
Réactivité de surface d'oxydes lamellaires LiNixMnyCozO2

Marie Minvielle¹, Nathalie Andreu¹, Germain Vallverdu^{*†1}, and Isabelle Baraille¹

¹Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) – CNRS : UMR5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour [UPPA] – Hélioparc Pau Pyrénées 2 av. P. Angot 64053 PAU CEDEX 9, France

Résumé

Ce travail présente une étude de la réactivité de surface d'oxydes lamellaires LiNixMnyCo1-x-yO2 (NMC) au moyen de calculs DFT+U périodiques réalisés en relation avec une étude expérimentale de la réactivité de ces composés.

Les NMC sont des matériaux d'électrodes prometteurs visant à remplacer LiCoO2, le matériau le plus utilisé dans les accumulateurs Li-ion commerciaux actuels. Avec l'enrobage, la substitution du cobalt par du nickel et du manganèse, donnant lieu aux NMC, est l'une des solutions proposées pour limiter le coût du cobalt et sa toxicité liée à sa dissolution dans l'électrolyte à haut potentiel.

La réactivité de surface des NMC et le rôle de chaque métal est encore mal connue bien qu'elle ait un impact important sur les performances des batteries. Dans cette optique nous avons mis en œuvre une approche couplée expérience-théorie permettant, sur le plan expérimental, d'identifier les sites actifs en associant la spectroscopie XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) et l'adsorption de sondes gazeuses ; et sur le plan théorique, d'identifier les processus structuraux et électroniques mis en jeu tout en séparant l'effet de chaque métal.

Nous avons mis en œuvre des calculs DFT+U pour étudier les surfaces (110) et (104) des matériaux LiMO2 (M = Ni, Co, Mn) isostructuraux de LiCoO2 et des NMC. L'adsorption de la sonde SO2 sur la surface (110) conduit, en accord avec les résultats expérimentaux, à la formation préférentielle de sulfate sur la surface de LiCoO2 et LiNiO2 et de sulfite sur la surface de LiMnO2. L'étude de la densité électronique et des changements structuraux a permis de mettre en évidence deux processus différents : un processus redox associé à la formation de sulfate et un processus acido-basique associé à la formation de sulfite.

Mots-Clés: Oxydes, NMC, réactivité de surface, sondes gazeuses, DFT+U

*Intervenant

†Auteur correspondant: germain.vallverdu@univ-pau.fr