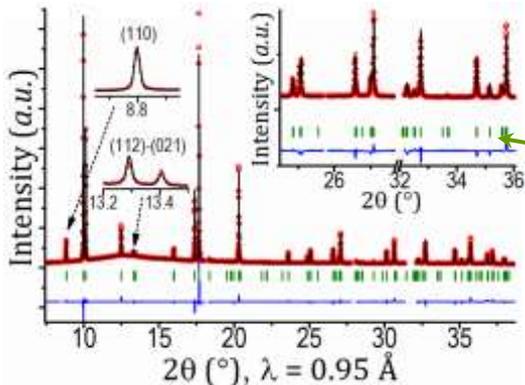
## D20 (High flux diffractometer)



Développement d'une cellule électrochimique en TiZr pour mener des analyses structurales *in-situ* ou *operando* en diffraction des neutrons

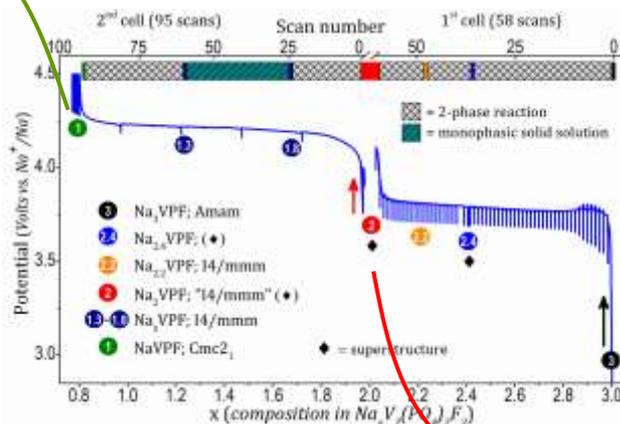
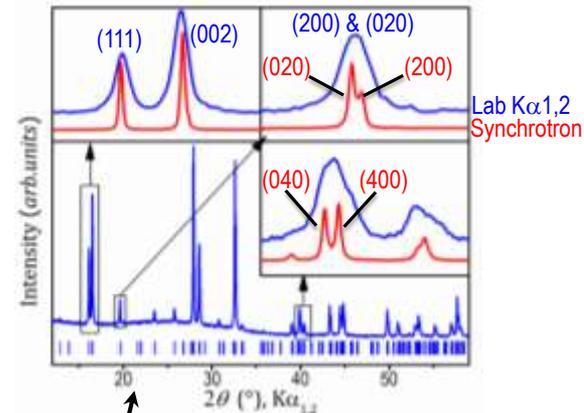
Bianchini, Leriche, Laborier, Gendrin, Suard, Croguennec, and Masquelier  
 J. Electrochem. Soc. (2013)

## NaV<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> (Cmc2<sub>1</sub>)

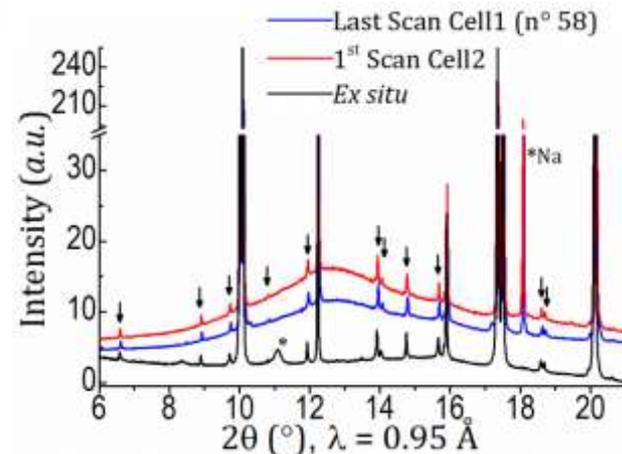


MSPD Beamline  
5-mins scans

## Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> (Amam)



## Na<sub>2</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> (I4/mmm)

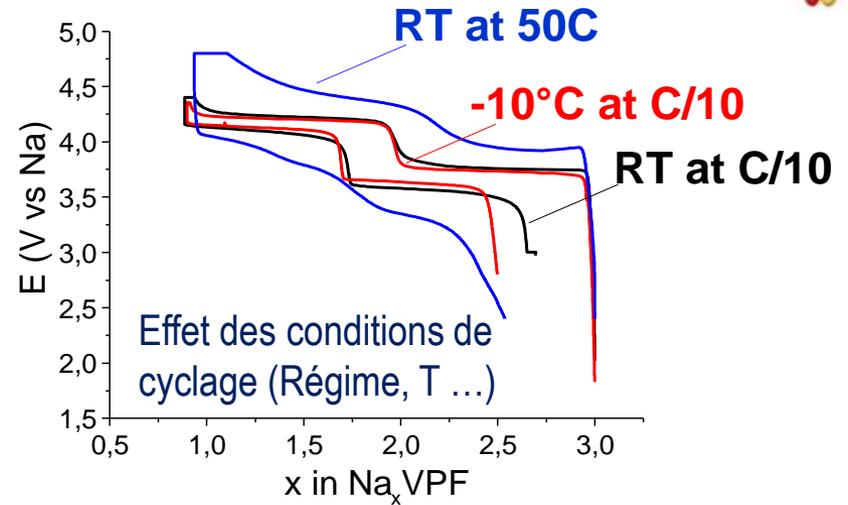


- Excellente résolution
- Détermination structurale à partir de données in-situ ou operando
- ➔ Etablissement de diagrammes de phase (réversibilité, cinétique ...)

Bianchini, Brisset, Fauth, Weill, Elkaim, Suard, Masquelier, and Croguennec - Chem. Mater. (2014)

Bianchini, Fauth, Brisset, Weill, Suard, Masquelier, and Croguennec - Chem. Mater. (2015)

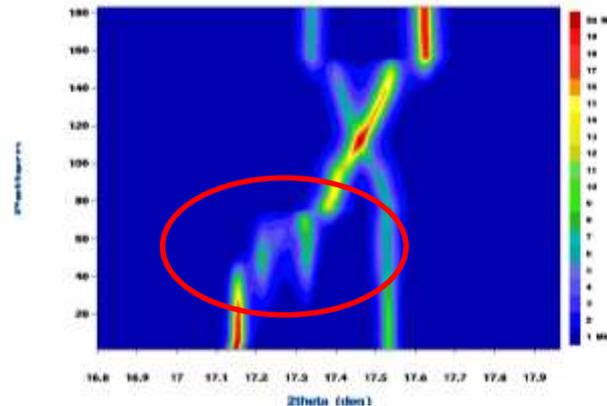
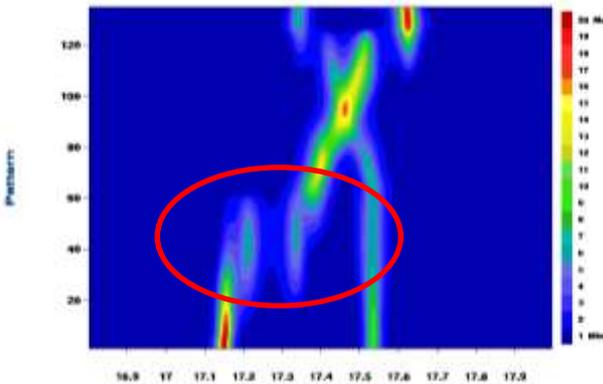
Optimisation de la cellule électrochimique pour des cyclages en T [-20°C ; +60°C]



C/10, RT, charge

C/10, -10°C, charge

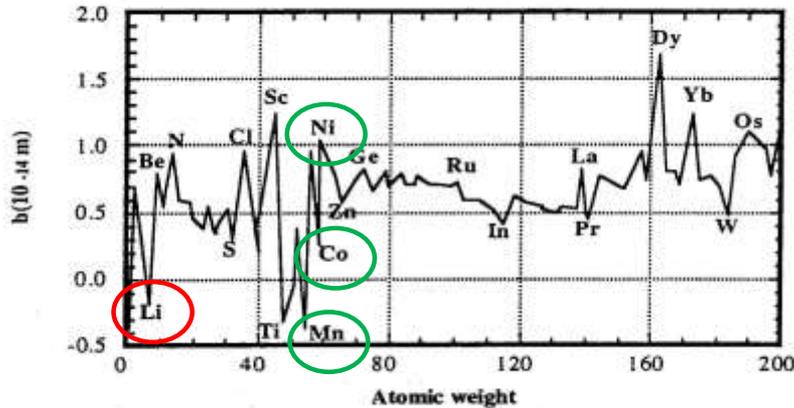
50C, RT, charge



5s per scan !!!

Information clé sur le diagramme de phase observé dans des **conditions hors équilibre** qui sont **les conditions réelles observées dans une batterie en cours de cyclage**

## Les neutrons: un outil essentiel



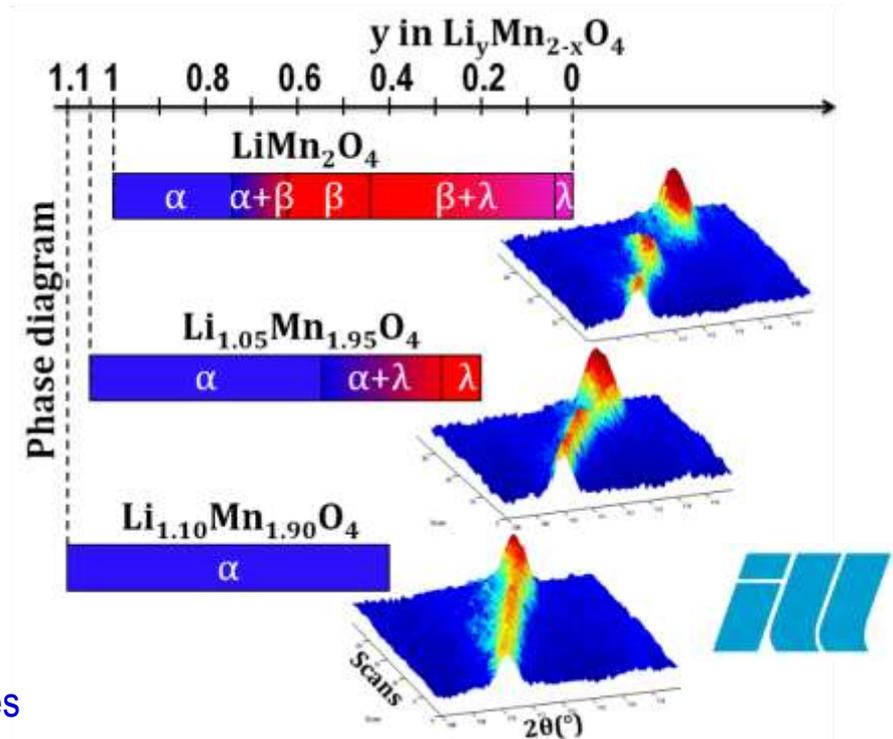
- Sensibilité aux éléments légers
- Contraste entre atomes voisins
- Permet de sonder toute l'électrode

### Analyse structurale

- Paramètres de maille
- Positions atomiques
- Paramètres de déplacement atomiques
- Taux d'occupation**

Optimisation de la cellule électrochimique pour des cyclages en T [25°C ; 250°C] → diffusion, batteries tout solide ...

D20 (High flux diffractometer) - Charge at C/20  
30 mins. per NDP - 200 mg (1mm height)



Bianchini, Suard, Croguennec, and Masquelier  
J. Phys. Chem. C (2014)

## Conclusions

La cristallographie au cœur de la recherche sur les matériaux pour batteries Li-ion et Na-ion :

- ➔ Vers la recherche prospective de nouveaux matériaux
- ➔ Vers la compréhension de mécanismes originaux
- ➔ Vers l'optimisation des matériaux existants

**Le rôle clé des défauts** : Complexité de leur contrôle, caractérisation et compréhension

- Poursuite du développement des spectroscopies (RMN, RPE ...) avec un couplage expériences / calculs théoriques

**A l'équilibre vs. hors équilibre** : Complexité des diagrammes de phase (solution solide vs. réaction biphasée, ordre vs. désordre, nucléation vs. croissance, défauts, contraintes ...) en lien avec les propriétés de transport

- Expériences de diffractions et de spectroscopies in-situ ou operando essentielles pour suivre les évolutions des structures atomiques et électroniques
- Expériences in-situ : informations sur un même échantillon, sans aucune préparation complémentaire
- Expériences operando : informations sur l'impact de la cinétique de réaction (résolution, acquisition rapide ...)
- Nécessité de développer des expériences en T

**La réactivité des matériaux** : Complexité de caractériser des évolutions de structures et de compositions avec une excellente résolution spatiale (surface vs. cœur ...)

- Expériences de microscopies haute résolution (HAADF-STEM, EELS ...)
- Nécessité de progresser dans la préparation des échantillons

## Remerciements

Le groupe « Energie : Matériaux et Batteries »



Dany Carlier, Philippe Dagault, Jacques Darriet, Claude Delmas, Cathy Denage, Sabine Goma, Liliane Guerlou-Demourgues, **Marie Guignard**, Michel Ménérier, Brigitte Pecquenard, Philippe Vinatier, et François Weill



Christian Masquelier, Jean-Noël Chotard



Emmanuelle Suard

**Je vous remercie pour votre attention**